

厚生労働科学研究費補助金
化学物質リスク研究事業

臭素化ダイオキシン類に係る
労働現場のリスク評価研究

平成16年度 総括・分担研究報告書

主任研究者 櫻井治彦

平成17年3月

目 次

I. 総括研究報告

- 臭素化ダイオキシン類に係る労働現場のリスク評価研究 1
櫻井 治彦

II. 分担研究報告

- 第一編 RDF 発電及びプラスチック成形事業場における作業環境
中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度及び塩素化ダイオキ
シン類濃度 11
工藤 光弘

- 第二編 血液中塩素化ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類
の高感度分析法の開発 (III) 89
神山 宣彦

- 第三編 清掃工場労働者における臭素化ジフェニルエーテルの
曝露状況 113
小川 康恭

厚生労働科学研究費補助金化学物質リスク研究事業

平成 16 年度総括研究報告書

臭素化ダイオキシン類に係る労働現場のリスク評価研究

主任研究者 櫻井治彦 中央労働災害防止協会労働衛生調査分析センター所長

研究要旨

1. 固形燃料 (RDF) 発電施設および臭素系難燃剤入り樹脂ペレットを用いたプラスチックの成形を行う事業場における作業環境中臭素化・臭素系ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類

気中粉塵濃度は、RDF 発電で $0.06 \pm 0.05 \text{ mg/m}^3$ 、プラスチック成形で $0.12 \pm 0.08 \text{ mg/m}^3$ で高くはなかった。また気中塩素化ダイオキシン類の TEQ 濃度も、RDF 発電で $0.65 \pm 1.68 \text{ TEQpg/m}^3$ 、プラスチック成形で $0.04 \pm 0.04 \text{ TEQpg/m}^3$ で特に高くなかった。しかし、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、RDF 発電で $1.06 \pm 2.81 \text{ pg/m}^3$ 、プラスチック成形で $5529.10 \pm 9064.62 \text{ pg/m}^3$ でありプラスチック成形事業場で高かった。

気中臭素化・臭素系ダイオキシン類のガス相、および粒子相中の濃度を比較すると、ほとんど ($99.8 \pm 0.7\%$) が粒子相に存在していた。

気中塩素化ダイオキシン類のガス相、および粒子相の濃度は、RDF 発電で 55 : 45、プラスチック成形 70 : 30 であり、いずれもガス相により多く含まれていた。

気中塩素化ダイオキシン類濃度の平均は、厚生労働省の定めた管理すべき濃度 2.5 TEQpg/m^3 より低いもののプラスチック成形より RDF 発電の方が高値であった。RDF 発電の 7 試料中の 1 試料 (灰溶融炉付近) は 4.45 pgTEQ/m^3 で、 2.5 pgTEQ/m^3 を超える値が観察された。

気中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の同族体別組成比を見ると、RDF 発電では気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来なかったが、プラスチック成形では、臭素化ダイオキシン類濃度が 100% を占めた。また同族体別にみると、プラスチック成形では、 $98.9 \pm 2.9\%$ がポリ臭素化ジベンゾフランとして存在していることが分った。また塩素化ダイオキシン類の組成比をみると、Co-PCB の存在割合が高かった。

飛灰、焼却灰、および RDF 試料から臭素化・臭素系ダイオキシン類が検出されたが、塩素化ダイオキシン類濃度の 30 分の以下であり、いずれも飛灰が最も高く、ついで焼却灰、RDF の順であった。しかし、プラスチック成形の固形物試料では臭素化・臭素系ダイオキシ

ン類濃度が高かった。

飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中の臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体別濃度をみると、飛灰、焼却灰では、臭素系ダイオキシン類として存在し、臭素化ダイオキシン類としての存在は、わずかであった。この傾向は同族体別に調べても同様であった。また、比率でも飛灰、焼却灰では臭素系ダイオキシン類、特に 1 臭素化・塩素化ジベンゾパラジオキシンが主体であることが分った。

2. 清掃工場労働者における臭素化ジフェニルエーテルの曝露状況

産業廃棄物焼却処理工場と家電リサイクル工場における曝露状況を比較すると、臭素化ジフェニルエーテル類は、家電リサイクル工場労働者の曝露がより多く、特に 2,3,4,4'-および 3,3',4,4'-四臭素化ジフェニルエーテル、2,3,4,4',5 五臭素化ジフェニルエーテルが有意に高かった。また塩素化ダイオキシン類は、PCDD と PCDF が産業廃棄物焼却処理工場労働者で高く、コプラナーPCB は家電リサイクル工場労働者でより高かった。健康影響指標に関しては 2 集団間に有意の差は認められなかった。

3. 血液中塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類の高感度分析法の開発

非曝露対照者における血液中臭素化ジフェニルエーテル、塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類血液中濃度を測定したところ、臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) は、各化合物が 50~1200 pg/g-lipid、Total PBDEs で 1400~3000 pg/g-lipid 存在しており、2,2',4,4',5,5'-HxBDE 以外全て、年齢とともに増加していた。塩素化ダイオキシン類 (PCDDs/Fs) は、Total PCDDs が 160~380 pg/g-lipid、Total PCDFs が 16~38 pg/g-lipid 存在していた。コプラナーPCB 類 (Co-PCBs) は、non-ortho 体が Total 54~380 pg/g-lipid、mono-ortho 体が Total 11000~36000 pg/g-lipid 存在していた。臭素化ダイオキシン類は何れも検出限界未満であった。そこで、PBDEs と PCDDs/Fs および Co-PCBs の間で各濃度を比較した結果、職場の違いによる顕著な差は見られなかったことから、これらの化合物の曝露が職業性のものではないことが示唆された。

2,3,7,8-四臭素化ジベンゾパラジオキシン (2,3,7,8-TeBDD) を経口投与したラットの臓器中臭素化ダイオキシン濃度を測定したところ、肝臓と脂肪組織試料の全てから、2,3,7,8-TeBDD が検出された。一方、2,3,7,8-TeBDD が投与されなかった対照実験のラットの臓器からは 2,3,7,8-TeBDD が検出されず、検出限界 (臓器 1g あたり 1ng) 以下であった。

肝臓における 2,3,7,8-TeBDD の半減期は 22 日 (10~27 日) であり、脂肪組織ではそれよりやや長かった。

分担研究者

工藤光弘（中央労働災害防止協会労働衛生調査分析センター副所長）

小川康恭（独立行政法人産業医学総合研究所作業条件適応研究部長）

神山宣彦（独立行政法人産業医学総合研究所作業環境計測部長）

A. 研究目的

今年度の研究目的は下記のとおりであった。

1. 臭素化・臭素系ダイオキシン曝露が懸念される事業場のうち、16年度の調査対象として固形燃料（RDF）発電施設および臭素系難燃剤入り樹脂ペレットを用いたプラスチックの成形を行う事業場における作業環境中の臭素化・臭素系ダイオキシン濃度および塩素化ダイオキシン類濃度を測定し、これら施設における曝露の実態を把握し、現状における労働環境のリスク評価を行うこと
2. 臭素化・臭素系ダイオキシン生成の基質として重要な臭素化ジフェニルエーテルにも着目し、これらへの曝露が懸念される工場のうち、16年度の調査対象として産業廃棄物焼却処理工場および家電リサイクル工場の従業員の、血液中の臭素化ジフェニルエーテルおよび塩素化ダイオキシン類濃度を測定し、曝露状況を明らかにすること
3. 昨年度までに開発した血液中臭素化ダイオキシン測定法を用い、非曝露対照者の血液中濃度を測定し、同じく非曝露対照者血液中の臭素化ジフェニルエーテル、塩素化ダイオキシン類濃度との関係を調べること
4. 臭素化ダイオキシンを経口投与したラットの臓器中臭素化ダイオキシン濃度を測定すること

B. 研究方法

1. 固形燃料（RDF）発電施設および臭素系難燃剤入り樹脂ペレットを用いたプラスチックの成形を行う事業場における作業環境中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度および塩素化ダイオキシン類

固形燃料（RDF）発電施設 2施設と臭素系難燃剤入り樹脂ペレットを用いたプラスチックの成形を行う事業場 3事業場を対象とし、①気中粉塵濃度、②気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度、③気中塩素化ダイオキシン類濃度、④固形試料中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度、⑤固形試料中塩素化ダイオキシン類濃度を測定した。固形試料とは、飛灰、焼却灰、固形燃料（RDF）およびプラスチック破砕物等である。

測定対象物質およびその同族体・異性体は、ポリ臭素化ジベンゾパラジオキシン（PBDD）の10種、ポリ臭素化ジベンゾフラン（PBDF）の10種、1臭素化・塩素化ジベンゾパラジオキシン（MoBCDD）の10種、1臭素化・塩素化ジベンゾフラン（MoBCDF）の7種、ポリ塩素化ジベンゾパラジオキシン（PCDD）の12種、ポリ塩素化ジベンゾフラン（PCDF）の15種、コプラナーPCB（Co-PCB）のノンオルトコプラナーPCB 4種、モノオルトコプラ

ナーPCB8種、総計76種である。

試料の採取方法および各物質の測定方法は、分担研究報告に示した。

2. 清掃工場労働者における臭素化ジフェニルエーテルの曝露状況

対象は産業廃棄物焼却処理工場で働く男性労働者23人、平均年齢43.6歳(24~58歳)、家電リサイクル工場で作る男性労働者11人、平均年齢42.0歳(21~67歳)であった。調査に先立ち調査説明会を行い、全員から調査協力同意書に署名を得た。

調査当日の朝、空腹状態で70-90ml採血し、その後職歴・作業歴の聴取を行った。職歴・作業歴調査より飛灰曝露作業従事期間を算定した。採取した血液は、塩素化ダイオキシン類および健康影響指標の測定に用いた。測定対象物質およびその同族体・異性体は、臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)については25種類、塩素化ダイオキシン類についてはWHO-TEQが示されている塩素化ジベンゾジオキシン(PCDD)7種類、塩素化ジベンゾフラン(PCDF)10種類、コプラナーPCB12種類、合計54種類である。

測定した健康影響指標は、血液検査として白血球数(WBC)、赤血球数(RBC)、血色素量(Hb)、ヘマトクリット(Ht)、血小板数(Plt)、生化学検査として、直接ビリルビン(D-BIL)、間接ビリルビン(I-BIL)、総タンパク量(TP)、GOT、GPT、G-GTP、血糖値(BS)、尿酸値(UA)、クレアチニン量(Cre)、尿素窒素量(UN)、中性脂肪量(TG)、リン脂質量、総コレステロール量(T-CHO)、高比重コレステロール量(HDL)、低比重コレステロール量(LDL)、内分泌検査として、黄体化ホルモン(LH)、卵胞刺激ホルモン(FSH)、トリヨードサイロニン(T3)、サイロキシン(T4)、エストラジオール(E2)、テストステロンである。

3. 血液中塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類の高感度分析法の開発

①非曝露対照者における血液中臭素化ジフェニルエーテル、塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類血液中濃度の測定

臭素系難燃剤を使用していない職場の労働者である研究所職員14人の血液を年齢順に4人ずつの4グループに分けたプール血液を得て、このプール血液各45mLを用い臭素化ジフェニルエーテル、塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類濃度を測定した。

測定対象物質およびその同族体・異性体は、臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)については4種類、塩素化ダイオキシン類についてはWHO-TEQが示されている塩素化ジベンゾジオキシン(PCDD)7種類、塩素化ジベンゾフラン(PCDF)10種類、コプラナーPCB12種類、合計33種類である。

各物質の測定方法は、分担研究報告に示した。

②臭素化ダイオキシンを経口投与したラットの臓器中臭素化ダイオキシン濃度測定

体重1kg当たり0, 10, 30, 100, 300 μ g(各群3匹)の臭素化ダイオキシン(2,3,7,8-TeBDD)を経口投与したラットについて、投与後2, 7, 36日の肝臓および脂肪組織中の

2,3,7,8-TeBDD 濃度を測定した。測定方法は、分担研究報告に示した。

C. 研究結果

1. 固形燃料 (RDF) 発電施設および臭素系難燃剤入り樹脂ペレットを用いたプラスチックの成形を行う事業場における作業環境中臭素化・臭素系ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類

①各事業場の気中粉塵、気中臭素化・臭素系ダイオキシン及び気中塩素化ダイオキシン類濃度

気中粉塵濃度は、RDF 発電で $0.06 \pm 0.05 \text{ mg/m}^3$ (N=7)、プラスチック成形で $0.12 \pm 0.08 \text{ mg/m}^3$ (N=10) であった。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、RDF 発電で $1.06 \pm 2.81 \text{ pg/m}^3$ (N=7)、プラスチック成形で $5529.10 \pm 9064.62 \text{ pg/m}^3$ (N=10) であった。一方、気中塩素化ダイオキシン類濃度の実測濃度は、RDF 発電で $93.28 \pm 201.81 \text{ pg/m}^3$ (N=7)、プラスチック成形事業場で $14.47 \pm 10.11 \text{ pg/m}^3$ (N=10)、TEQ 濃度は、RDF 発電で $0.65 \pm 1.68 \text{ TEQpg/m}^3$ (N=7)、プラスチック成形で $0.04 \pm 0.04 \text{ TEQpg/m}^3$ (N=10) であった。プラスチック成形の気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、RDF 発電と比較し高い測定結果が認められた。

②気中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類のガス相、および粒子相中の濃度

ガス相、および粒子相の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、RDF 発電で 0.01 pg/m^3 未満 (N=7)、 $1.06 \pm 2.81 \text{ pg/m}^3$ (N=7)、プラスチック成形で $0.61 \pm 1.18 \text{ pg/m}^3$ (N=10)、 $6893.30 \pm 9746.98 \text{ pg/m}^3$ (N=10) で、臭素化・臭素系ダイオキシン類はほとんど ($99.8 \pm 0.7\%$) が粒子相に存在していた。

ガス相、および粒子相の塩素化ダイオキシン類濃度は、RDF 発電で $25.44 \pm 35.49 \text{ pg/m}^3$ (N=7)、 $67.84 \pm 173.69 \text{ pg/m}^3$ (N=7)、プラスチック成形で $10.22 \pm 8.01 \text{ pg/m}^3$ (N=10)、 $4.24 \pm 2.71 \text{ pg/m}^3$ (N=10) であった。RDF 発電では平均で見ると粒子相のより多く含まれている結果となったが、これは高値を示した1試料の結果(粒子相の濃度が高かった)の影響によるもので、個別の存在比の平均をとると、ガス相に $55.4 \pm 35.4\%$ 、粒子相に $44.6 \pm 35.5\%$ であった。プラスチック成形は、ガス相に $70.4 \pm 16.2\%$ 、粒子相に $29.6 \pm 16.2\%$ であり、いずれもガス相により多く含まれていた。

③気中塩素化ダイオキシン類のガス相、および粒子相中の TEQ 濃度

ガス相、および粒子相中の TEQ 濃度は、RDF 発電で $0.09 \pm 0.23 \text{ TEQpg/m}^3$ (N=7)、 $0.56 \pm 1.45 \text{ TEQpg/m}^3$ (N=7)、プラスチックで $0.02 \pm 0.02 \text{ TEQpg/m}^3$ (N=10)、 $0.02 \pm 0.02 \text{ TEQpg/m}^3$ (N=10) であった。全体では、RDF 発電で $0.65 \pm 1.68 \text{ pgTEQ/m}^3$ (N=7)、プラスチック成形で $0.04 \pm 0.04 \text{ pgTEQ/m}^3$ (N=10) であった。塩素化ダイオキシン類の気中濃度の平均は、厚生労働省の定めた管理すべき濃度 2.5 TEQpg/m^3 より低いもの

のプラスチック成形より RDF 発電の方が高値であった。RDF 発電の 7 試料中の 1 試料 (灰溶融炉付近) は 4.45 pgTEQ/m^3 で、 2.5 pgTEQ/m^3 を超える値が観察された。

④ 気中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の同族体別組成比

臭素化ダイオキシン類濃度と臭素系ダイオキシン類濃度の比を見ると、RDF 発電では気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来なかったが、プラスチック成形では、臭素化ダイオキシン類濃度が 100% を占めた。また同族体別にみると、プラスチック成形では、 $98.9 \pm 2.9\%$ がポリ臭素化ジベンゾフランとして存在していることが分った。

また塩素化ダイオキシン類の組成比をみると、RDF 発電では PCDD : PCDF : Co-PCB 比は、 $14.0 \pm 11.4\%$ 、 $18.5 \pm 26.1\%$ 、 $67.4 \pm 34.2\%$ 、プラスチック成形では PCDD : PCDF : Co-PCB 比は、各々 $9.3 \pm 2.0\%$ 、 $30.0 \pm 29.9\%$ 、 $72.0 \pm 10.8\%$ であり、Co-PCB の存在割合が高いことが示された。

⑤ 飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類濃度

各施設及び事業場の飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類濃度を測定した。飛灰の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が $5.35 \pm 4.72 \text{ ng/g}$ 、塩素化ダイオキシン類が $224.46 \pm 246.81 \text{ ng/g}$ 、TEQ 濃度で $3.78 \pm 4.70 \text{ ngTEQ/g}$ 、焼却灰の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が 0.39 ng/g 、塩素化ダイオキシン類 20.65 ng/g 、TEQ 濃度で 0.35 ngTEQ/g 、RDF の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が 0.01 ng/g 未満、塩素化ダイオキシン類が $1.11 \pm 0.26 \text{ ng/g}$ 、TEQ 濃度で 0.01 ngTEQ/g 未満、固形物の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が $205.74 \pm 455.42 \text{ ng/g}$ 、塩素化ダイオキシン類が $0.24 \pm 0.48 \text{ ng/g}$ 、TEQ 濃度で 0.01 ngTEQ/g 未満であった。特にプラスチック成形の固形物試料 5 検体のうち 1 試料で臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が 1020.4 ng/g と極めて高値であった。

⑥ 飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の同族体別実測濃度

飛灰、焼却灰は、臭素化ダイオキシン類が 0.01 ng/g 未満、臭素系ダイオキシン類が各々 $5.35 \pm 4.73 \text{ ng/g}$ 、 0.39 ng/g 検出された。RDF では、臭素化・臭素系ダイオキシン類のいずれも 0.01 ng/g 未満であった。一方、固形物からは 1 試料のみに臭素化ダイオキシン類が 1020.4 ng/g 検出され、臭素系ダイオキシン類は、すべて 0.01 ng/g 未満であった。これらの結果から、飛灰、焼却灰は、臭素系ダイオキシン類として存在し、臭素化ダイオキシン類としての存在は、わずかであるものと考えられた。この傾向は同族体別に調べても同様であった。また、比率でみても飛灰、焼却灰では臭素系ダイオキシン類、特に 1 臭素化・塩素化ジベンゾパラジオキシンが主体であることが分った。

2. 清掃工場労働者における臭素化ジフェニルエーテルの曝露状況

産業廃棄物焼却処理工場と家電リサイクル工場における曝露状況を比較すると、臭素化ジフェニルエーテル類では、家電リサイクル工場労働者の曝露がより多く、特に 2,3,4,4'-および 3,3',4,4'-四臭素化ジフェニルエーテル、2,3,4,4',5,5'-五臭素化ジフェニルエーテルが有意に高かった。また塩素化ダイオキシン類では、PCDD と PCDF が産業廃棄物焼却処理工場労働者で高く、コプラナーPCB では家電リサイクル工場労働者でより高かった。健康影響指標に関しては 2 集団間に有意の差は認められなかった。

3. 血液中塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類の高感度分析法の開発

①非曝露対照者における血液中臭素化ジフェニルエーテル、塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類血液中濃度の測定

臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) は、各化合物が 50~1200 pg/g-lipid、Total PBDEs で 1400~3000 pg/g-lipid 存在しており、2,2',4,4',5,5'-HxBDE 以外全て、年齢とともに増加していた。

塩素化ダイオキシン類 (PCDDs/Fs) は、Total PCDDs が 160~380 pg/g-lipid、Total PCDFs が 16~38 pg/g-lipid 存在していた。

コプラナーPCB 類 (Co-PCBs) は、non-ortho 体が Total 54~380 pg/g-lipid、mono-ortho 体が Total 11000~36000 pg/g-lipid 存在していた。

臭素化ダイオキシン類は何れも検出限界未満であった。そこで、PBDEs と PCDDs/Fs および Co-PCBs の間で各濃度を比較した結果、職場の違いによる顕著な差は見られなかったことから、これらの化合物の曝露が職業性のものではないことが示唆された。

②臭素化ダイオキシンを経口投与したラットの臓器中臭素化ダイオキシン濃度測定

2,3,7,8-四臭素化ジベンゾパラジオキシン (2,3,7,8-TeBDD) を経口投与されたラットの肝臓と脂肪組織の全てから、2,3,7,8-TeBDD が検出された。その値は臓器 1g 当たり 2ng 程度から 600 ng 程度と広範囲であった。一方、2,3,7,8-TeBDD が投与されなかった対照実験のラットの臓器からは 2,3,7,8-TeBDD が検出されず、検出限界 (臓器 1g あたり 1ng) 以下であった。

投与後の経過日数に対する肝臓および脂肪組織中の 2,3,7,8-TeBDD 濃度の変化から TeBDD の排出速度 (半減期) を求めた。最も近似曲線の相関係数が良かった 100 μ g/kg 体重の 2,3,7,8-TeBDD を投与したラットの肝臓で TeBDD の半減期が 22 日であり、その他の投与量のラットの肝臓でも 10~27 日という結果が得られた。脂肪組織の半減期は肝臓に比べてバラツキが大きかったが、相関係数の良い 30 μ g/kg 体重を投与したラットの半減期は、同じ動物の肝臓の半減期が 13 日であるのに対し脂肪組織では 17 日とやや長かった。

D. 結論

1. 固形燃料 (RDF) 発電施設および臭素系難燃剤入り樹脂ペレットを用いたプラスチックの成形を行う事業場における作業環境中臭素化・臭素系ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類

気中粉塵濃度は、RDF 発電で $0.06 \pm 0.05 \text{ mg/m}^3$ 、プラスチック成形で $0.12 \pm 0.08 \text{ mg/m}^3$ で高くはなかった。また気中塩素化ダイオキシン類の TEQ 濃度も、RDF 発電で $0.65 \pm 1.68 \text{ TEQpg/m}^3$ 、プラスチック成形で $0.04 \pm 0.04 \text{ TEQpg/m}^3$ で特に高くはなかった。しかし、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、RDF 発電で $1.06 \pm 2.81 \text{ pg/m}^3$ 、プラスチック成形で $5529.10 \pm 9064.62 \text{ pg/m}^3$ でありプラスチック成形事業場で高かった。

気中臭素化・臭素系ダイオキシン類のガス相、および粒子相中の濃度は、RDF 発電で 0.01 pg/m^3 未満、 $1.06 \pm 2.81 \text{ pg/m}^3$ 、プラスチック成形で $0.61 \pm 1.18 \text{ pg/m}^3$ 、 $6893.30 \pm 9746.98 \text{ pg/m}^3$ であり、臭素化・臭素系ダイオキシン類はほとんど ($99.8 \pm 0.7\%$) が粒子相に存在していた。

気中塩素化ダイオキシン類のガス相、および粒子相中の濃度は、RDF 発電でガス相に $55.4 \pm 35.4\%$ 、粒子相に $44.6 \pm 35.5\%$ 、プラスチック成形でガス相に $70.4 \pm 16.2\%$ 、粒子相に $29.6 \pm 16.2\%$ であり、いずれもガス相により多く含まれていた。

気中塩素化ダイオキシン類のガス相、および粒子相中の TEQ 濃度は、RDF 発電で $0.09 \pm 0.23 \text{ TEQpg/m}^3$ 、 $0.56 \pm 1.45 \text{ TEQpg/m}^3$ 、プラスチックで $0.02 \pm 0.02 \text{ TEQpg/m}^3$ 、 $0.02 \pm 0.02 \text{ TEQpg/m}^3$ であった。全体では、RDF 発電で $0.65 \pm 1.68 \text{ pgTEQ/m}^3$ 、プラスチック成形で $0.04 \pm 0.04 \text{ pgTEQ/m}^3$ であった。塩素化ダイオキシン類の気中濃度の平均は、厚生労働省の定めた管理すべき濃度 2.5 TEQpg/m^3 より低いもののプラスチック成形より RDF 発電の方が高値であった。RDF 発電の 7 試料中の 1 試料 (灰溶融炉付近) は 4.45 pgTEQ/m^3 で、 2.5 pgTEQ/m^3 を超える値が観察された。

気中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の同族体別組成比を見ると、RDF 発電では気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が低いいため、存在比を求めることが出来なかったが、プラスチック成形では、臭素化ダイオキシン類濃度が 100% を占めた。また同族体別にみると、プラスチック成形では、 $98.9 \pm 2.9\%$ がポリ臭素化ジベンゾフランとして存在していることが分った。また塩素化ダイオキシン類の組成比をみると、RDF 発電では PCDD : PCDF : Co-PCB 比は、 $14.0 \pm 11.4\%$ 、 $18.5 \pm 26.1\%$ 、 $67.4 \pm 34.2\%$ 、プラスチック成形では PCDD : PCDF : Co-PCB 比は、各々 $9.3 \pm 2.0\%$ 、 $30.0 \pm 29.9\%$ 、 $72.0 \pm 10.8\%$ であり、Co-PCB の存在割合が高いことが示された。

飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類濃度は、飛灰の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が $5.35 \pm 4.72 \text{ ng/g}$ 、塩素化ダイオキシン類が $224.46 \pm 246.81 \text{ ng/g}$ 、TEQ 濃度で $3.78 \pm 4.70 \text{ ngTEQ/g}$ 、焼却灰の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が 0.39 ng/g 、塩素化ダイオキシン類 20.65 ng/g 、TEQ 濃度で

0.35 ngTEQ/g、RDF の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が 0.01 ng/g 未満、塩素化ダイオキシン類が 1.11 ± 0.26 ng/g、TEQ 濃度で 0.01 ngTEQ/g 未満、固形物の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が 205.74 ± 455.42 ng/g、塩素化ダイオキシン類が 0.24 ± 0.48 ng/g、TEQ 濃度で 0.01 ngTEQ/g 未満であった。特にプラチック成形の固形物試料 5 検体のうち 1 試料で臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が 1020.4 ng/g と極めて高値であった。

飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の同族体別実測濃度をみると、飛灰、焼却灰では、臭素化ダイオキシン類が 0.01 ng/g 未満、臭素系ダイオキシン類が各々 5.35 ± 4.73 ng/g、0.39 ng/g 検出された。RDF では、臭素化・臭素系ダイオキシン類のいずれも 0.01 ng/g 未満であった。一方、固形物からは 1 試料のみに臭素化ダイオキシン類が 1020.4 ng/g 検出され、臭素系ダイオキシン類は、すべて 0.01 ng/g 未満であった。これらの結果から、飛灰、焼却灰では、臭素系ダイオキシン類として存在し、臭素化ダイオキシン類としての存在はわずかであった。この傾向は同族体別に調べても同様であった。また、比率でみても飛灰、焼却灰では臭素系ダイオキシン類、特に 1 臭素化・塩素化ジベンゾパラジオキシンが主体であることが分った。

2. 清掃工場労働者における臭素化ジフェニルエーテルの曝露状況

産業廃棄物焼却処理工場と家電リサイクル工場における曝露状況を比較すると、臭素化ジフェニルエーテル類では、家電リサイクル工場労働者の曝露がより多く、特に 23'44'および 33'44'四臭素化ジフェニルエーテル、23'44'5 五臭素化ジフェニルエーテルが有意に高かった。また塩素化ダイオキシン類では、PCDD と PCDF が産業廃棄物焼却処理工場労働者で高く、コプラナーPCB では家電リサイクル工場労働者でより高かった。健康影響指標に関しては 2 集団間に有意の差は認められなかった。

3. 血液中塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類の高感度分析法の開発

非曝露対照者における血液中臭素化ジフェニルエーテル、塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類血液中濃度を測定したところ、臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) は、各化合物が 50~1200 pg/g-lipid、Total PBDEs で 1400~3000 pg/g-lipid 存在しており、2,2',4,4',5,5'-HxBDE 以外全て、年齢とともに増加していた。塩素化ダイオキシン類 (PCDDs/Fs) は、Total PCDDs が 160~380 pg/g-lipid、Total PCDFs が 16~38 pg/g-lipid 存在していた。コプラナーPCB 類 (Co-PCBs) は、non-ortho 体が Total 54~380 pg/g-lipid、mono-ortho 体が Total 11000~36000 pg/g-lipid 存在していた。臭素化ダイオキシン類は何れも検出限界未満であった。そこで、PBDEs と PCDDs/Fs および Co-PCBs の間で各濃度を比較した結果、職場の違いによる顕著な差は見られなかったことから、これらの化合物の曝露が職業性のものではないことが示唆された。

2,3,7,8-四臭素化ジベンゾパラジオキシン (2,3,7,8-TeBDD) を経口投与したラットの臓器中臭素化ダイオキシン濃度を測定したところ、肝臓と脂肪組織試料の全てから、

2,3,7,8-TeBDD が検出された。その値は臓器 1g 当たり 2ng 程度から 600 ng 程度と広範囲であった。一方、2,3,7,8-TeBDD が投与されなかった対照実験のラットの臓器からは 2,3,7,8-TeBDD が検出されず、検出限界（臓器 1g あたり 1ng）以下であった。

投与後の経過日数に対する肝臓および脂肪組織中の 2,3,7,8-TeBDD 濃度の変化から TeBDD の排出速度（半減期）を求めた。最も近似曲線の相関係数が良かった 100 μ g/kg 体重の 2,3,7,8-TeBDD を投与したラットの肝臓で TeBDD の半減期が 22 日であり、その他の投与量のラットの肝臓でも 10～27 日という結果が得られた。脂肪組織の半減期は肝臓に比べてバラツキが大きかったが、相関係数の良い 30 μ g/kg 体重を投与したラットの半減期は、同じ動物の肝臓の半減期が 13 日であるのに対し脂肪組織では 17 日とやや長かった。

E. 健康危険情報

特になし。

F. 研究発表

[学会発表]

- 1) 萩原 正義・鷹屋 光俊・神山 宣彦「血中ダイオキシン類分析における試料血液量の少量化」第 77 回 産業衛生学会（平成 16 年 4 月）
- 2) 萩原 正義・鷹屋 光俊・神山 宣彦「作業環境管理のための血液試料中ダイオキシン類濃度測定—前処理の自動化と試料量の少量化—」第 13 回 環境化学討論会（平成 16 年 7 月）
- 3) 萩原 正義・鷹屋 光俊・神山 宣彦「作業環境管理のための血中ダイオキシン類分析」第 44 回 日本労働衛生工学会（平成 16 年 11 月）
- 4) 萩原 正義・鷹屋 光俊・小川 康恭・神山 宣彦「清掃工場作業者の血中臭素化および塩素化ダイオキシン類」第 7 回 環境ホルモン学会（平成 16 年 12 月）

E. 知的財産権の出願・登録状況

特になし。

Ⅱ. 分担研究報告

第一編 RDF 発電施設及びプラスチック成形事業場における作業環境中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度及び塩素化ダイオキシン類濃度

工藤光弘、小堀衛、山室堅二

中央労働災害防止協会労働衛生調査分析センター

濱田典明、松田壮一、本田克久

三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所

A. 目的

臭素化・臭素系ダイオキシン類 (PBDD/PBDF、MoBCDD/MoBCDF) は、臭素系難燃剤を含有した製品の燃焼から生成することが確認されており、また、人に対する有害性は、塩素化ダイオキシン類と同程度と考えられている。一方、欧州連合 (EU) により、廃電気電子機器 (WEEE) 指令および特定有害物使用禁止 (RoHS) 指令が、2003 年 1 月に制定され、WEEE 指令によるリサイクル義務が 2005 年 8 月以降、RoHS 指令による有害物質規制が 2006 年 7 月以降に上市する製品に発効される。この有害物質に臭素系難燃剤であるポリ臭素化ビフェニル (PBB)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) が指定されている。

我が国では、ダイオキシン対策特別措置法附則 2 条で、政府は、臭素系ダイオキシンにつき、人の健康に対する影響の程度、その発生過程等に関する調査研究を推進し、その結果に基づき、必要な措置を講ずるものと定めている。

そこで平成 14 年度は、一般廃棄物焼却施設および産業廃棄物焼却施設を対象として焼却過程で非意図的に生成すると考えられる臭素化・臭素系ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類を調査研究した。平成 15 年度は、平成 13 年 4 月に家電リサイクル法が施行されたことから、家電リサイクル事業場を対象として実施した。平成 16 年度は、固形燃料 (RDF) 発電施設及びプラスチック成形事業場を対象として実施した。RDF 発電施設は、家庭ゴミからペレットを作成し、それを焼却し発電を行う施設であるが、省エネ対策の面から注目されている産業である。また、プラスチック成形は、臭素系難燃剤が添加されているものもあるため、プラスチックの過熱成型の際、臭素化・臭素系ダイオキシン類が生成され、プラスチック内に封じ込めされている可能性がある。従い、本年度はこれらの施設、事業場を対象として作業環境での臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度の測定を行い、塩素化ダイオキシン類濃度と比較することにより健康リスクの程度の調査研究を行った。

B. 調査対象及び方法

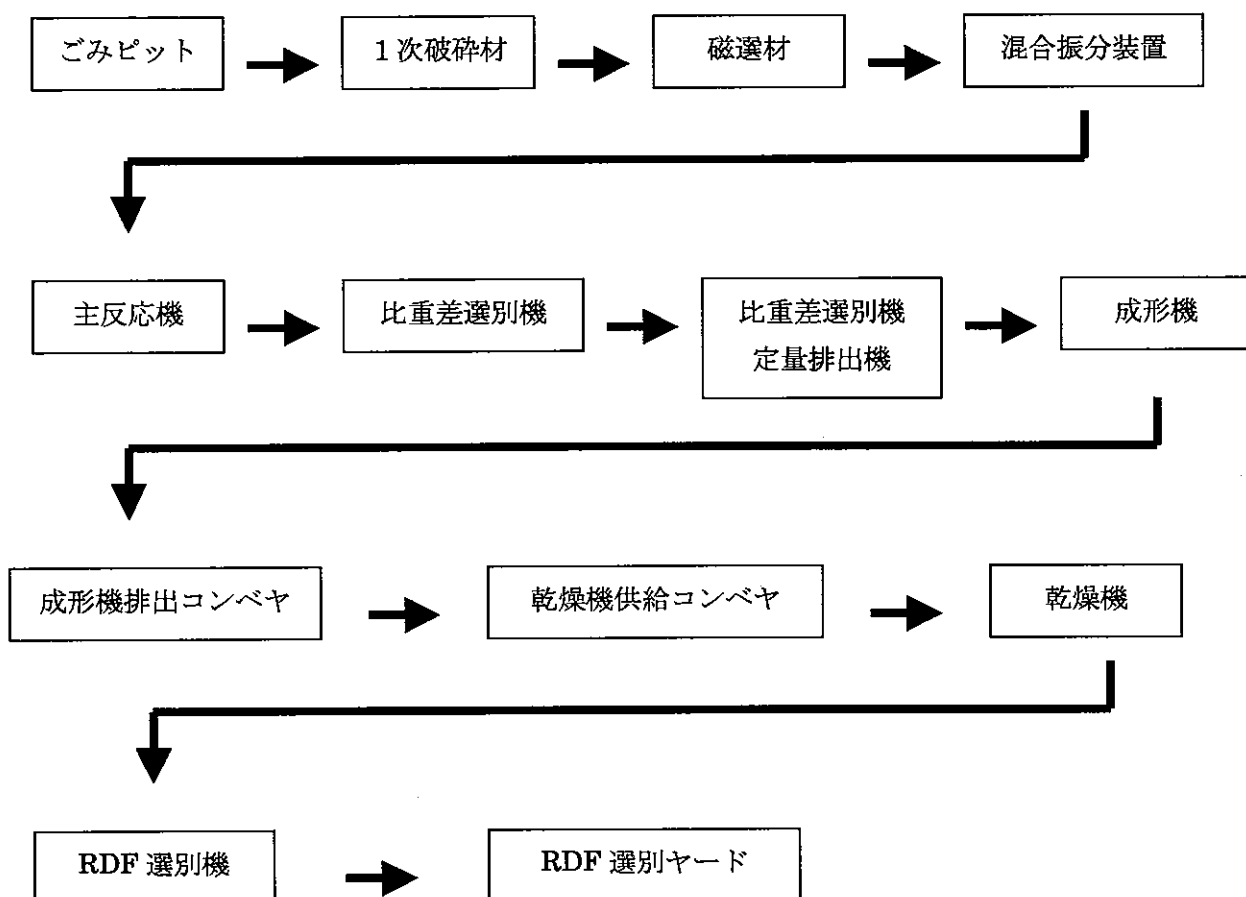
本年度は、固形燃料（RDF）発電施設 2施設と臭素系難燃剤入り樹脂ペレットを用いたプラスチックの成形を行う事業場 3事業場で臭素化・臭素系ダイオキシソ類及び塩素化ダイオキシソ類について調査を行った。以下に事業概要を示す。

1) 施設 No.1601

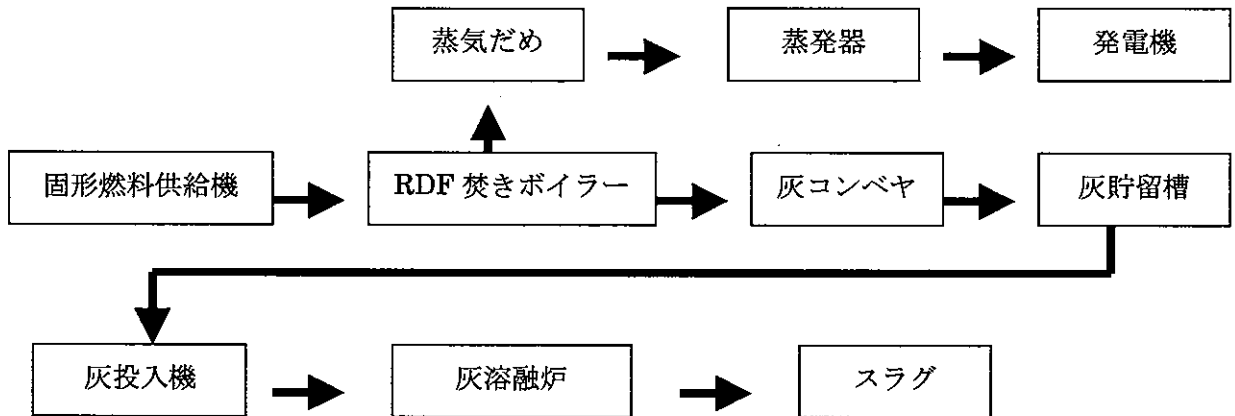
本施設は、一般家庭より収集した可燃ごみを焼却ではなく、RDF化し、固形化された燃料を利用し、ボイラーで蒸気を得て、施設内で有効利用を図る施設である。余剰分の蒸気は、施設内で電力として活用し、また、ボイラーから発生する灰は、灰溶融して資源化を図っている。

そのフローシートを下图に示した。

[RDF化フローシート]



[RDF 利用フローシート]



炉の種類はストーカ式、準連続焼却式で、集じん方式は、バグフィルター、焼却温度は850℃以上であるが現在の平均処理量は約 11t/日である。稼動は、平成 10 年 4 月からである。焼却処理能力は、20t/日である。粉じんばく露の可能性のある作業は、煙管清掃、炉内点検、RDF 製造工場、ボイラ及び溶融炉である。排ガス中ダイオキシン類濃度は、0.014ngTEQ/N m³、RDF 利用施設ボイラー周辺での気中ダイオキシン類濃度は 0.27ngTEQ/N m³である。

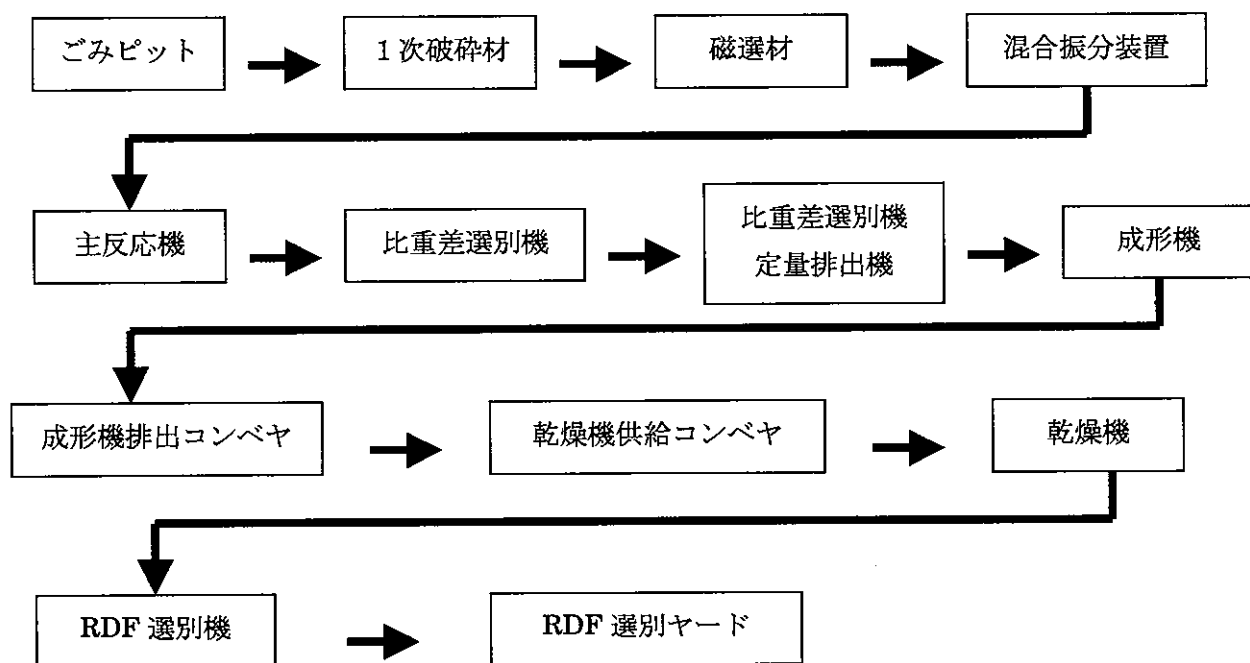
労働者数は、すべて協力会社職員で RDF 製造従事者が 9 名、焼却作業従事者 6 名である。

2) 施設 No.1602

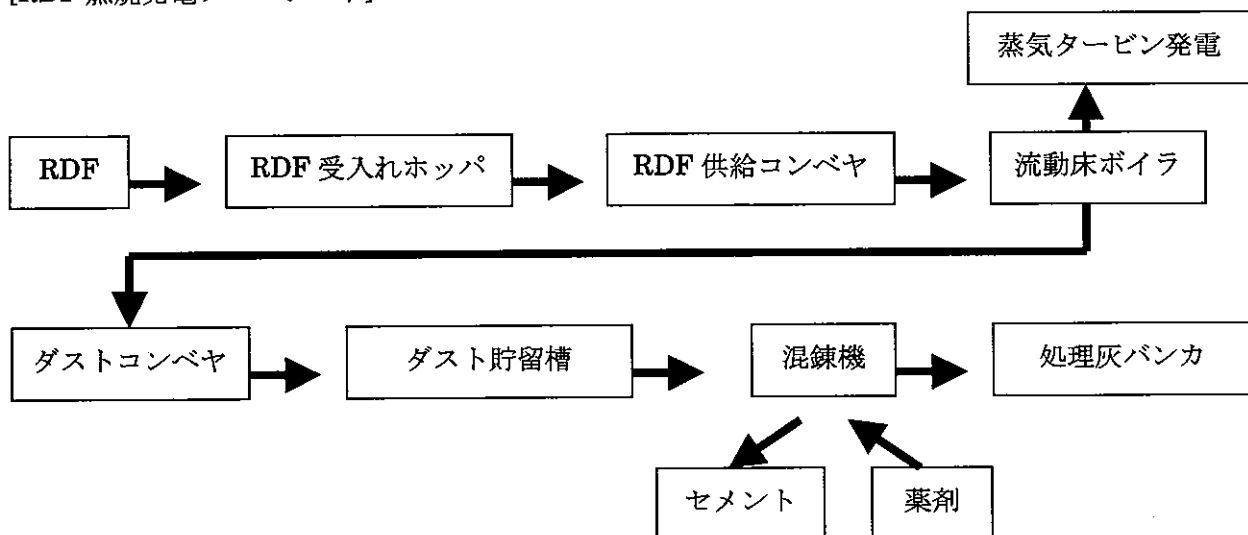
本施設は、一般家庭より収集した可燃ごみを処理するために RDF の製造施設と燃焼発電を併せ持ち、廃熱を利用することにより発電し、施設内動力源として使用している。

そのフローシートを下図に示した。

[RDF 製造フローシート]



[RDF 燃焼発電フローシート]

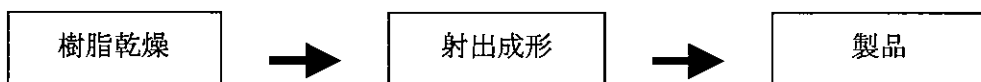


炉の種類は、流動床式、準連続焼却方式で、集じん方式は、バグフィルター、焼却温度は、850℃である。稼動は、平成14年11月からである。焼却処理能力は、25t/日だが、現在のごみ処理量は、平均18t/日である。粉じんばく露の可能性のある作業は、室内清掃、設備点検（清掃）、飛灰処理である。

排ガス中のダイオキシン類濃度は、 0.29pngTEQ/N m^3 、飛灰処理量及びボイラー室の気中ダイオキシン類濃度は、各々 0.24pgTEQ/m^3 、 0.66pgTEQ/m^3 である。労働者数は、RDF製造が正規職員2名、協力会社職員2名、焼却作業従事者が正規職員2名、協力会社職員3名である。

3) 事業場 No.1611

本事業場は、半導体用プラスチック成形部品、LED用部品の製造事業場である。臭素系難燃剤含有ペレット（PBT樹脂）は、約40t/年使用している。製造工程は、下記のとおりである。



乾燥温度は 120°C 、射出成形は、自動運転で温度は 250°C である。粉じんばく露の可能性のある作業は、ホッパー投入、射出成形である。作業は毎日行われ、一日の取扱量は約50kg/日である。射出成形機には集じん装置が設置されている。

4) 事業場 No.1612

本事業場は、高分子機能製品（ファインポリマー）を製造している。製造工程は、下に示したとおりである。

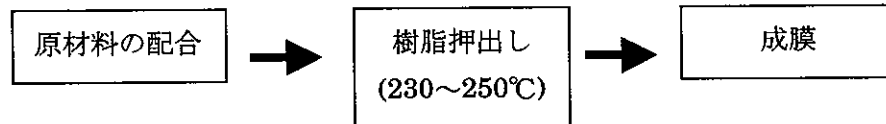


混合工程で、臭素系難燃剤、ポリオレフィン、添加剤を混合し、ペレットの製造を行っている。臭素系難燃剤は、約200t/年取扱う。各工程での温度は、混合機 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、押し出し機 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、膨張機 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ である。粉じんばく露の可能性のある作業は、材料投入、材料替、押し出し膨張である。これらの工程には集じん機が設置されている。作業は毎日実施されている。

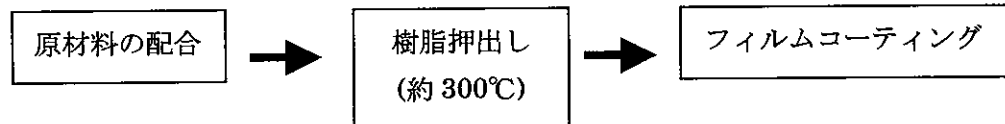
5) 事業場 No.1613

本事業場は、タービンソフトメッシュ、PE 防災シート等の産業資材を製造している事業場である。臭素系難燃剤入りペレットを取扱う工程は、フラットヤーン工程とフィルムコーティング工程である。

[フラットヤーン工程]



[フィルムコーティング工程]



臭素系難燃剤入りペレットの取扱いは、約 50t/年である。各工程での温度は、図中に記した。粉じんばく露の可能性のある作業は、原材料投入である。

3. 調査項目

- 1) 気中粉じん濃度 (重量法)
- 2) 気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度
- 3) 気中塩素化ダイオキシン類濃度
- 4) 固形試料中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度
- 5) 固形試料中塩素化ダイオキシン類濃度

4. 試料の採取方法

1) 併行測定

屋内の任意の場所に併行測定点を設定し、臭素化・臭素系ダイオキシン測定用サンプラー、塩素化ダイオキシン測定用サンプラーおよびローボリュームエアサンプラーをセットし、サンプリングを行った。サンプリング時間は、原則として6時間とした。

臭素化・臭素系および塩素化ダイオキシン測定用サンプラー (PUF-HV 法) での試料の

採取は、ハイボリュームエアサンプラーにフィルター（グラスファイバーろ紙、直径 110 mm、テフロンバインダー含有）とポリウレタンフォーム（PUF）を直列に装置できるダイオキシンサンプラー（柴田科学製）を使用し、約 500ℓ/min の流量でサンプリングした。

ローボリュームエアサンプラー（LV 法）での試料の採取は、フィルター（グラスファイバーろ紙、直径 55 mm）を装着し、約 20～30ℓ/min の流量でサンプリングした。サンプリング時間は PUF-HV 法と同じである。

2) 飛灰、焼却灰、RDF 及び固形試料の採取

各施設からプラスチック等破砕物の固形試料を 300～400g 採取し、臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度および塩素化ダイオキシン類濃度を分析した。

5. 臭素化・臭素系ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類の同族体・異性体

測定対象とした臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体・異性体を表 3、塩素化ダイオキシン類の同族体・異性体を表 4 に示した。

表 3 測定対象とした臭素化・塩素化ダイオキシン

化合物	同族体・異性体
<p>PBDD (ポリ臭素化ジベンゾ-p-ダイオキシン)</p>	<p>2,3,7,8-TeBDD 1,2,3,7,8-PeBDD 1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-HxBDD 1,2,3,7,8,9-HxBDD 1,2,3,4,5,6,7,8,9-OBDD TeBDDs PeBDDs HxBDDs HpBDDs OBDD</p>
<p>PBDF (ポリ臭素化ジベンゾ-furan)</p>	<p>2,3,7,8-TeBDF 1,2,3,7,8-PeBDF 2,3,4,7,8-PeBDF 1,2,3,4,7,8-HxBDF 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF TeBDFs PeBDFs HxBDFs HpBDFs OBDF</p>
<p>MoBCDD (1 臭素化・塩素化ジベンゾ-p-ダイオキシン)</p>	<p>2-MoB-3,7,8-TrCDD 1-MoB-2,3,7,8-TeCDD 2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD 1-MoB-2,3,6,7,8,9-HxCDD 1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD MoB-TrCDDs MoB-TeCDDs MoB-PeCDDs MoB-HxCDDs MoB-HpCDDs</p>
<p>MoBCDF (1 臭素化・塩素化ジベンゾ-furan)</p>	<p>3-MoB-2,7,8-TrCDF 1-MoB-2,3,7,8-TeCDF MoB-TrCDFs MoB-TeCDFs MoB-PeCDFs MoB-HxCDFs MoB-HpCDFs</p>