

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 14～16 年度 総合研究報告書

主任研究者 櫻 井 治 彦

平成 17 年 3 月

目 次

I. 総合研究報告		
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 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	19	
工藤 光弘		
第二編 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	87	
小川 康恭		
第三編 血液中塩素化ダイオキシン類及び臭素化ダイオキシン類の 高感度分析法の開発	119	
神山 宣彦		

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 14～16 年度総合研究報告書

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. 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

焼却施設（一般廃棄物焼却施設 4 施設、産業廃棄物焼却施設 3 施設、合計 7 施設）、固形燃料発電施設（2 施設）、家電リサイクル事業場（4 事業場）およびプラスチック成形事業場（3 事業場）、合計 16 施設・事業場を対象とし、作業環境空気中の粉塵濃度、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測定した。また気中濃度の発生源を明かにするため、焼却施設と固形燃料発電施設では、飛灰および焼却灰について、家電リサイクル事業場とプラスチック成形事業場では、固形物（プラスチック破砕物等）について、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測定した。

焼却施設と固形燃料発電施設は、臭素化・臭素系ダイオキシン類に関しては極めて低濃度曝露であり、リスクは低いと考えられた。しかし、塩素化ダイオキシン類に関しては、厚生労働省の定めたダイオキシン類の管理すべき濃度 $2.5\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ を超える施設も見られ、今後、一層のリスク評価が重要と考えられた。

家電リサイクル事業場とプラスチック成形事業場は、焼却施設、固形燃料発電施設と異なり塩素化ダイオキシン類に関しては極めて低濃度曝露であり、TEQ 濃度からみてリスクは低いと判断された。しかし、臭素化・臭素系曝露については、中～高濃度曝露をうける可能性のある事業場も認められた。曝露は臭素化ダイオキシン類、特に PBDF 曝露が主体であった。臭素化ダイオキシン類の有害性の程度が塩素化ダイオキシン類と同等であると仮定して、塩素化ダイオキシン類の管理すべき濃度 $2.5\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ と比較すると多くの職場でこの値を上回る傾向があった。これらの点から、労働者の健康確保の立場から、更なるリスク評価が必要と考えられた。

臭素化・臭素系ダイオキシン類の労働衛生対策に関しては、塩素化ダイオキシン類がガス状及び粒子状で存在するのと異なり、臭素化・臭素系ダイオキシン類は 94.6～99.8%（平均 99.8%）が粒子状で存在するので粉塵対策で足りるものと考えられた。

ダイオキシン類の主な曝露源は、焼却施設、固形燃料発電施設では飛灰であり、家電リサイクル事業場では家電製品の破砕物から発生する粉塵と推定された。プラスチック成形

事業場では、ペレット溶融・押出過程での温度による臭素化ダイオキシン類の生成も寄与していることが懸念された。また、塩素化ダイオキシン類に関し、焼却施設 1 施設、固形燃料発電施設 1 施設の計 2 施設でダイオキシンの管理すべき濃度 $2.5\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ を超えたが、これらの施設の特徴は、最近、建造された施設で、灰の溶融設備を持つ施設である。灰の溶融は、極めて高温で行われているが、温度上昇過程でダイオキシン類がガス状で発生している可能性も示唆された。これらの問題は今後の課題であり、リスク評価のための労働現場での長期的、継続的な調査研究が必要と考えられた。

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

一般廃棄物焼却処理工場の労働者 72 人、産業廃棄物焼却処理工場の労働者 23 人、家電製品リサイクル工場の労働者 11 名、合計 106 人について調査した。TEQ 換算値でみると血液中塩素化ダイオキシン類濃度は最小値 $4.8\text{pgTEQ}/\text{g-lipid}$ 、最大値 $56.0\text{pgTEQ}/\text{g-lipid}$ 、平均 $21.4\text{pgTEQ}/\text{g-lipid}$ となっており過去に報告されている一般住民及び清掃工場労働者の値と比べて差は認められなかった。血液中臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDE) は、三から六臭素化物の合計で最小値 $774\text{pg}/\text{g-lipid}$ 、最大値 $8839\text{pg}/\text{g-lipid}$ 、平均 $2133.1\text{pg}/\text{g-lipid}$ であり、血液中総コプラナーPCB レベルである最小値 $1880\text{pg}/\text{g-lipid}$ 、最大値 $69902\text{pg}/\text{g-lipid}$ 、平均 $18283.3\text{pg}/\text{g-lipid}$ と比較すると少し低いレベルであった。

血液中臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDE) 濃度を 3 業種間で比較すると、家電リサイクル工場やや高い傾向があったが、3 業種間で有意の差はなかった。臭素化ジフェニルエーテル類濃度とダイオキシン類濃度について相関関係をみると、ダイオキシン類間では相関係数が高かったが、ダイオキシン類と PBDE 間では一部有意な相関関係が認められたものもあったが相関係数はそれほど高くはなかった。また、ダイオキシン類は年齢と高い相関関係を示していたが、PBDE 異性体の一部に有意な相関関係が認められたものの相関係数はそれほど高くはなかった。その上、年齢と有意な相関があった PBDE 異性体はダイオキシン類とも有意な相関を示した。他方、家電製品リサイクル集団で高くなっていた PBDE 異性体は何れも年齢と相関関係が認められなかった。これらの結果を考慮すると、ダイオキシン類は主として日常生活からの曝露であるのに対して、PBDE については工場での曝露も寄与していることが疑われたが、今回の調査対象工場における曝露量はそれほど高くないと考えられた。

血液・生化学・内分泌検査値と血液中ダイオキシン類、PBDE 濃度との関係を重回帰分析で解析した。寄与率が 15%以上で線型モデル式を当てはめることができたのが白血球数、ヘマトクリット値、血小板数、 γ -GTP、血糖、クレアチニン、総コレステロール、LH、FSH、Estradiol、Testosterone であった。しかし、係数に一定の傾向を示したのは、血小板数に対して PCDF、cPCB、PBDE が低下方向へ働いていたのと、 γ -GTP に対して PBDE が上昇方向へ働いていた場合だけであった。これらの結果より、ダイオキシン類および PBDE が生体に影響を及ぼしている可能性を示唆する結果が得られたが、どの物質がどの

ような影響を及ぼしているかを結論づけるにはまだ十分なデータではないと考えられた。

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

血液中塩素化ダイオキシン類の測定に必要な血液量を減らす研究を行い、血液量5gでの分析を実現した。次に以上の検討過程で得た種々の知見を基に、血液中臭素化ダイオキシン類の分析法の手順を確定した。

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

清掃工場従事労働者のプール血液からは多種の臭素化ダイオキシン類が検出された。一方、非曝露対照者のプール血液では何れも検出限界未満であった。これは前者の分析時に比べ、測定器 (HRGC-HRMS) の感度が非常に悪く、検出下限値が高い値であったためと考えられ、血液中臭素化ダイオキシン類の高感度定量に関しては課題を残した。

臭素化ジフェニルエーテル類、塩素化ダイオキシン類およびコプラナーPCB類の各濃度を両プール血液について比較したところ、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は職業性のものではないことが示唆された。

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

1. 臭素化・臭素系ダイオキシン類への曝露が懸念される施設・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類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・事業場における曝露の状況を把握し、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類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清掃工場労働者の、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、ならびに健康影響指標を測定し、曝露状況と健康影響について明かにすること。

3. 血液中の臭素化ダイオキシン類測定法を開発し、これらを用いて、曝露者および非曝

露対照者の血液中濃度を測定し、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。

B. 研究方法

1. 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

焼却施設（一般廃棄物焼却施設 4 施設、産業廃棄物焼却施設 3 施設、合計 7 施設）、固形燃料（RDF）発電施設（2 施設）、家電リサイクル事業場（4 事業場）およびプラスチック成形事業場（3 事業場）、合計 16 施設・事業場を対象とし、作業環境空気中の粉塵濃度、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測定した。また気中濃度の発生源を明かにするため、焼却施設と固形燃料発電施設では、飛灰および焼却灰について、家電リサイクル事業場とプラスチック成形事業場では、固形物（プラスチック破砕物等）について、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測定した。

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PCB 8 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

対象は一般廃棄物焼却処理工場 3 カ所所で働く労働者 72 人、男性 69 人、平均年齢 45.2 歳（22～64 歳）、女性 3 人、平均年齢 47.0 歳（32～55 歳）、産業廃棄物焼却処理工場働く男性労働者 23 人、平均年齢 43.6 歳（24～58 歳）、家電製品リサイクル工場働く男性労働者 11 人、平均年齢 42.0 歳（21～67 歳）、全体で男性 103 人、女性 3 人であった。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 - 90 ml 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、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PCB 12 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

まず、血液中塩素化ダイオキシン類の測定に必要な血液量を減らす研究を行い、血液量 5 g での分析を実現した。次に以上の検討過程で得た種々の知見を基に、血液中臭素化ダイオキシン類の分析法を構築した。次にこの分析法を評価するために、精度管理用 (臭素化ダイオキシン類添加) 標準動物血液を作成し、他機関と測定結果を比較した。また、更なる改良を加えるために、日本バイオアッセイ研究センターで行われた毒性評価実験に用いた実験動物の臓器試料を分析した。すなわち、臭素化ダイオキシン (2,3,7,8-TeBDD) を経口投与したラットの肝臓および脂肪組織の分析を行い、曝露後の 2,3,7,8-TeBDD の濃度変化に関する知見を得た。この試料は比較的高濃度の臭素化ダイオキシンを含むため、測定過程で分析方法の最適化を併せて行うことができた。最後のこれらの知見をもとに、血液中の臭素化ダイオキシン類分析法の手順を確定した。

分析法の実際のヒト血液試料への応用として、インフォームドコンセントの得られた清掃工場従事労働者 20 人の血液を、臭素系難燃剤である臭素化ジフェニルエーテルの血中濃度の順にグループ分けしたプール血液を用いて臭素化ダイオキシン類を測定した。また、これを対照群と比較するため、臭素系難燃剤を取扱っていない職場である研究所の職員 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た。臭素化ダイオキシン類のバックグラウンドレベルを求めるため、このプール血液を用いて臭素化ダイオキシン類を測定した。最後の、これら試料について臭素化ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類および臭素化ジフェニルエーテルとの血中濃度を比較した。

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類 (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。

C. 研究結果

1. 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

(1) 気中粉塵濃度

4 施設・事業場では、日本産業衛生学会が定めた第 3 種の総粉塵の許容濃度 10mg/m³ を

超える曝露は認められず、特に問題となる数値ではなかった。4 施設・事業場間で比較すると家電リサイクル事業場が最も高く、 $0.70 \pm 0.51 \text{mg/m}^3$ 、最大値 2.16mg/m^3 であった。

(2) 臭素化ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の TEQ 濃度

1) 気中臭素化ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の TEQ 濃度

焼却施設と固形燃料発電施設の気中臭素化ダイオキシン類 TEQ 濃度は、いずれも平均で 0.01pgTEQ/m^3 未満であった。また気中塩素化ダイオキシン類 TEQ 濃度は、各々 $0.56 \pm 1.02 \text{pgTEQ/m}^3$ 、最大値 3.4pgTEQ/m^3 、 $0.65 \pm 1.68 \text{pg/m}^3$ 、最大値 4.45pgTEQ/m^3 であった。最大値は、厚生労働省が定めるダイオキシン類の管理すべき濃度 2.5pgTEQ/m^3 を超える値も認められた。焼却施設と固形燃料発電施設の 2 業種間での比較は、固形燃料発電施設の方が若干高値であった。

家電リサイクル事業場とプラスチック成形事業場の臭素化ダイオキシン類の気中 TEQ 濃度は、各々 $2.76 \pm 2.36 \text{pgTEQ/m}^3$ 、最大値 7.09pgTEQ/m^3 、 $19.73 \pm 28.36 \text{pgTEQ/m}^3$ 、最大値 72.73pgTEQ/m^3 であった。臭素化ダイオキシン類の有害性は、明らかでないが塩素化ダイオキシン類の有害性と同程度と考えられていることから、厚生労働省が定めたダイオキシン類の管理すべき濃度を適用すると平均値で 2.5pgTEQ/m^3 を超えており、リスクが懸念される結果であった。塩素化ダイオキシン類に関しては、各々 $0.15 \pm 0.18 \text{pgTEQ/m}^3$ 、 $0.04 \pm 0.12 \text{pgTEQ/m}^3$ と焼却施設、固形燃料発電施設より低値であった。

塩素化ダイオキシン類 TEQ 濃度は、臭素化ダイオキシン類 TEQ 濃度に比較し、低値であり、臭素化ダイオキシン類 TEQ 濃度は、家電リサイクル事業場とプラスチック成形事業場で認められ、特に、プラスチック成形事業場で高値であった。

これらの結果から、焼却施設、固形燃料発電施設では、塩素化ダイオキシン類曝露が主体であり、家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場では、臭素化ダイオキシン類曝露が主体であることが明らかとなった。

2) 気中臭素化ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類同族体 TEQ 濃度

気中臭素化ダイオキシン類同族体の TEQ 濃度は、焼却施設、固形燃料発電施設では、PBDD、PBDF 共に 0.01pgTEQ/m^3 未満であった。家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場では、PBDD が各々 $0.06 \pm 0.10 \text{pgTEQ/m}^3$ 、 $0.11 \pm 0.16 \text{pgTEQ/m}^3$ であるが、PBDF は、各々 2.30pgTEQ/m^3 、 $19.62 \pm 28.32 \text{pgTEQ/m}^3$ と、PBDF が PBDD に比較し高値であった。

気中塩素化ダイオキシン類同族体の TEQ 濃度の場合、焼却施設、固形燃料発電施設の PCDD が各々各々 $0.08 \pm 0.12 \text{pgTEQ/m}^3$ 、 $0.11 \pm 0.27 \text{pgTEQ/m}^3$ 、PCDF が各々 $0.37 \pm 0.67 \text{pgTEQ/m}^3$ 、 $0.46 \pm 1.19 \text{pgTEQ/m}^3$ 、Co-PCB が各々 $0.11 \pm 0.24 \text{pgTEQ/m}^3$ 、 $0.08 \pm 0.21 \text{pgTEQ/m}^3$ であり、相対的に PCDF が高値である傾向が認められた。一方、家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場の PCDD が各々 $0.04 \pm 0.06 \text{pgTEQ/m}^3$ 、 $0.01 \pm 0.01 \text{pgTEQ/m}^3$ 、PBDF が各々 $0.09 \pm 0.11 \text{pgTEQ/m}^3$ 、 $0.03 \pm 0.03 \text{pgTEQ/m}^3$ 、Co-PCB が

各々 $0.02 \pm 0.01 \text{pgTEQ/m}^3$ 、 0.01pgTEQ/m^3 であり、焼却施設、固形燃料発電施設より低値であった。

これらの結果から、TEQ濃度は、毒性係数(TEF)が乗じられているが、家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場の場合、臭素化ダイオキシン類曝露が主体であるが、同族体では、PBDF曝露が主体と考えられた。また、焼却施設、固形燃料発電施設の場合、塩素化ダイオキシン類曝露が主体であるが、同族体では、PCDF曝露が主体と考えられた。

3) 家電リサイクル事業場の作業分類別臭素化ダイオキシン類TEQ濃度

家電リサイクル事業場では種々の作業が行われているので、作業を4群に分類して検討した。臭素化・臭素系ダイオキシン類のTEQ濃度は、作業分類Ⅰ $4.86 \pm 1.72 \text{pgTEQ/m}^3$ 、作業分類Ⅱ $1.68 \pm 0.46 \text{pgTEQ/m}^3$ 、作業分類Ⅲ $3.68 \pm 3.31 \text{pgTEQ/m}^3$ 、作業分類Ⅳ $0.75 \pm 0.57 \text{pgTEQ/m}^3$ であり、作業分類Ⅰが他の作業分類と比較し高い傾向を認めた。この作業は、主にテレビの手分解等テレビ関連の解体作業である。気中の値が高値を示す傾向は、テレビのキャビネットには臭素系難燃剤が含有されており、その解体時の粉塵の飛散によるためと考えられた。作業分類Ⅲもやや高い傾向があるが、この作業は、テレビ、冷蔵庫、エアコン、洗濯機等のキャビネット等の機械粉砕による作業で、テレビのキャビネット等が混在しているためと考えられた。

4) 飛灰、焼却灰、RDF及び固形物中の臭素化ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類TEQ濃度

飛灰、焼却灰、RDF中臭素化ダイオキシン類のTEQ濃度は、すべて 0.01ngTEQ/g 未満であったが、塩素化ダイオキシン類は、飛灰が高値の傾向があり、焼却施設で $1.30 \pm 1.62 \text{ngTEQ/g}$ 、固形燃料発電施設で $3.77 \pm 4.70 \text{ngTEQ/g}$ 、焼却灰は、焼却施設で $0.55 \pm 0.45 \text{ngTEQ/g}$ 、固形燃料発電施設で 0.35ngTEQ/g と低値であった。RDFは、 0.01ngTEQ/g 未満であった。

一方、家電リサイクル事業場及びプラスチック成形事業場で採取した固形物は、臭素化ダイオキシン類が検出されており、家電リサイクル事業場の場合、 $1.57 \pm 2.19 \text{ngTEQ/g}$ 、プラスチック成形事業場の場合、 $0.45 \pm 0.98 \text{ngTEQ/g}$ と家電リサイクル事業場の方が高値であった。塩素化ダイオキシン類はいずれも 0.01ngTEQ/g 未満であった。

これらの結果から、焼却施設、固形燃料発電施設の場合、塩素化ダイオキシン類曝露が主体で、その要因として、飛灰に起因した曝露と考えられた。一方、家電リサイクル事業場及びプラスチック成形事業場では、臭素化ダイオキシン類が高値であり、特に、家電リサイクル事業場で採取した固形物の臭素化ダイオキシン類濃度が高値であった。気中濃度は、家電解体時に飛散する固形物からの粉塵に起因しているものと考えられた。プラスチック成形事業場は、家電リサイクル事業場の固形物より低い、気中濃度が高いので他の要因が関与しているものと推察された。

同族体別のTEQ濃度をみると、飛灰、焼却灰、RDFは、PBDD、PBDF共に 0.01ngTEQ/m^3 未満であるが、家電リサイクル事業場及びプラスチック成形事業場より採取した固形物か

らは、PBDD、PBDF 共に臭素化ダイオキシン類が検出されているが、TEQ 濃度では、PBDFの方が高値であった。

家電リサイクル事業場及びプラスチック成形事業場より採取した固形物では、PCDD、PCDF 共に $0.01\text{ngTEQ}/\text{m}^3$ 未満であった。一方、飛灰、焼却灰、RDF は、飛灰で PCDD、PCDF、Co-PCB 共に検出されており、その中で PCDF が高値である。焼却灰もまた、微量であるが PCDF が検出されている。RDF はすべて $0.01\text{ngTEQ}/\text{m}^3$ 未満であった。

(3) 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実測濃度

1) 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気中実測濃度

焼却施設と固形燃料発電施設は、気中臭素化ダイオキシン類濃度は、各々 $10.17 \pm 23.72\text{pg}/\text{m}^3$ 、 $1.06 \pm 2.81\text{pg}/\text{m}^3$ 、気中塩素化ダイオキシン類濃度は、各々 $52.34 \pm 91.43\text{pg}/\text{m}^3$ 、最大値 $334.03\text{pg}/\text{m}^3$ 、 $93.30 \pm 201.81\text{pg}/\text{m}^3$ 、最大値 $548.10\text{pg}/\text{m}^3$ であった。焼却施設と固形燃料発電施設の 2 施設間での比較は、固形燃料発電施設の方が若干高値であり、これは、TEQ 濃度と同様の傾向であった。

家電リサイクル事業場とプラスチック成形事業場での臭素化・臭素系ダイオキシン類の気中実測濃度は、各々 $600.05 \pm 593.75\text{pg}/\text{m}^3$ 、最大値 $1774.21\text{pg}/\text{m}^3$ 、 $5529.10 \pm 9064.62\text{pg}/\text{m}^3$ 、最大値 $23722.74\text{pg}/\text{m}^3$ であった。実測濃度での臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、焼却施設と固形燃料発電施設より極めて高値であり、特にプラスチック成形事業場で高値であった。塩素化ダイオキシン類に関しては、各々 $63.80 \pm 54.72\text{pg}/\text{m}^3$ 、 $14.50 \pm 10.12\text{pg}/\text{m}^3$ と焼却施設、固形燃料発電施設より低値であった。

これらの結果は、TEQ 濃度と同様の傾向であった。

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同族体実測濃度

焼却施設の PBDD は、 $0.77 \pm 2.61\text{pg}/\text{m}^3$ 、PBDF は、 $1.47 \pm 3.72\text{pg}/\text{m}^3$ 、MoBCDD は、 $2.78 \pm 7.30\text{pg}/\text{m}^3$ 、MoBCDF は、 $4.48 \pm 13.47\text{pg}/\text{m}^3$ であった。固形燃料発電施設は、PBDD、PBDF 共に $0.01\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ 未満であったが MoBCDD は、 $0.39 \pm 1.03\text{pg}/\text{m}^3$ 、MoBCDF は、 $1.06 \pm 2.81\text{pg}/\text{m}^3$ であった。

家電リサイクル事業場では、PBDD が $16.92 \pm 25.46\text{pg}/\text{m}^3$ 、であるが、PBDF が $580.74 \pm 576.92\text{pg}/\text{m}^3$ 、MoBCDD が $1.77 \pm 5.46\text{pg}/\text{m}^3$ 、MoBCDF が $0.62 \pm 1.41\text{pg}/\text{m}^3$ であった。プラスチック成形は、PBDD が $21.17 \pm 28.61\text{pg}/\text{m}^3$ 、PBDF が $5507.33 \pm 9036.86\text{pg}/\text{m}^3$ 、MoBCDD、MoBCDF 共に $0.01\text{pg}/\text{m}^3$ 未満であった。

気中塩素化ダイオキシン類同族体の実測濃度の場合、焼却施設、固形燃料発電施設の PCDD が各々 $7.73 \pm 10.99\text{pg}/\text{m}^3$ 、 $15.26 \pm 37.66\text{pg}/\text{m}^3$ 、PCDF が各々 $32.93 \pm 69.55\text{pg}/\text{m}^3$ 、 $55.20 \pm 143.68\text{pg}/\text{m}^3$ 、Co-PCB が各々 $11.68 \pm 14.09\text{pg}/\text{m}^3$ 、 $22.77 \pm 29.78\text{pg}/\text{m}^3$ であり、相対的に PCDF が高値である傾向が認められた。家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場の PCDD が各々 $6.12 \pm 6.90\text{pg}/\text{m}^3$ 、 $1.20 \pm 0.72\text{pg}/\text{m}^3$ 、PBDF が各々 $6.99 \pm 7.67\text{pg}/\text{m}^3$ 、 $3.6 \pm 5.10\text{pg}/\text{m}^3$ 、Co-PCB が各々 $50.66 \pm 52.67\text{pg}/\text{m}^3$ 、 $9.59 \pm 5.23\text{pg}/\text{m}^3$ であり、焼却施設、

固形燃料発電施設より低値であった。

これらの結果は、TEQ 濃度の場合と同様であり、焼却灰、RDF 共に MoBCDD、MoBCDF が検出され、PBDD、PBDF より高値であった。また、家電リサイクル事業場、プラスチック成形は、PBDF が極めて高く、曝露の主体は PBDF 曝露と考えられた。また、臭素系ダイオキシン類は、焼却施設、固形燃料発電施設よりも低値であった。塩素化ダイオキシン類は、家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場より焼却施設、固形燃料発電施設の方が高値であり、同族体では PCDF が高値であり、焼却施設、固形燃料発電施設は、PCDF 曝露が主体と考えられた。

3) 飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中の臭素化ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類実測濃度

飛灰、焼却灰、RDF 中臭素化ダイオキシン類の実測濃度は、0.01ng/g 未満から 115.64ng/g の範囲にあった。飛灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が 115.64ng/g と高値であったが、これは臭素系ダイオキシン類濃度の影響によるためである。塩素化ダイオキシン類は、焼却施設、DDF 発電の飛灰が各々 183.87 ± 323.57 ng/g、 224.46 ± 246.81 ng/g、焼却灰が各々 0.53 ± 0.44 ng/g、 20.65 ng/g であり、飛灰が焼却灰より高値であった。RDF は、 1.10 ± 0.26 ng/g と低値である。

一方、家電リサイクル事業場及びプラスチック成形事業場で採取した固形物は、臭素化・臭素系ダイオキシン類が検出されており、家電リサイクル事業場の場合、 358.74 ± 630.50 ng/g、プラスチック成形事業場の場合、 205.74 ± 455.42 ng/g と家電リサイクル事業場の方が高値であった。塩素化ダイオキシン類は、 5.04 ± 4.85 ng/g、 0.24 ± 0.48 ng/g いずれも低値であった。

これらの結果から、焼却施設、固形燃料発電施設は、飛灰中の塩素化ダイオキシン類濃度が高値であり、同族体では、PCDF が高値であった。家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場では、臭素化ダイオキシン類のうち、PBDF が高値であった。一方、臭素系ダイオキシン類は、高値ではないものの焼却施設、固形燃料発電施設で検出されており、その濃度は、家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場の臭素系ダイオキシン類濃度より高値であった。

4) 飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中の臭素化ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の同族体濃度

飛灰、焼却灰中臭素化ダイオキシン類の実測濃度は、MoBCDD、MoBCDF が認められ、特に飛灰では、MoBCDD が高値であり、各々 111.26 ± 241.09 ng/g、 3.65 ± 2.84 ng/g であった。RDF では、すべて 0.01ngTEQ/g 未満であった。

家電リサイクル事業場及びプラスチック成形事業場で採取した固形物には、PBDD、PBDF が検出されており、家電リサイクル事業場で採取の固形物の場合、PBDD が 53.64 ± 130.11 ng/g、PBDF が 305.10 ± 503.17 ng/g と PBDF の方が高値であった。プラスチック成形事業場で採取の固形物の場合、PBDD が 109.36 ± 243.42 ng/g、PBDF が $96.38 \pm$

212.01 ng/g と PBDD の方が高値であり、家電リサイクル事業場と異なる結果であった。これは、TEQ 濃度では PBDF が高値である結果と異なる結果であった。

塩素化ダイオキシンの同族体濃度は、PCDD、PCDF が高く、特に飛灰が焼却灰より高値であった。飛灰中の PCDD は、各々 129.37 ± 250.77 ng/g、 96.58 ± 95.37 ng/g、PBDF が、 52.35 ± 503.17 ng/g、 72.21 ± 149.15 ng/g であった。家電リサイクル事業場及びプラスチック成形事業場で採取した固形物の塩素化ダイオキシン類同族体濃度は低値であった。

これらの結果から、飛灰では MoBCDD が高値である傾向がみられ、これは気中濃度と同様の傾向であった。家電リサイクル事業場とプラスチック成形事業場に関しては、臭素化ダイオキシン類が高い傾向が認められた。しかし、臭素化ダイオキシン類の場合、TEQ 濃度と実測濃度で同族体濃度に違いを認めた。

(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存在状態

PUF に捕集された気中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類をガス相、ろ紙に捕集された気中塩素化ダイオキシン類を粒子相と見なし、ガス相と粒子相の存在比について検討した。固形燃料発電施設では、濃度が検出下限以下が多く、存在比を求めることが出来なかったが、臭素化・臭素系ダイオキシン類の DF (PBDD/PBDF) 比の場合、ガス相が 0.2~4.9%、平均で 1.8 ± 7.4 %、粒子相が 95.1~99.8%、平均で 98.2 ± 7.4 % であった。MoDF (MoBCDD/MoBCDF) 比に関しては、濃度が検出下限以下が多くて存在比を求められなかった。従い、TOTAL は、 98.0 ± 6.5 % であった。

塩素化ダイオキシン類では、DF (PCDD/PCDF) 比の場合、ガス相が 8.3~45.0%、平均で 24.3 ± 20.8 %、粒子相が 55.0~91.7%、平均で 75.7 ± 20.8 % であり、Co-PCB 比の場合、ガス相が 48.6~79.9%、平均で 63.4 ± 22.9 %、粒子相が 20.1~51.4%、平均で 36.6 ± 22.9 % であり、TOTAL (DF/Co-PCB) の場合、ガス相が 37.8~70.4%、平均で 49.0 ± 23.0 %、粒子相が 29.6~62.2%、平均で 51.0 ± 23.0 % であった。

これらの結果から、臭素化ダイオキシン類は、粒子相の存在割合が高いことから、粒子として存在していることが分かった。この結果から、臭素化・臭素系ダイオキシン類は、通常の粉塵としての捕集が可能である。一方、塩素化ダイオキシン類は、DF (PCDD/PCDF) の場合、粒子としての存在する割合が高いが、Co-PCB の場合、ガスとしての存在が高く、従来どうり PUF とろ紙の併用による捕集が重要であることが分かった。

(5) 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組成比

1) 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組成比

実測濃度でみたとき、臭素化・臭素系ダイオキシン類の組成比は、焼却施設、固形燃料発電施設の場合、MoBCDF が最も高く、各々 47.2%、63.2% であり、家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場は、PBDF が最も高く、各々 96.8%、99.6% であった。一方、塩素化ダイオキシン類は、焼却施設、固形燃料発電施設の場合、PCDF が最も高く、各々

62.9%、59.2%であり、家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場は、Co-PCB が最も高く、各々79.4%、66.2%であった。

これらの結果は、臭素化・臭素系ダイオキシンの場合、焼却施設、固形燃料発電施設が MoBCDF 曝露が主体で、家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場が PBDF 曝露が主体と考えられた。また、塩素化ダイオキシン類の場合、焼却施設、固形燃料発電施設が PCDF 曝露が主体で、家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場が Co-PCB 曝露が主体と考えられた。

2) 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組成比

臭素化・臭素系ダイオキシン類では、焼却施設、固形燃料発電施設の飛灰の MoBCDD が高値で、各々96.2%、68.2%であった。焼却灰に関しては、固形燃料発電施設で採取した焼却灰の MoBCDD が 71.8%と高値であった。家電リサイクル事業場、プラスチック成形では、臭素化ダイオキシン類が高値であるが、家電リサイクル事業場で採取した固形物の場合、PBDF が 85.0%、プラスチック成形事業場では PBDD が高値で 53.2%であった。

塩素化ダイオキシン類の同族体組成比は、焼却施設の飛灰の場合、PCDD が高値で 70.4%、焼却施設の焼却灰、固形燃料発電施設の飛灰、焼却灰では、PCDF が高値で各々69.8%、56.0%、63.1%であった。RDF は、Co-PCB が高値で 71.8%であった。家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場では、Co-PCB が高値で各々94.0%、100%であった。

(6) 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・異性体分布

気中および飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中の同族体・異性体分布を明らかにした。詳細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

三年間の調査により一般廃棄物焼却処理工場の労働者 72 人、産業廃棄物焼却処理工場の労働者 23 人、そして家電製品リサイクル工場の労働者 11 名、合計 106 人の調査を行った。TEQ 換算値でみると血液中塩素化ダイオキシン類濃度は最小値 4.8 pgTEQ/g-lipid、最大値 56.0 pgTEQ/g-lipid、平均 21.4 pgTEQ/g-lipid となっており過去に報告されている一般住民及び清掃工場労働者の値と比べて差は認められなかった。血液中臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) に関しては、三から六臭素化物の合計で最小値 774 pg/g-lipid、最大値 8839 pg/g-lipid、平均 2133.1 pg/g-lipid となっており、血液中総 cPCB レベルである最小値 1880 pg/g-lipid、最大値 69902 pg/g-lipid、平均 18283.3 pg/g-lipid と比較すると少し低いレベルと考えられた。

三業種間の比較において産業廃棄物焼却処理集団は他の二集団と比較して 12378PeCDD、123678HxCDD、123789HxCDD、23478PeCDF、123478HxCDF、123678HxCDF、234678HxCDF、1234678HpCDF が高く、33'44'TeCB、22'4TrBDE、33'4TrBDE、

23'44'TeBDE、33'44'TeBDE、23'44'5PeBDE、22'44'55'HxBDE が低かった。家電製品リサイクル集団は他の二集団もしくは何れかの集団より 33'44'TeCB、233'44'PeCB が高かった。一方、血液中ダイオキシン類及び PBDE 濃度間の相関関係は、ダイオキシン類間では相関係数が高かったが、ダイオキシン類と PBDE 間では一部有意な相関関係が認められたものもあったが相関係数はそれほど高くはなかった。また、ダイオキシン類は年齢と高い相関関係を示していたが、PBDE 異性体の一部に有意な相関関係が認められたものの相関係数はそれほど高くはなかった。その上、年齢と有意な相関があった PBDE 異性体はダイオキシン類とも有意な相関を示した。他方、家電製品リサイクル集団で高くなっていた PBDE 異性体は何れも年齢と相関関係が認められなかった。これらの結果を考慮すると、ダイオキシン類は主として日常生活からの曝露であるのに対して、PBDE は一部の異性体を除くと日常生活以外からの曝露が疑われた。特に 33'44'TeCB、233'44'PeCB に関しては家電製品リサイクル工場での曝露が疑われた。

血液・生化学・内分泌検査値と血液中ダイオキシン類、PBDE 濃度との関係は、年齢、血液中ダイオキシン類濃度、血液中 PBDE 濃度相互間に複雑な相関関係があるため、重回帰分析で解析した。寄与率が 15%以上で線型モデル式を当てはめることができたのが白血球数、ヘマトクリット値、血小板数、 γ -GTP、血糖、クレアチニン、総コレステロール、LH、FSH、Estradiol、Testosterone であった。しかし、係数に一定の傾向を示したのは、血小板数に対して PCDF、cPCB、PBDE が低下方向へ働いていたのと、 γ -GTP に対して PBDE が上昇方向へ働いていた場合だけであった。これらの結果より、ダイオキシン類、PBDE が生体に影響を及ぼしていることを示唆する結果が得られたが、どの物質がどのような影響を及ぼしているかを結論づけるためにはまだ十分なデータではないと考えられた。

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) 分析法の開発

まず、血液中塩素化ダイオキシン類の測定に必要な血液量を減らす研究を行い、血液量 5 g での分析を実現した。次に以上の検討過程で得た種々の知見を基に、血液中臭素化ダイオキシン類の分析法を構築した。次にこの分析法を評価するために、精度管理用（臭素化ダイオキシン類添加）標準動物血液を作成し、他機関と測定結果を比較した。また、更なる改良を加えるために、日本バイオアッセイ研究センターで行われた毒性評価実験に用いた実験動物の臓器試料を分析した。すなわち、臭素化ダイオキシン (2,3,7,8-TeBDD) を経口投与したラットの肝臓および脂肪組織の分析を行い、曝露後の 2,3,7,8-TeBDD の濃度変化に関する知見を得た。この試料は比較的高濃度の臭素化ダイオキシンを含むため、測定過程で分析方法の最適化を併せて行うことができた。最後のこれらの知見をもとに、血液中の臭素化ダイオキシン類分析法の手順を確定した。

(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

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

(3) 清掃工場従事労働者および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類、臭素化ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類濃度の測定

インフォームドコンセントの得られた清掃工場従事労働者 20 人の血液を、臭素系難燃剤である臭素化ジフェニルエーテル類の血中濃度の順にグループ分けしたプール血液を用いて臭素化ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類を測定した。また、これを対照群と比較するため、非曝露対照者 (臭素系難燃剤を取り扱っていない職場である研究所の職員) 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について、臭素化ジフェニルエーテル類、臭素化ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類濃度を測定した。

非曝露対照者のプール血清では、臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs) の各同属体・異性体が 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。しかし、これらの濃度は清掃工場従事労働者における血液中臭素化ジフェニルエーテル類 (本研究班の分担研究者、小川らにより報告) と有意の差はなかった。

清掃工場従事労働者のプール血液からは多種の臭素化ダイオキシン類が検出され、特に毒性が強いと考えられる 2,3,7,8-TeBDD が 10~24pg/g-lipid と高濃度で検出された。また、1,2,3,7,8-PeBDD も 8.6pg/g-lipid と高濃度な試料もあった。しかし、非曝露対照者のプール血液では何れも検出限界未満であった。これは前者の分析時に比べ、測定器 (HRGC-HRMS) の感度が非常に悪く、検出下限値も非常に高い値であったためである。

臭素化ジフェニルエーテル類、塩素化ダイオキシン類およびコプラナーPCB 類について、両プール血液を比較したところ、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は職業性のものではないことが示唆された。

D. 結論

1. 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

焼却施設（一般廃棄物焼却施設 4 施設、産業廃棄物焼却施設 3 施設、合計 7 施設）、固形燃料（RDF）発電施設（2 施設）、家電リサイクル事業場（4 事業場）およびプラスチック成形事業場（3 事業場）、合計 16 施設・事業場を対象とし、作業環境空気中の粉塵濃度、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測定した。また気中濃度の発生源を明かにするため、焼却施設と固形燃料発電施設では、飛灰および焼却灰について、家電リサイクル事業場とプラスチック成形事業場では、固形物（プラスチック破砕物等）について、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測定した。

(1) 焼却施設

焼却施設における気中臭素化・臭素系ダイオキシン類は、実測濃度で $10.17 \pm 23.72 \text{pg/m}^3$ 、TEQ 濃度で 0.01pgTEQ/m^3 未満であり、4 業種中では固形燃料発電施設に次いで低値であった。気中塩素化ダイオキシン類濃度は、実測濃度で $52.34 \pm 91.43 \text{pg/m}^3$ 、TEQ 濃度で $0.56 \pm 1.02 \text{pgTEQ/m}^3$ であった。すなわち、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類はほとんどの施設で検出されたが、その濃度は塩素化ダイオキシン類と比較して約 1/15 であった。臭素化・臭素系ダイオキシン類の有害性の程度が塩素化ダイオキシン類と同程度ならば、臭素化・臭素系ダイオキシン類は、塩素化ダイオキシン類より低濃度であり、また TEQ 濃度でも低値であるので今回対象とした焼却施設に従事する労働者のリスクは低いものと考えられた。

濃度としては低かったが、気中での存在状態は臭素系ダイオキシン類が臭素化ダイオキシン類の約 3 倍多く認められた。

塩素化ダイオキシン類は、空気中濃度と飛灰中濃度間の相関が高く、塩素化ダイオキシン類曝露によるリスクの低減には、飛灰対策が最も重要な対策であることが明らかになった。なお 1 施設においては、飛灰中塩素化ダイオキシン類濃度が 3ng/g を超える値を示した。

これらの結果から、焼却施設における臭素化・臭素系ダイオキシン類の曝露は、塩素化ダイオキシン類より低く、第一次的に塩素化ダイオキシン類曝露対策を講じることにより臭素化・臭素系ダイオキシン類曝露による健康リスクは、低減されると考えられた。

(2) 家電リサイクル事業場

気中粉塵濃度は $0.70 \pm 0.51 \text{mg/m}^3$ と 4 業種の中では最高値であったが、日本産業衛生学会が勧告した粉塵許容濃度 10mg/m^3 より低く、それほど粉塵曝露が大きいとは言えない。

気中臭素化・臭素系ダイオキシン類は、実測濃度で、 $600.05 \pm 593.75 \text{pg/m}^3$ 、臭素化ダイオキシン類の TEQ 濃度で $2.76 \pm 2.36 \text{pgTEQ/m}^3$ であり、4 業種の中ではプラスチック成形事業場に次いで高値であった。

臭素化・臭素系ダイオキシン類の気中での存在状態は、粒子相が $99.8 \pm 0.4\%$ であり、粉塵としての労働衛生対策が可能であることが分かった。同族体の存在比は、PBDD/PBDF が平均で 99.6% を占め、大部分が臭素化ダイオキシン類であり、特に PBDF が全体の 96.8% を占めた。

作業内容ごとの臭素化・臭素系ダイオキシン類曝露を検討すると作業分類 I のテレビキャビネット等のテレビ関連製品の手解体等で臭素化・臭素系ダイオキシン類の TEQ 濃度が最も高い結果であった。原因としては、プラスチックに添加された臭素系難燃剤由来の臭素化・臭素系ダイオキシン類が生成されていることによると考えられた。

固形試料中の臭素化・臭素系ダイオキシン類は、 $358.74 \pm 630 \text{ ng/g}$ 、臭素化ダイオキシン類の TEQ 濃度で $1.57 \pm 2.19 \text{ ngTEQ/g}$ と 3 ngTEQ/g を超える濃度の試料も認められた。この試料は、テレビのキャビネットの粉砕試料である。また、臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体存在比は、PBDD/PBDF が 100% であり、そのうち、PBDF が 85.0% であり、この結果は、気中の同族体組成比と良く一致した結果であった。

気中塩素化ダイオキシン類濃度は、実測濃度で $68.80 \pm 54.72 \text{ pg/m}^3$ 、TEQ 濃度で、 $0.15 \pm 0.18 \text{ pgTEQ/m}^3$ であり、厚生労働省が定めた 2.5 pgTEQ/m^3 より低値であった。また、固形試料中塩素化ダイオキシン類は、実測濃度で $5.04 \pm 4.85 \text{ ng/g}$ 、TEQ 濃度で 0.01 ngTEQ/g 未満と低値であった。

これらの結果から、家電リサイクル事業場工場では、臭素化・臭素系ダイオキシン類曝露、特に PBDF 曝露のリスクが懸念され、リスク管理の立場から労働衛生対策として粉塵対策を検討すべきと考えられた。

(3) プラスチック成形事業場

気中粉塵濃度は $0.12 \pm 0.08 \text{ mg/m}^3$ であり、粉塵曝露が大きいとは言えない。

気中臭素化・臭素系ダイオキシン類は、実測濃度で $5529.10 \pm 9064.62 \text{ pg/m}^3$ 、臭素化ダイオキシン類の TEQ 濃度で、 $19.73 \pm 28.36 \text{ pgTEQ/m}^3$ であり、4 業種の中で最も高かった。臭素化・臭素系ダイオキシン類の気中での存在状態は、粒子相に $99.8 \pm 0.7\%$ 存在し、家電リサイクル事業場と同様に粉塵としての労働衛生対策が可能であることが分かった。同族体の組成比は、PBDD/PBDF が 100% を占め、すべてが臭素化ダイオキシン類であり、特に PBDF が全体の 99.6% を占めた。

固形試料中の臭素化・臭素系ダイオキシン類は、 $205.74 \pm 455.42 \text{ ng/g}$ と高い値だったが、家電リサイクル事業場から採取した固形物試料よりは低値であった。また、臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体存在比は、PBDD/PBDF が 100% であった。

気中塩素化ダイオキシン類濃度は、実測濃度で、 $14.50 \pm 10.12 \text{ pg/m}^3$ 、TEQ 濃度で、 $0.04 \pm 0.04 \text{ pgTEQ/m}^3$ と低値であった。また、固形試料中塩素化ダイオキシン類は、実測濃度で $0.24 \pm 0.48 \text{ ng/g}$ 、TEQ 濃度で 0.01 ngTEQ/g 未満と低値であった。

(4) 固形燃料発電施設

気中粉塵濃度は $0.06 \pm 0.05 \text{ mg/m}^3$ であり、高くはなかった。

気中臭素化・臭素系ダイオキシン類は、実測濃度で $1.06 \pm 2.81 \text{ pg/m}^3$ 、臭素化ダイオキシン類の TEQ 濃度で 0.01 pgTEQ/m^3 未満と他の 3 業種と比べて格段に低値であった。

飛灰、焼却灰、固形燃料中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、飛灰で $5.35 \pm 4.73 \text{ ng/g}$ 、焼却灰で 0.39 ng/g 、固形燃料で 0.01 ng/g 未満と、焼却施設の飛灰、焼却灰より大幅に低値であった。

気中塩素化ダイオキシン類は、実測濃度で $93.30 \pm 201.81 \text{pg/m}^3$ 、TEQ 濃度で $0.65 \pm 1.68 \text{pgTEQ/m}^3$ であり、4 業種中では最も高かった。気中での塩素化ダイオキシン類の存在状態（実測濃度）は、粒子相で $44.6 \pm 35.5\%$ と粉塵としての存在割合が低い。また、個々の同族体別でも粒子相での平均の存在割合が PCDD/PCDF で 68.5%、Co-PCB で 25.8% であった。これらのことから特に Co-PCB がガス相での存在割合が高いことが分かった。

(5) 4 業種についてのまとめ

焼却施設と固形燃料発電施設は、臭素化・臭素系ダイオキシン類に関して、極めて低濃度曝露といえる。臭素化ダイオキシン類と臭素系ダイオキシン類に関しては、臭素系ダイオキシン類曝露が主体である。TEQ 濃度でみたとき、リスクは極めて低いといえる。しかし、塩素化ダイオキシン類に関しては、厚生労働省の定めたダイオキシン類の管理すべき濃度 2.5pgTEQ/m^3 を超える施設も見られ、また、曝露も PCDD/PCDF 曝露、特に PCDF 曝露が主体と考えられ、今後、一層のリスク評価が重要と考えられた。

家電リサイクル事業場、プラスチック成形事業場は、焼却施設、固形燃料発電施設と異なり塩素化ダイオキシン類に関しては、極めて低濃度であり、TEQ 濃度でみたとき、リスクは低いといえる。しかし、臭素化・臭素系曝露は、中～高濃度曝露をうける可能性のある事業場も認められる。曝露は臭素化ダイオキシン類が主体であり、特に PBDF 曝露が主体と考えられる。臭素化ダイオキシン類の有害性の程度が塩素化ダイオキシン類と同等であると仮定して、塩素化ダイオキシン類の管理すべき濃度 2.5pgTEQ/m^3 と比較すると多くの場所でこの値を上回る傾向がある。これらの点から、労働者の健康確保の立場から、更なるリスク評価が必要と判断される。

臭素化・臭素系ダイオキシン類の労働衛生対策に関しては、塩素化ダイオキシン類が、ガス状及び粒子状で存在するのに対して、臭素化・臭素系ダイオキシン類は、業種別で 94.6～99.8%（平均 99.8%）が粒子状で存在するので粉塵対策で足りるものと考えられる。

ダイオキシン類の主な曝露源は、焼却施設、固形燃料発電施設では飛灰であり、家電リサイクル事業場では家電製品の破砕物から発生する粉塵と考えられる。プラスチック成形事業場では、臭素化ダイオキシン曝露が主体であることは明確であるが、採取した原料である固形物であるペレット中の臭素化ダイオキシン類の濃度が家電リサイクル事業場より採取した試料より低値であるのに高濃度の気中濃度を認めている。原因としてはペレット溶融・押出過程での温度による臭素化ダイオキシン類 (PBDF) の生成が懸念される。また、塩素化ダイオキシン類に関し、焼却施設 1 施設、固形燃料発電施設 1 施設の計 2 施設でダイオキシンの管理すべき濃度 2.5pgTEQ/m^3 を超えたが、これらの施設の特徴は、最近、建造された施設で、灰の溶融設備を持つ施設である。灰の溶融は、極めて高温で行われているが、温度上昇過程でダイオキシン類がガス状で発生している可能性が示唆される。これらの問題は今後の課題であり、リスク評価のための労働現場での長期的、継続的な調査研究が必要と考えられる。

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

一般廃棄物焼却処理工場の労働者 72 人、産業廃棄物焼却処理工場の労働者 23 人、家電製品リサイクル工場の労働者 11 名、合計 106 人について調査した。TEQ 換算値でみると血液中塩素化ダイオキシン類濃度は最小値 4.8 pgTEQ/g-lipid、最大値 56.0 pgTEQ/g-lipid、平均 21.4 pgTEQ/g-lipid となっており過去に報告されている一般住民及び清掃工場労働者の値と比べて差は認められなかった。血液中臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDE) は、三から六臭素化物の合計で最小値 774 pg/g-lipid、最大値 8839 pg/g-lipid、平均 2133.1 pg/g-lipid であり、血液中総コプラナーPCB レベルである最小値 1880 pg/g-lipid、最大値 69902 pg/g-lipid、平均 18283.3 pg/g-lipid と比較すると少し低いレベルであった。

血液中臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDE) 濃度を 3 業種間で比較すると、家電リサイクル工場でやや高い傾向があったが、3 業種間で有意の差はなかった。臭素化ジフェニルエーテル類濃度とダイオキシン類濃度について相関関係をみると、ダイオキシン類間では相関係数が高かったが、ダイオキシン類と PBDE 間では一部有意な相関関係が認められたものもあったが相関係数はそれほど高くはなかった。また、ダイオキシン類は年齢と高い相関関係を示していたが、PBDE 異性体の一部に有意な相関関係が認められたものの相関係数はそれほど高くはなかった。その上、年齢と有意な相関があった PBDE 異性体はダイオキシン類とも有意な相関を示した。他方、家電製品リサイクル集団で高くなっていた PBDE 異性体は何れも年齢と相関関係が認められなかった。これらの結果を考慮すると、ダイオキシン類は主として日常生活からの曝露であるのに対して、PBDE については工場での曝露も寄与していることが疑われたが、今回の調査対象工場における曝露量はそれほど高くないと考えられた。

血液・生化学・内分泌検査値と血液中ダイオキシン類、PBDE 濃度との関係を重回帰分析で解析した。寄与率が 15%以上で線型モデル式を当てはめることができたのが白血球数、ヘマトクリット値、血小板数、 γ -GTP、血糖、クレアチニン、総コレステロール、LH、FSH、Estradiol、Testosterone であった。しかし、係数に一定の傾向を示したのは、血小板数に対して PCDF、cPCB、PBDE が低下方向へ働いていたのと、 γ -GTP に対して PBDE が上昇方向へ働いていた場合だけであった。これらの結果より、ダイオキシン類および PBDE が生体に影響を及ぼしている可能性を示唆する結果が得られたが、どの物質がどのような影響を及ぼしているかを結論づけるにはまだ十分なデータではないと考えられた。

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

血液中塩素化ダイオキシン類の測定に必要な血液量を減らす研究を行い、血液量 5 g での分析を実現した。次に以上の検討過程で得た種々の知見を基に、血液中臭素化ダイオキシン類の分析法の手順を確定した。

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

清掃工場従事労働者のプール血液からは多種の臭素化ダイオキシン類が検出された。一方、非曝露対照者のプール血液では何れも検出限界未満であった。これは前者の分析時に比べ、測定器（HRGC-HRMS）の感度が非常に悪く、検出下限値が高い値であったためと考えられ、血液中臭素化ダイオキシン類の高感度定量に関しては課題を残した。

臭素化ジフェニルエーテル類、塩素化ダイオキシン類およびコプラナーPCB 類の各濃度を両プール血液について比較したところ、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は職業性のものではないことが示唆された。

E. 健康危険情報

特になし。

F. 研究発表

[学会発表]

- 1) Mistuhiro Kudo. Occupational exposure to dioxin and the preventive measures for incineration plant workers in Japan. 12th International Society for Respiratory Protection, November, 9th, 2004, Yokohama.
- 2) 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）
- 3) 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）
- 4) 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）
- 5) 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）

G. 知的財産権の出願・登録状況

特になし。