

座礁・漂着鯨類における残留性有機汚染物質の蓄積レベルと経年変化の解析



国末達也

愛媛大学沿岸環境科学研究センター

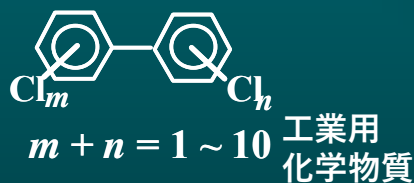
ES-BANK
Environmental Specimen Bank for Global Monitoring

EHIME UNIVERSITY
CMES
CENTER FOR MARINE ENVIRONMENTAL STUDIES

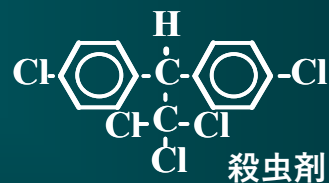
残留性有機汚染物質 (POPs)

- ・ 環境残留性
- ・ 生物蓄積性
- ・ 内分泌攪乱作用

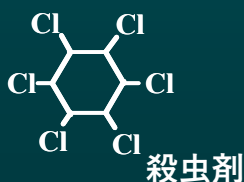
PCB



DDT



HCH



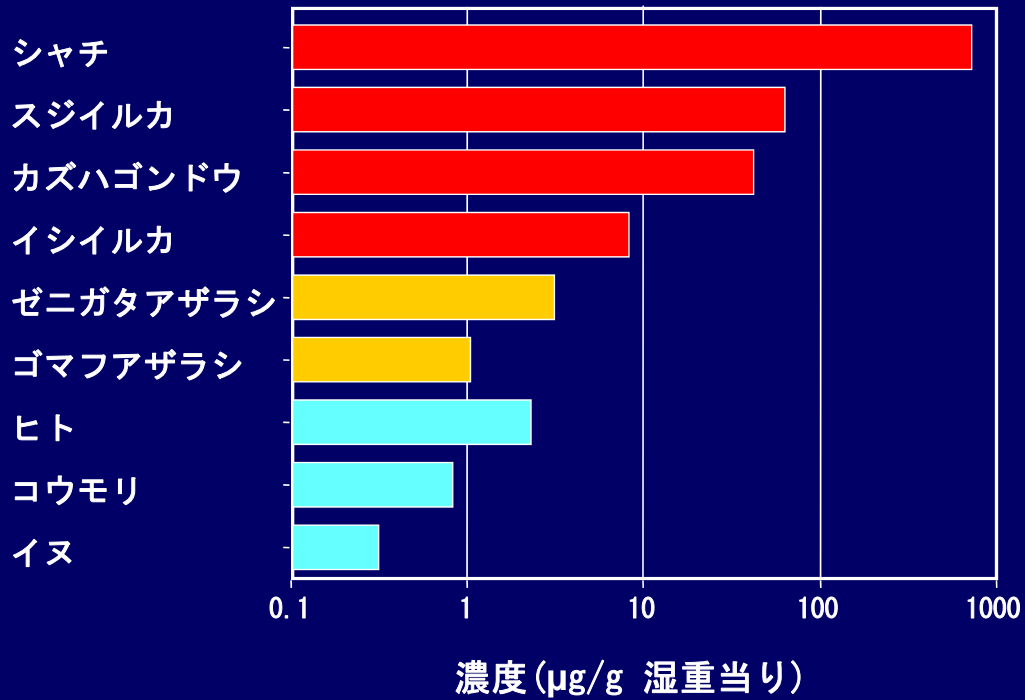
Chlordane (CHL)



HCB



日本の陸域および近海に生息する 哺乳類のPCB蓄積濃度



1980年以降に発生したイルカとアザラシの大量死の例



POPs条約

(残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約)

1995年 国連環境計画(UNEP)の中でワシントン宣言が採択

POPsの排出を規制するために法的拘束力のある国際的な枠組みを確立

製造・使用の廃絶、排出の削減
POPsを含む廃棄物の適正処理

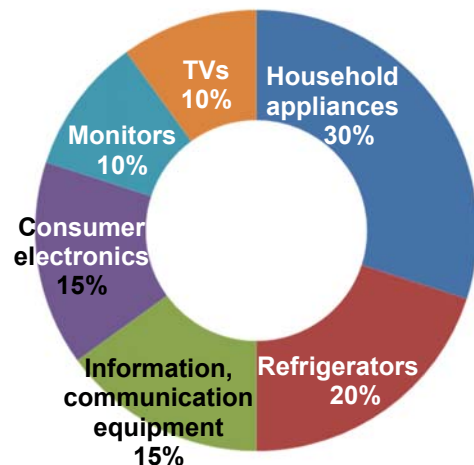
5回の政府間交渉会議

2001年 ストックホルム会議でPOPs条約が採択

2004年 発効(164カ国が締結)

締結国は条約を担保できるような国内法で規制

電子・電気機器廃棄物(E-waste)



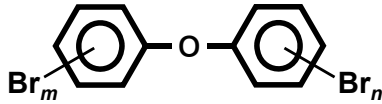
- 世界における総発生量:
年間2~5千万トン
- 年間3~5%で発生量が増加

(Basel Action Network Report)

臭素系難燃剤(BFRs)

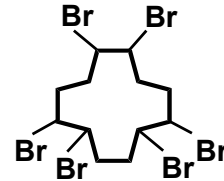
PBDEs

(ポリ臭素化ジフェニルエーテル)



HBCDs

(ヘキサブロモシクロデカン)



- ✓ 電子・電気機器、その他樹脂・繊維製品の難燃剤として添加
- ✓ 環境残留性・移動拡散性
- ✓ 甲状腺ホルモンのかく乱、神経系への影響、免疫毒性等
- ✓ 燃焼・光分解等で臭素化ダイオキシン類を発生

POPs条約に追加登録

2009・2017年: Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Deca-BDEs

2013年: HBCDs

POPs条約の発効後の展開

締約国会議

(1-3) 2005・2006・2007年5月、第1回(ウルグアイ)・第2回(ジュネーブ)・第3回(セネガル)
締約国会議が開催

(4) 2009年5月、第4回締約国会議が開催(ジュネーブ)
附属書に9種の化学物質を追加掲載する決定が採択

附属書A(廃絶): **PBDEs** (テトラブロモジフェニルエーテル ペンタブロモジフェニルエーテル ヘキサブロモジフェニルエーテル ヘプタブロモジフェニルエーテル)、ペンタクロロベンゼン、クロルデコン ヘキサブロモビフェニル HCH(リンデン α-ヘキサクロロシクロヘキサン β-ヘキサクロロシクロヘキサン)

附属書B(制限): **パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)とその塩** **パーフルオロオクタンスルホン酸フルオリド(PFOF)** → 有機フッ素化合物

附属書C(非意図的生成物): **ペンタクロロベンゼン**

(5) 2011年4月、第5回締約国会議が開催(ジュネーブ)

(6) 2013年5月、第6回締約国会議が開催(ジュネーブ)

附属書A(廃絶): **HBCDs** (ヘキサブロモシクロデカン)

(7) 2015年5月、第7回締約国会議が開催(ジュネーブ)

附属書A(廃絶): **ポリ塩化ナフタレン**、**ヘキサクロロブタジエン**、**ペンタクロロフェノール**

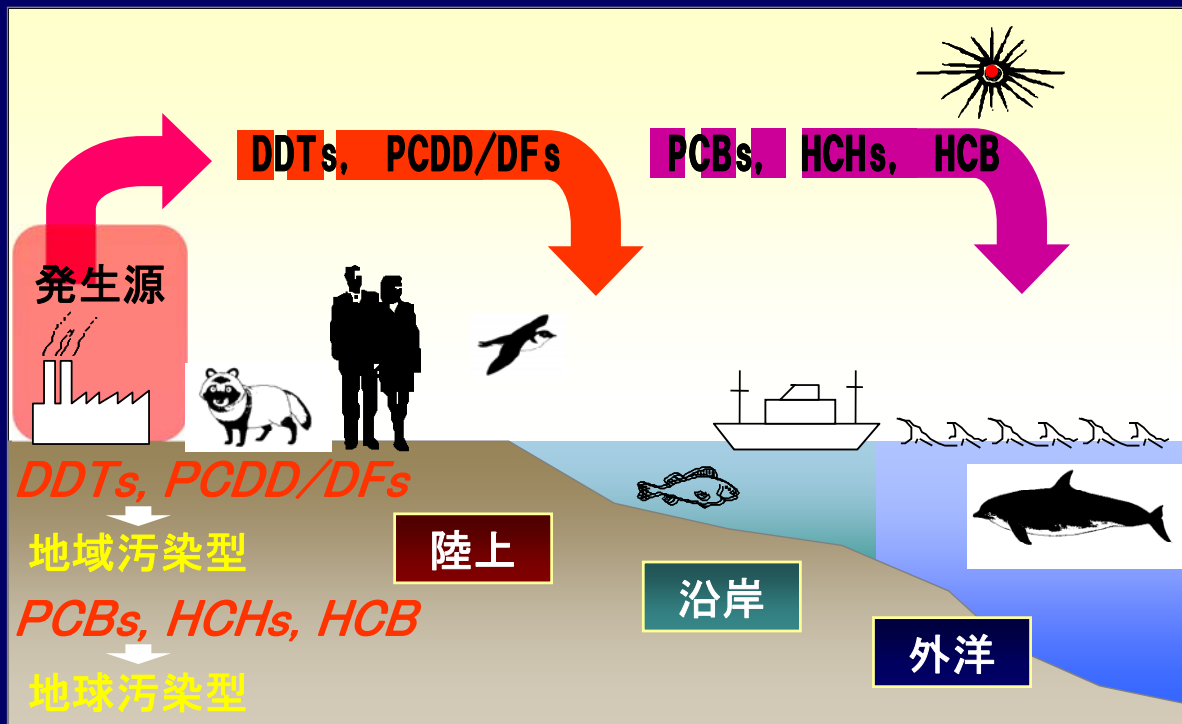
(8) 2017年5月、第8回締約国会議が開催(ジュネーブ)

附属書A(廃絶): **DecaBDE** (デカブロモジフェニルエーテル)

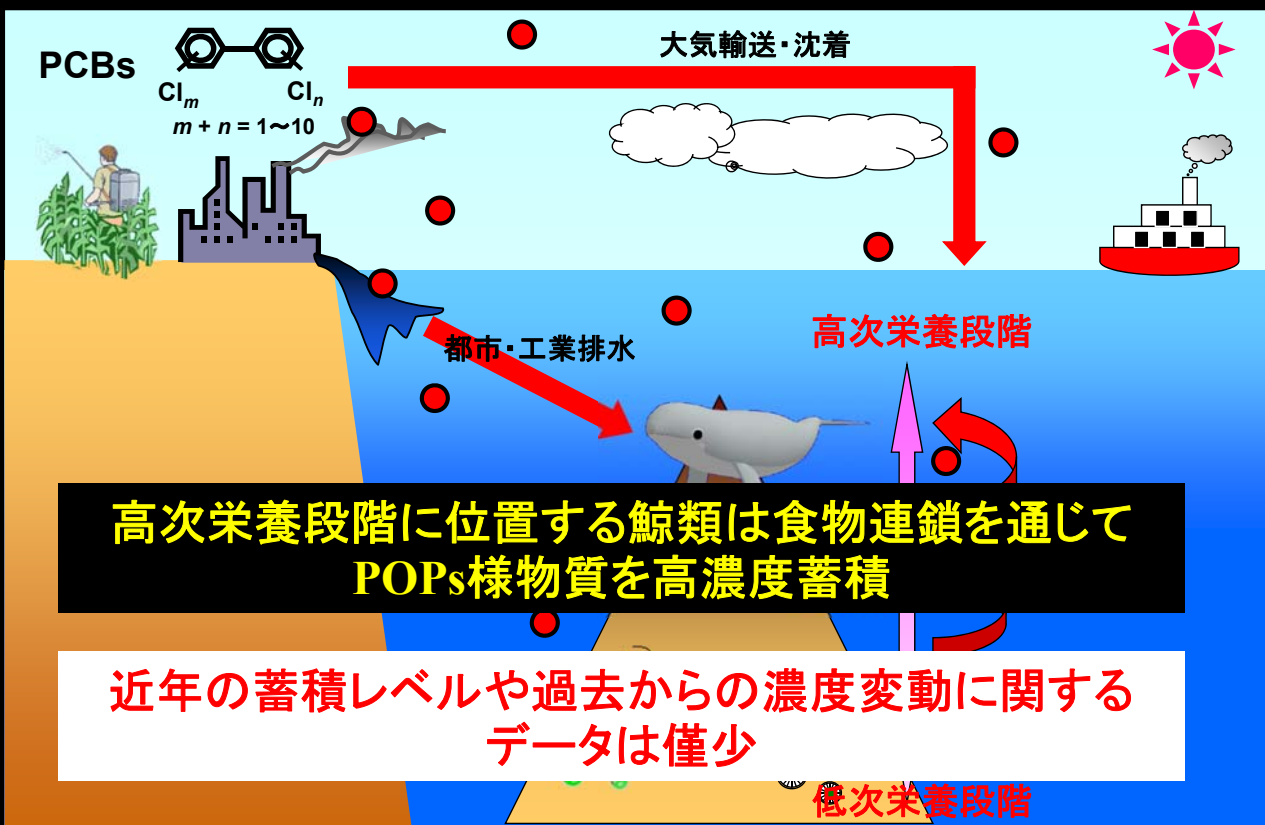
附属書A(廃絶): **短鎖塩素化パラフィン(SCCP)**

附属書C(非意図的生成物): **ヘキサクロロブタジエン**

有害物質の環境挙動



環境汚染物質の生物濃縮



高次栄養段階に位置する鯨類は食物連鎖を通じて
POP_s様物質を高濃度蓄積

近年の蓄積レベルや過去からの濃度変動に関する
データは僅少



座礁
(死亡個体)



運搬



保管



CMES

生物環境試料バンク(*es-BANK*)

平成17年11月竣工(764m²)



冷凍試料保管室(-25°C)

愛媛大学の生物環境試料バンク (es-BANK)

過去半世紀の間、世界各地で環境調査を実施
多様な生物・環境試料を採取し冷凍保存



(2019年3月現在)

試料	● 魚介類	● 爬虫類	● 鳥類	水棲哺乳類		● 陸棲哺乳類	● ヒト	その他	総計
				● 鯨類	● 鯨類				
種数	694	12	378	50	17	54	1	220	1426
試料数	21708	3559	28749	36399	8689	9385	7054	4314	119857

生物環境試料バンク

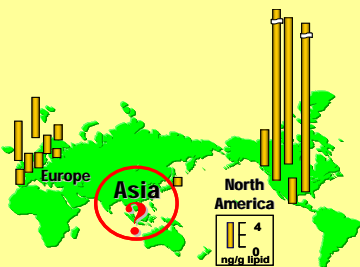


保存試料が威力を発揮する場面

有害物質の登場・社会問題化

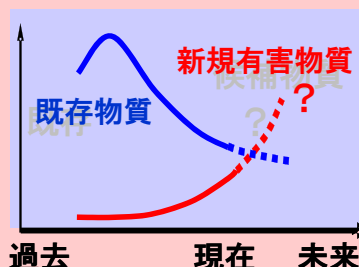
汚染の実態

- 発生源は(先進国・途上国)?
- 地域スケールか?
- 地球規模か?



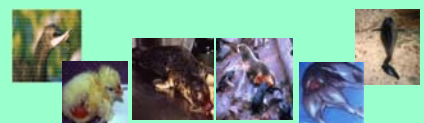
汚染の過去・現在・未来

- 開始時期は?
- 推移は?
- 将来は?



汚染の影響

- 生物蓄積性は?
- 敏感か鈍感か?
- リスクは?



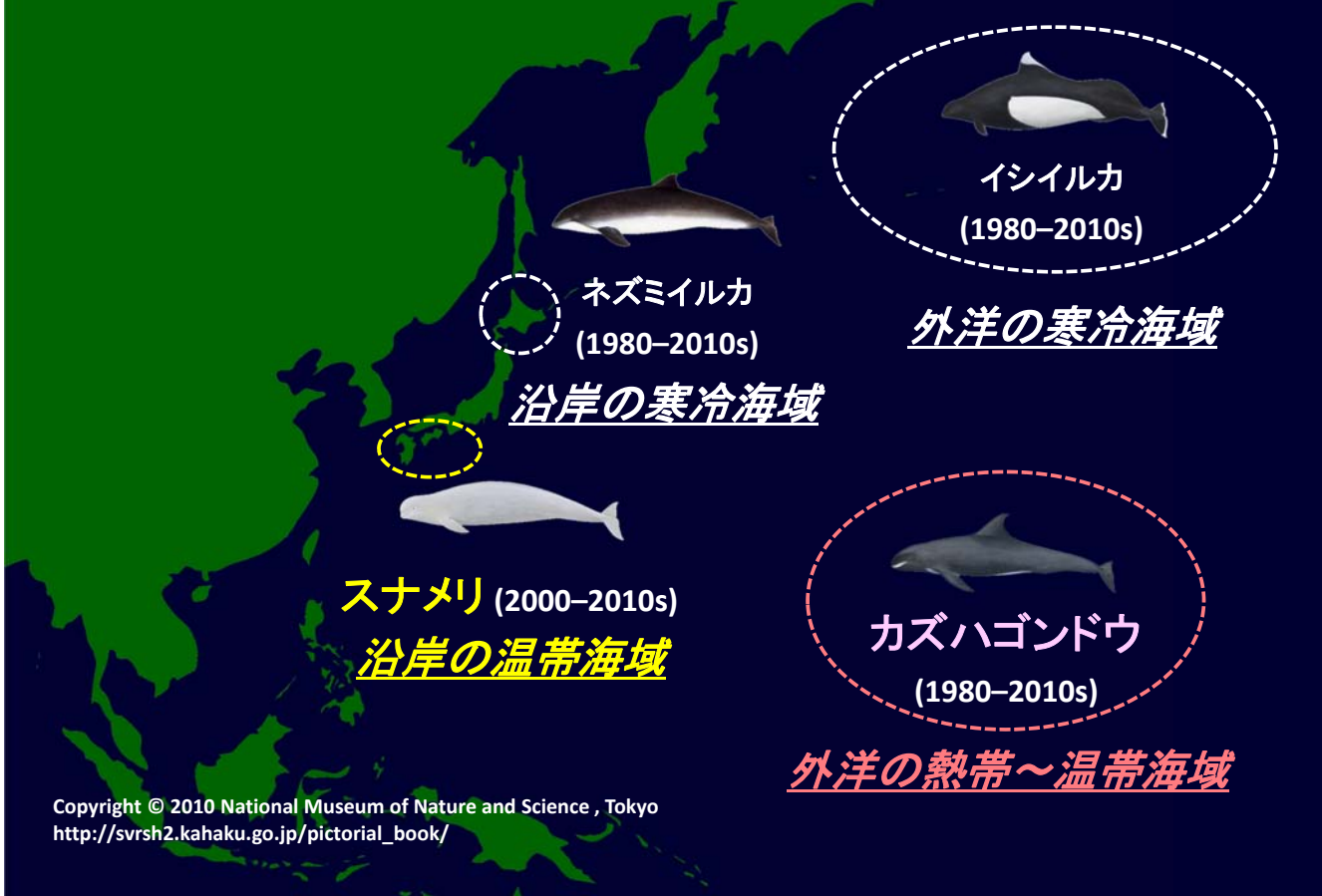
リスク評価 = F

環境要因
蓄積量
高い/低い

遺伝要因
感受性
敏感/鈍感

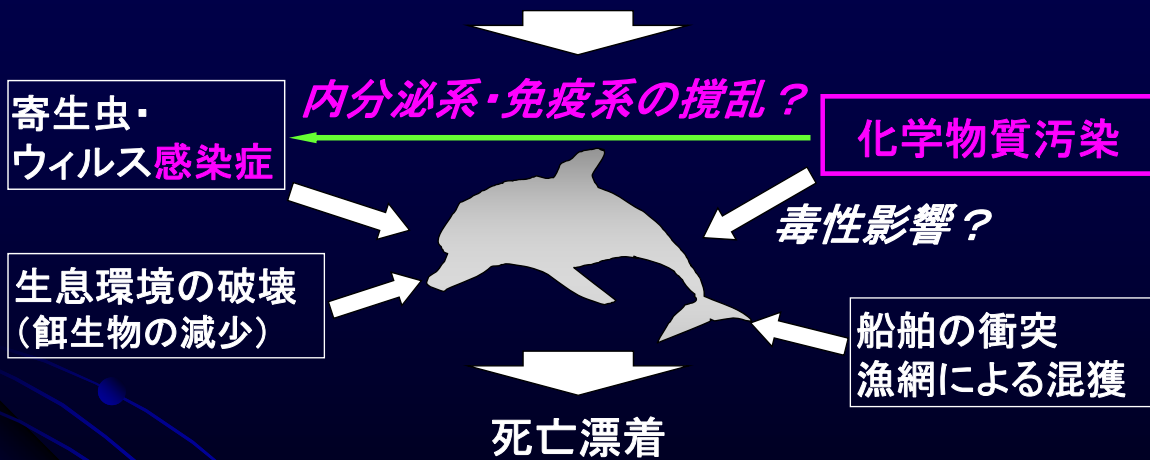
保存試料があれば上記事態に対応可

鯨類試料の特徴 (es-BANKのアーカイブ試料)



鯨類における個体数減少と座礁の要因

(例) 1976-8年から1999-2000年の約20年間に、瀬戸内海のスナメリ個体数は1/3に減少 (Kasuya et al., 2002)



集団座礁 → (例) 2015年4月10日茨城県鉾田市沿岸に約160頭のカズハゴンドウ

免疫低下・寄生虫感染に起因する聴覚神経障害
地磁気や潜水艦のアクティブソナーの影響など

対象種

カズハゴンドウ Melon-headed whale

学名：*Peponocephala electra*
体長：2.2～2.7 m
体重：160～270 kg
寿命：20年～
食性：イカ類, 小型魚類
生息域：熱帯・亜熱帯の外洋
その他：集団で行動



2015年4月に茨城県銚田市海岸に集団座礁したカズハゴンドウ (桐原正道撮影)

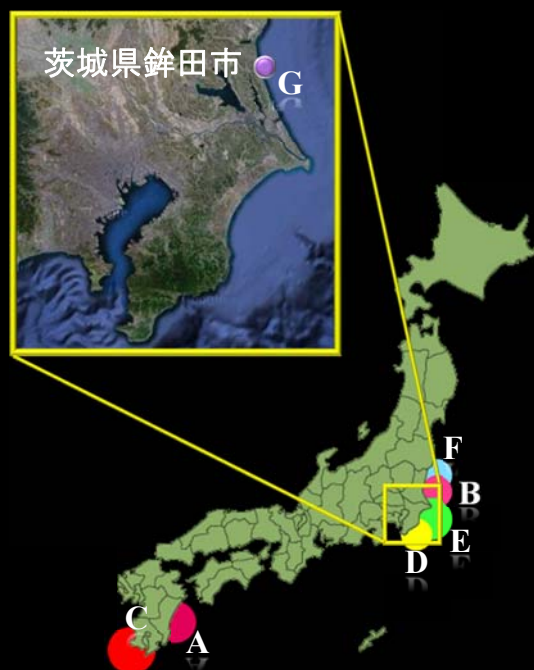


分析試料

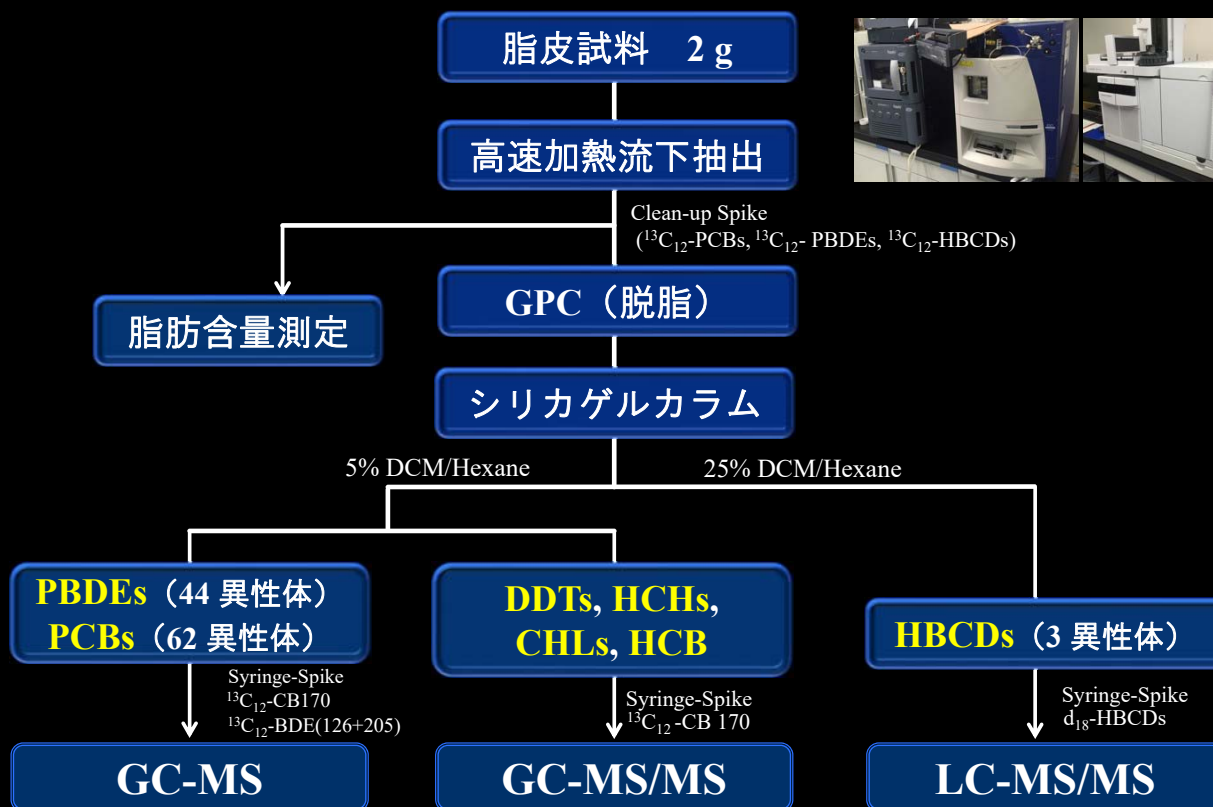
1982-2015年に座礁したカズハゴンドウ（オス）の脂皮試料

経年変化の解析に用いたes-BANK保存試料

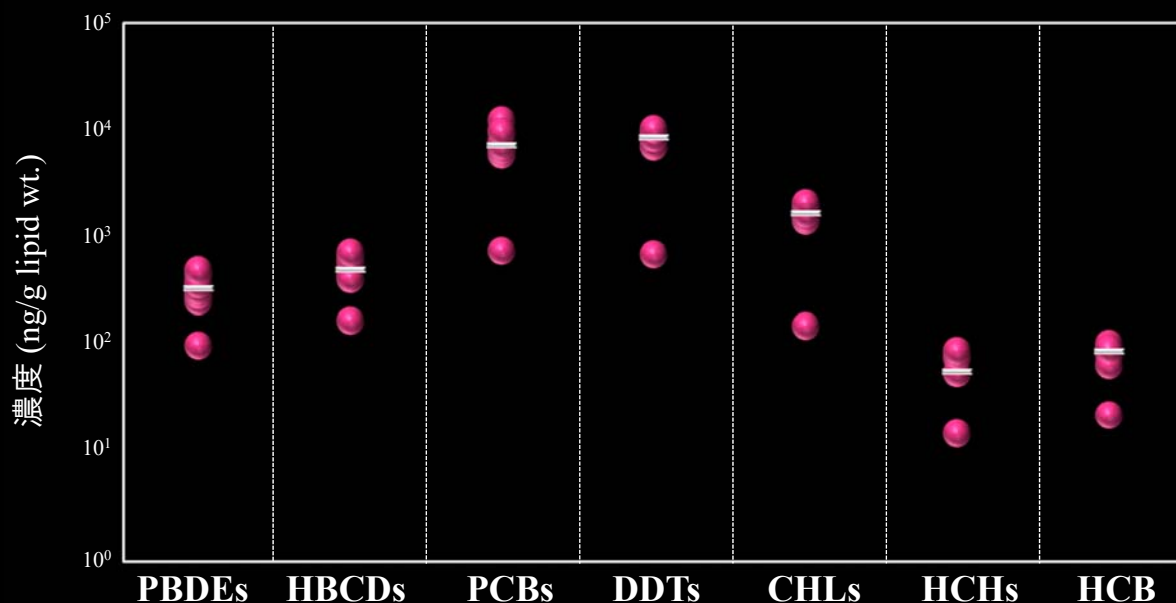
座礁年月日 (頭数)	座礁地点 (地図)	体長 (cm)	n
1982/01/03 (120～)	宮崎県宮崎市 青島 (A)	236-258	5
2001/02/11 (80～)	茨城県神栖市 波崎 (B)	243-270	4
2001/03/10 (171)	鹿児島県熊毛郡 種子島 (C)	245-261	3
2006/01/23 (20～)	千葉県旭市 (D)	234-256	3
2006/02/28 (100～)	千葉県長生郡 一宮町 (E)	238-260	4
2011/03/04 (52)	茨城県鹿島市 下津海岸 (F)	256-270	7
2015/04/09 (150～)	茨城県銚田市 京知釜海岸 (G)	244-262	7



分析法



2015年に集団座礁したカズハゴンドウの脂皮中POPs濃度



蓄積濃度順位：PCBs ≒ DDTs > CHLs > HBCDs > PBDEs > HCB > HCHs

PBDEsよりHBCDsが高値

経年変化の解析

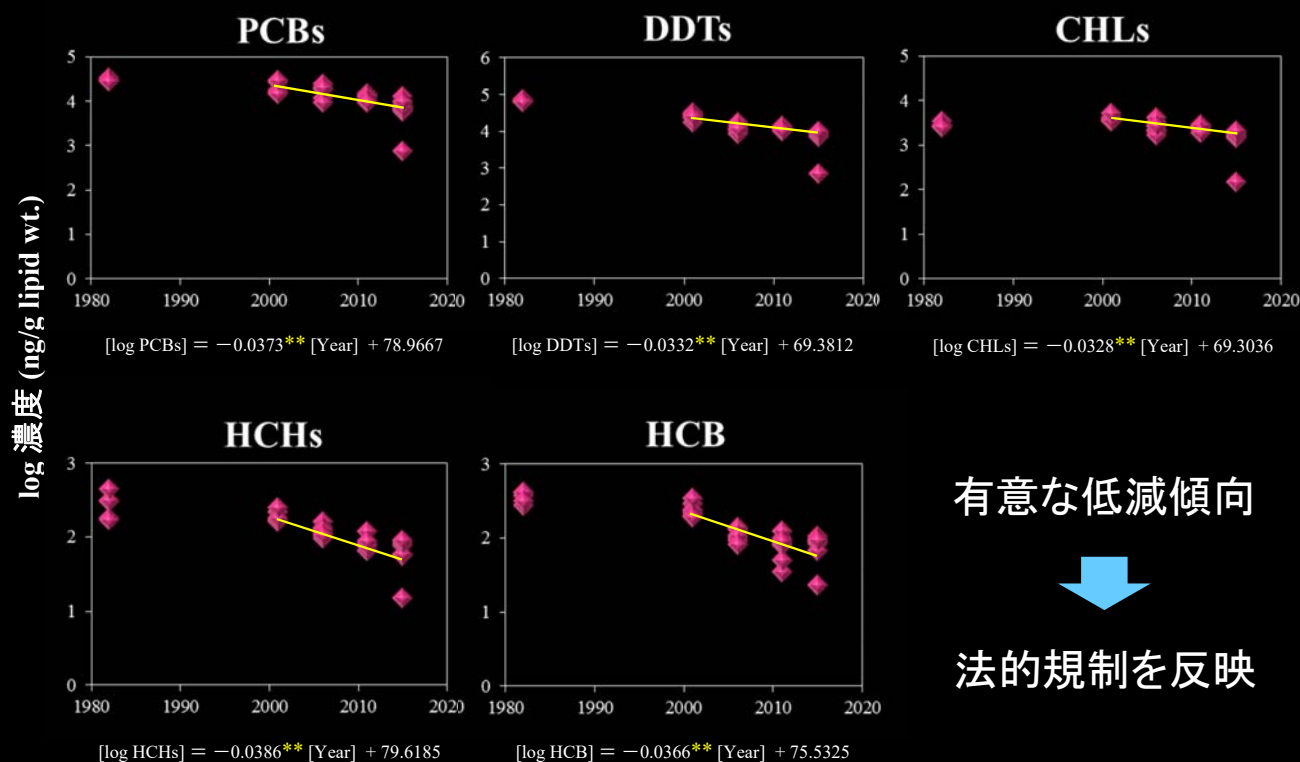
重回帰式

体長による交絡因子を取り除くため、従属変数には常用対数に変換した濃度を、独立変数には体長 (BL) と試料採取年 (Year) を組み込んだ 重回帰モデルを使用

$$\text{Log [濃度]} = \beta_1 \times \text{BL} + \beta_2 \times \text{Year}$$

*BL = 体長、Year = 採取年、 β = 偏回帰係数

経年変化 (有機塩素化合物)

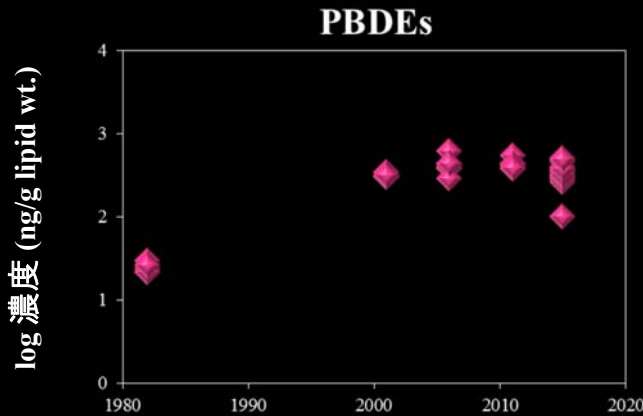


有意な低減傾向

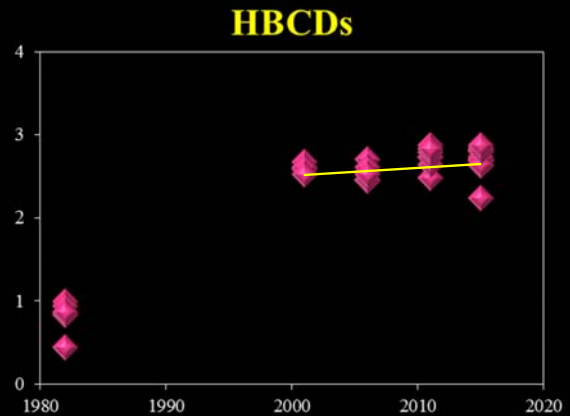


法的規制を反映

経年変化（臭素系難燃剤）



2000年以降、有意な濃度変動なし



$$[\log \text{HBCDs}] = 0.0127^* [\text{Year}] - 22.9800$$

2000年以降、有意な濃度上昇

POPs条約への追加登録年

PBDEs (tetra-hepta) → 2009年

HBCDs → 2013年

外洋汚染の長期化



スナメリ

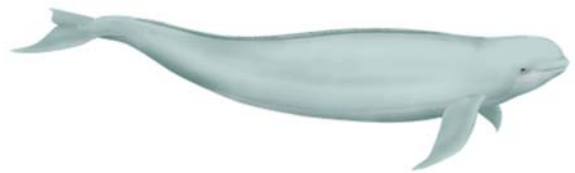
英名：Finless Porpoise

学名： *Neophocaena asiaeorientalis*

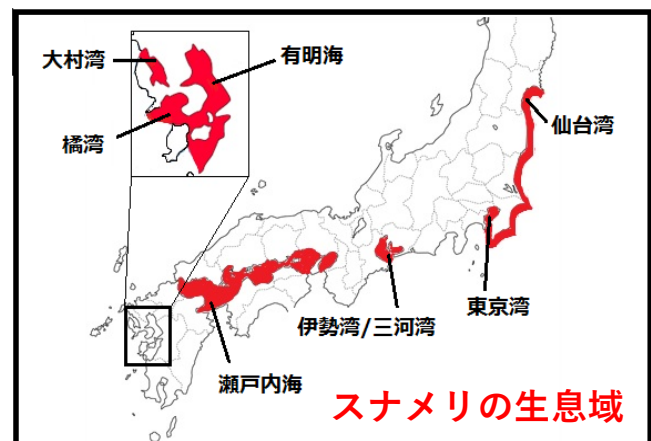
体長：0.7-1.9m

寿命：20-30年

食性：小魚、頭足類



- ◆ 日本沿岸域に広く分布する
ネズミイルカ科の小型歯鯨類
- ◆ 日本沿岸に5つの系群を形成¹
- ◆ 瀬戸内海：1970 - 2000年代に
約1/3の個体数減少²
- ◆ 大村湾と有明海で混獲や漂着が
多数報告（約20検体 / 年）³



¹Shirakihara et al., 1992, ²Kasuya et al., 2002, ³Amano et al., 2010

スナメリ

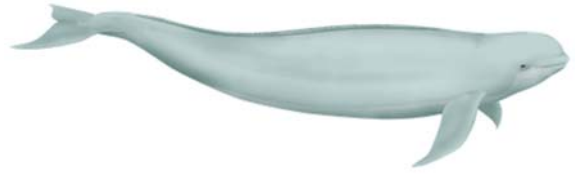
英名：Finless Porpoise

学名：*Neophocaena asiaeorientalis*

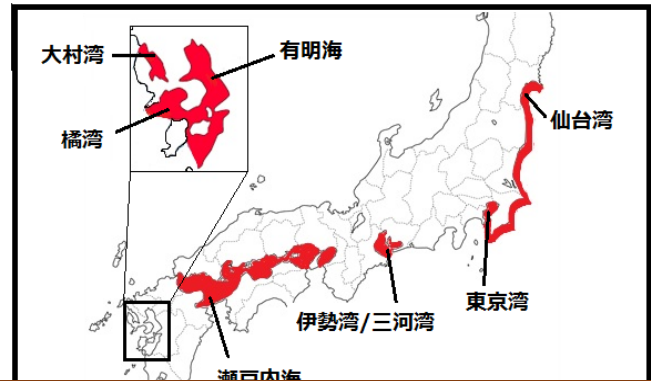
体長：0.7-1.9m

寿命：20-30年

食性：小魚、頭足類



- ◆ 日本沿岸域に広く分布する
ネズミイルカ科の小型齒鯨類
- ◆ 日本沿岸に5つの系群を形成¹
- ◆ 瀬戸内海：1970 - 2000年代に
約1/3の個体数減少²



化学物質による曝露影響が懸念

対象試料(オスの脂皮)

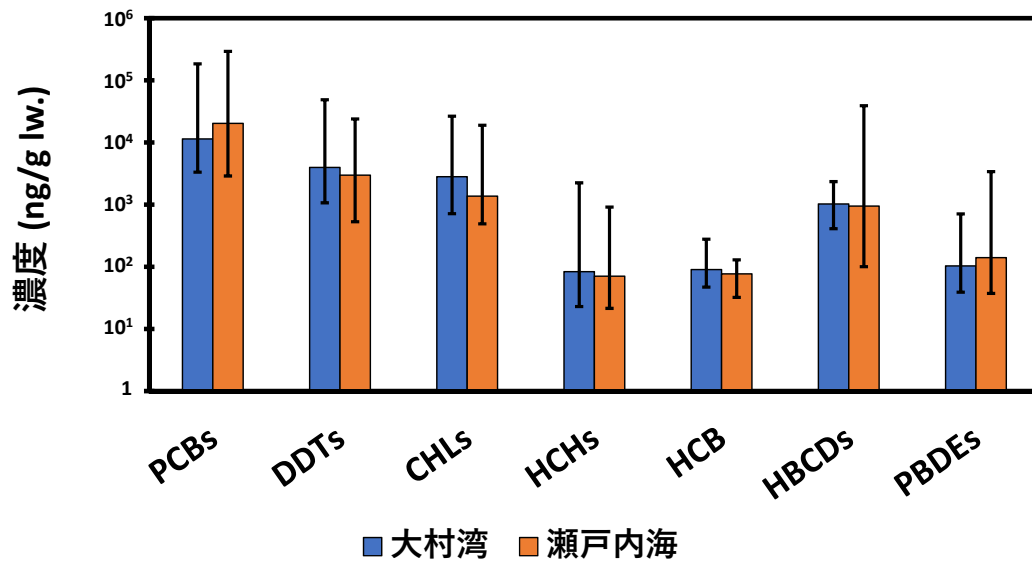
瀬戸内海系群：2013 - 2016
(n = 14)

大村湾系群：2014 - 2017
(n = 12)

Sample ID	Location	Year	BL (cm)
EW05840	大分県中津市角木 三百間海岸	2013	142
131105karita	福岡県京都郡苅田町	2013	112
EW05786	愛媛県西条市大新田沖	2014	131
EW05787	兵庫県赤穂市御崎	2014	153
EW05843	大分県別府市北浜	2014	121
EW05703	福岡県北九州市門司区伊川	2014	175
EW05836	兵庫県相生市相生 金ヶ崎	2015	104
EW05835	兵庫県姫路市白浜町 白浜海水浴場	2015	135
EW05891	愛媛県今治市伯方町北浦	2015	130
140508oaitasi	大分県大分市春日浦	2016	123
160307doi	愛媛県四国中央市土居町野田 93 付近の海岸	2016	175
160706kaigake	大阪府阪南市貝掛	2016	178
160725kannkuuoki	関西空港沖	2016	175
161015nisitottori	関西空港沖 (関空南側)	2016	114

Sample ID	Location	Year	BL (cm)
EW05761	長崎県佐世保市宮津町	2014	155
EW05773	長崎県長与町斉藤郷	2014	125
EW05857	長崎県東彼杵郡彼杵宿郷沖	2014	113
EW05757	長崎県西海市西彼町白崎郷	2015	111
EW05859	長崎県時津町西時津郷	2015	103
EW05871	長崎県東彼杵町大音琴郷	2015	140
160308川棚	長崎県東彼杵郡川棚町三越郷	2016	164
160401時津	長崎県西彼杵郡時津町浦郷	2016	140
160513琴海	長崎県長崎市琴海大平町	2016	147
170615higashisonogi	長崎県東彼杵郡東彼杵町彼杵宿郷	2017	140
171025mitugogou	長崎県東彼杵郡川棚町三越郷	2017	118
171030kawatana	長崎県東彼杵郡川棚町三越郷	2017	133

スナメリから検出された有機ハロゲン化合物の濃度



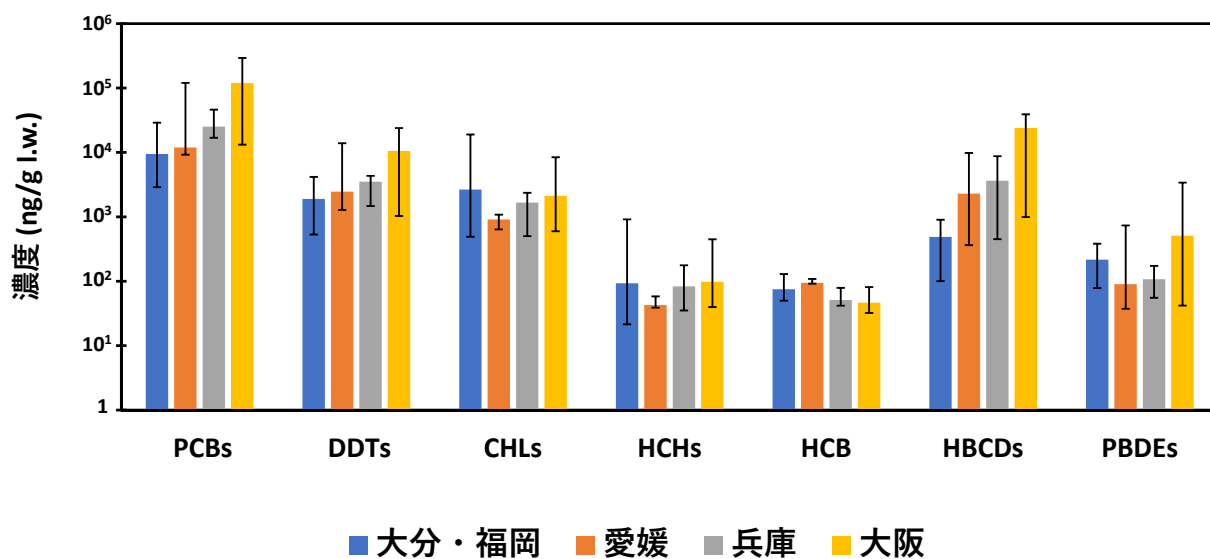
大村湾 (中央値) : **PCBs** > DDTs > CHLs > **HBCDs** > PBDEs > HCHs ≒ HCB

瀬戸内海 (中央値) : **PCBs** > DDTs > CHLs > **HBCDs** > PBDEs > HCB ≒ HCHs

瀬戸内海のスナメリの座礁地点

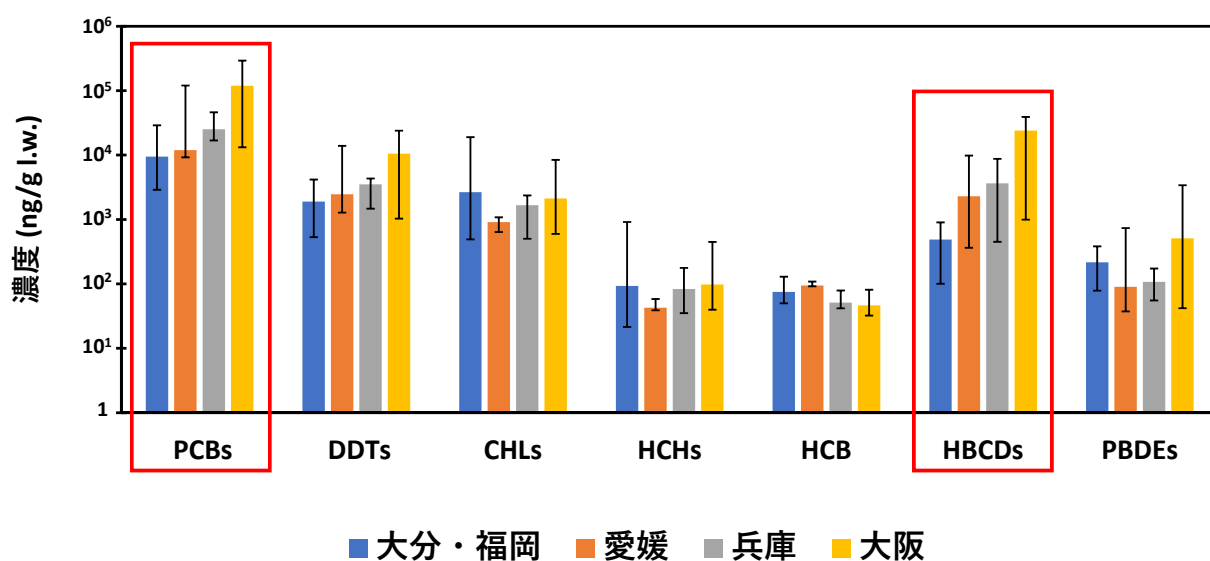


瀬戸内海における有機ハロゲン化合物濃度の地理的分布



大阪湾の漂着個体で相対的に高値

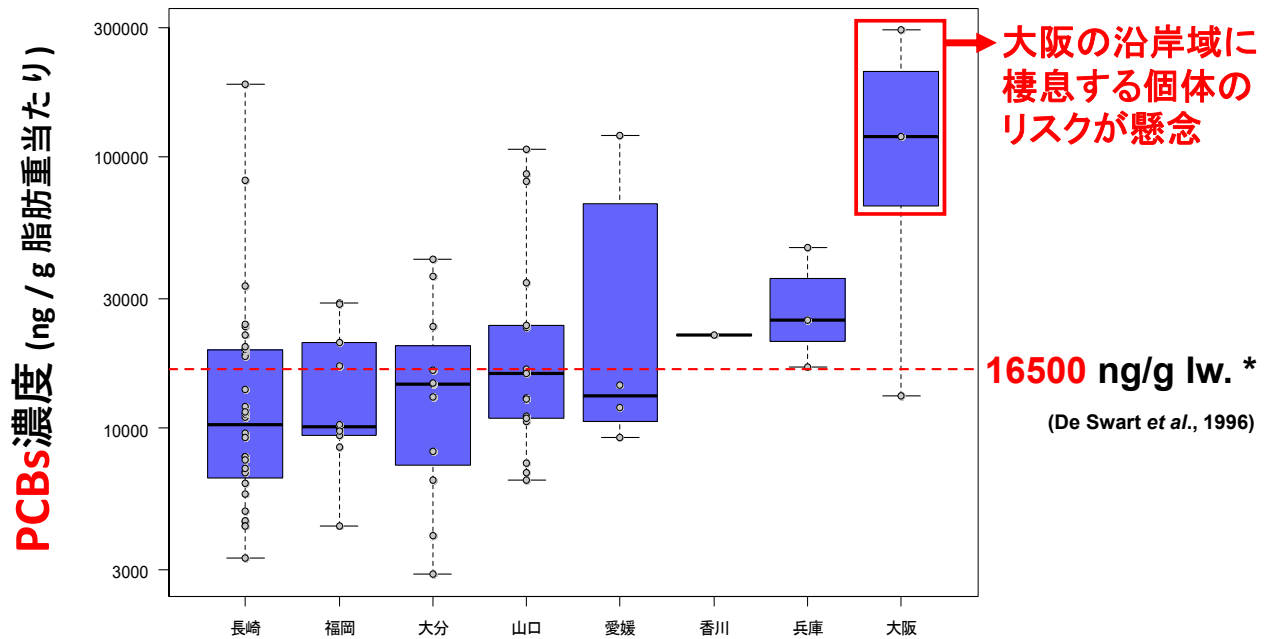
瀬戸内海における有機ハロゲン化合物濃度の地理的分布



PCBs・HBCDs : **大阪** > 兵庫 > 愛媛 > 大分・福岡

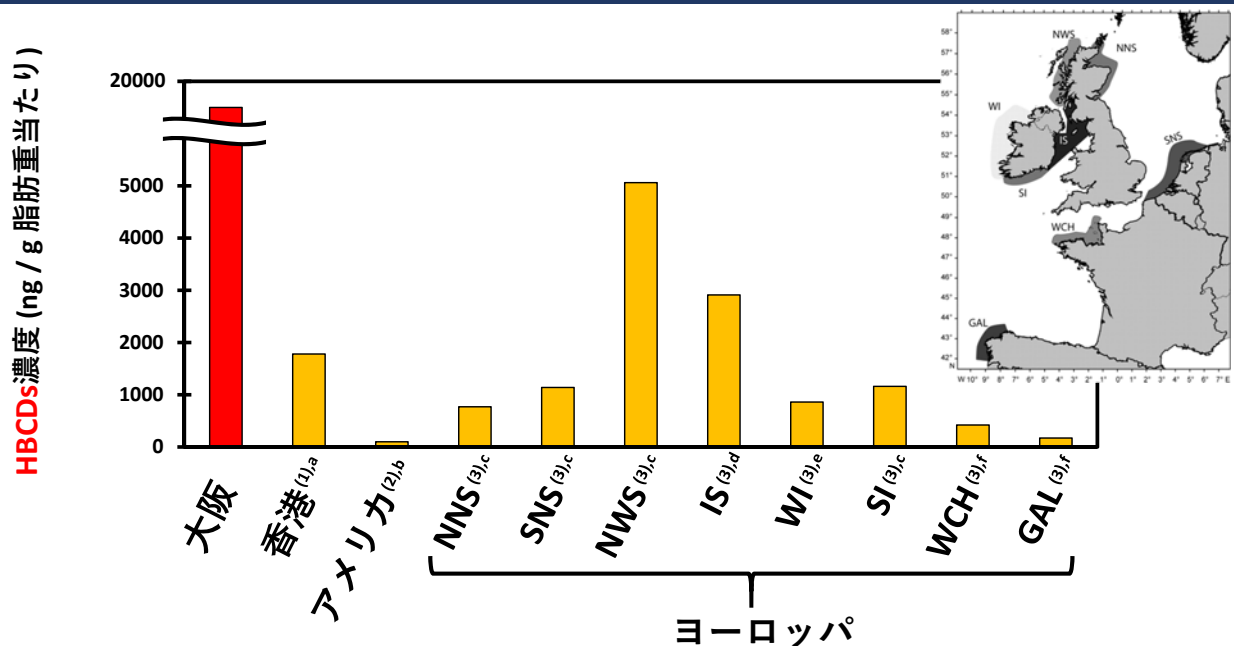
→ 大阪湾近海に特異的な汚染源？

スナメリの脂皮中PCBs濃度とゼニガタアザラシの免疫パラメータに変化を与えた報告値との比較(リスク評価)



* 2年半汚染地帯の餌(ニシン)を与えられたゼニガタアザラシと、非汚染地帯の餌を与えた個体を比較した際、有意に免疫パラメーターの値が変動した時の脂皮中PCBs濃度

ハクジラにおける脂皮中HBCDs濃度の地域間比較 (大阪湾沿岸に漂着したスナメリの高濃度蓄積)



瀬戸内海(とくに大阪湾近海)系群のHBCDs曝露影響評価が必要

a: スナメリ (2005-2015), b: タイセイヨウカマイルカ (1993-2000), c: ネズマイルカ (2001-2003), d: ネズマイルカ (2002-2003), e: マイルカ (2001-2002), f: マイルカ (年代不明)

1) Ruan et al., 2018 2) Peck, A.M et al., 2005 3) Zegers, B.N et al., 2005

対象試料(オスの脂皮:経年変化)

大村湾系群 : 2005 - 2012 (n = 20) + 2014 - 2017 (n = 12)

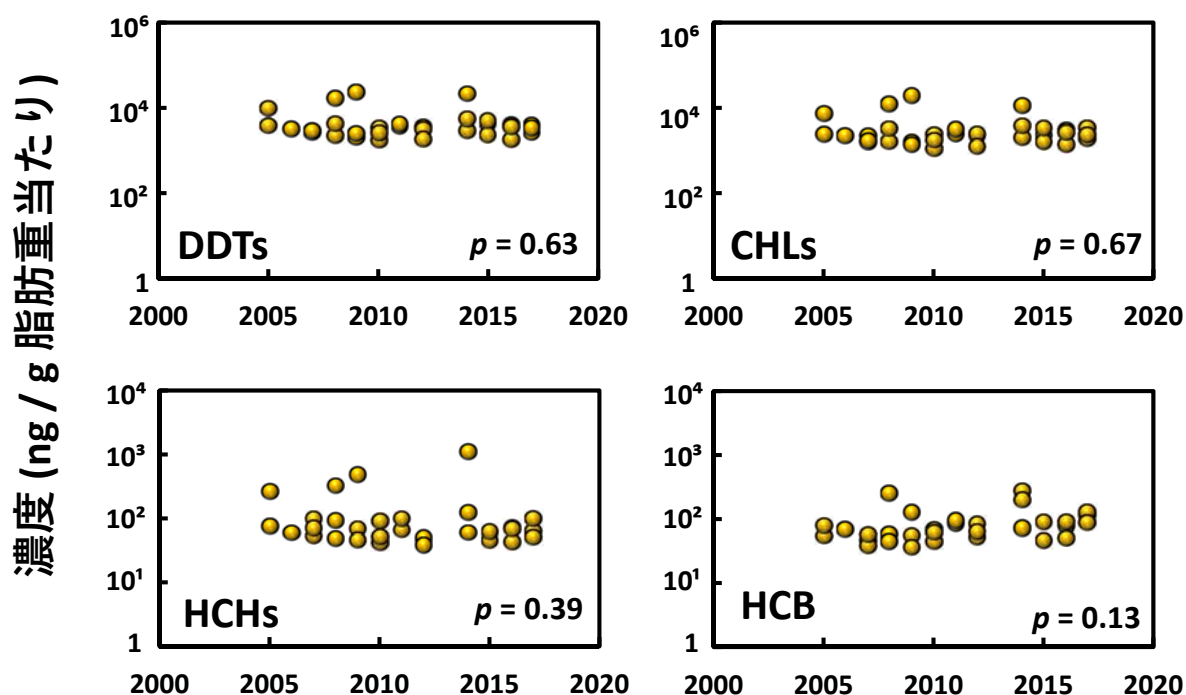
Sample ID	Location	Year	BL (cm)
EW04802	長崎県西彼町八木原郷 大石海岸沖	2005	114
EW04809	長崎県琴海町戸根原町 土井ノ浦	2005	114
EW04839	長崎県東彼杵町口木田郷	2006	162
EW04855	長崎県時津町左底郷	2007	110
EW04869	長崎県長与町斉藤郷	2007	121
EW04889	長崎県時津町左底郷	2007	125
EW05081	長崎県長崎市琴海戸根町	2008	143
EW05431	長崎県大村市	2008	125
EW05433	長崎県長崎市琴海尾戸町	2008	149
EW05082	長崎県時津町西時津郷	2009	118
EW05092	長崎県長与町斉藤郷	2009	106
EW05096	長崎県長崎市琴海戸根原町沖	2009	110
EW05098	長崎県西海市西彼町八木原郷沖	2010	139
EW05264	長崎県長崎市琴海戸根町裸島	2010	107
EW05302	長崎県長与町斉藤郷 橋詰ノ鼻	2010	159
EW05290	長崎県長与町斉藤郷 橋詰ノ鼻	2011	132
EW05436	長崎県大村市日泊町沖	2011	157
EW05606	長崎県東彼杵町口木田郷	2012	145
EW05612	長崎県時津町西時津郷	2012	128
EW05769	長崎県川棚町新谷郷	2012	129



生物環境試料バンク

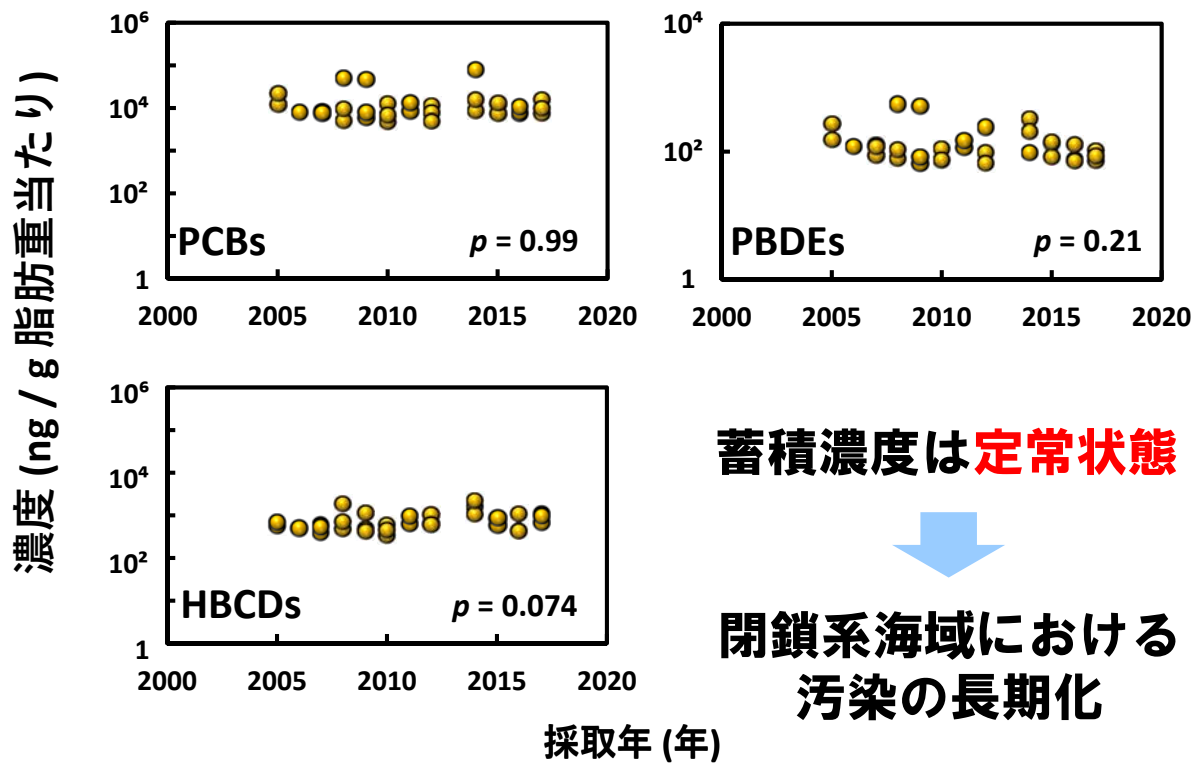


大村湾系群における脂皮中OCPs濃度の経年変化

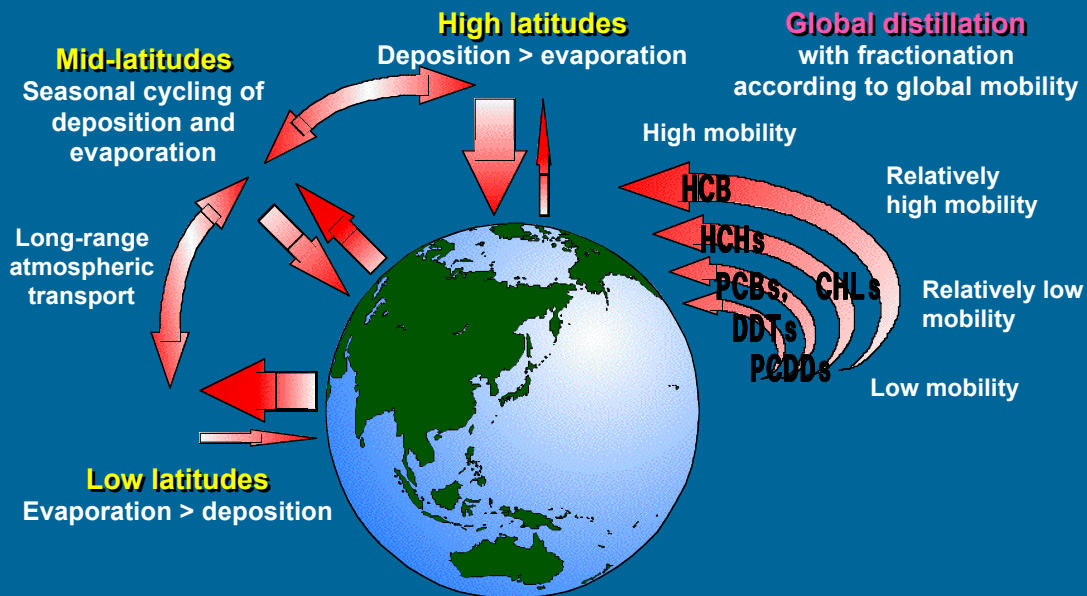


OCPsの蓄積濃度は定常状態

大村湾系群における脂皮中PCBs・BFRs濃度の経年変化



残留性有機汚染物質 (POPs) の拡散過程



Cited from Wania and Mackay (1996)

グラスホッパー(バッタ)効果



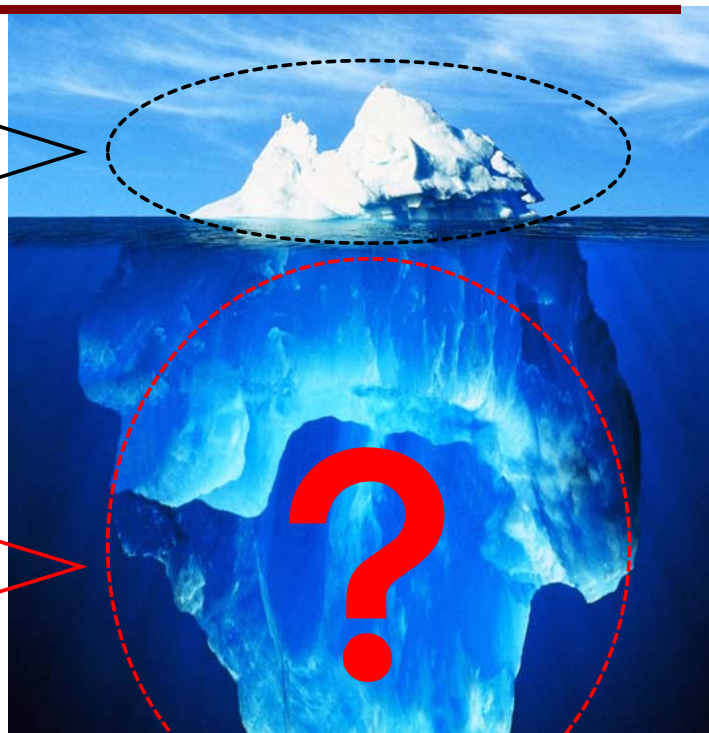
極域は有害物質の最終的な到達点

環境汚染モニタリングの問題点

既知化合物
(測定対象物質)

未知化合物

- 新規人工化合物
- 非意図的生成物
- 天然化合物
- 分解生成物



既知+未知化合物の網羅的スクリーニングを試みた研究例は極めて乏しい

CAS (Chemical Abstracts Service) 登録数

ACS | Journals | C&EN | CAS | Languages → Site Search GO
Log In To: SciFinder GO

Products Content Training Contact Us News About CAS

CAS is the WORLD'S AUTHORITY for CHEMICAL INFORMATION
CAS is the only organization in the world whose objective is to find, collect and organize all publicly disclosed substance information.
We build and maintain the world's largest collection of molecular substances, reactions, and related content that is vital to the work of researchers. More >>

CAS REGISTRY has reached 100 million chemical substances
CAS Registry Numbers provide unique identifiers to access the exact chemical needed for research, safety and compliance. LEARN MORE

Scientists Patent Experts No one else has more...
102,128,492 ORGANIC AND INORGANIC SUBSTANCES TO DATE
A global team of scientists is continually adding substance information from the world's disclosed chemistry to the CAS REGISTRYSM, the gold standard for chemical substance information.

Latest News
Elsevier Smart Charts and New STN[®] Collaboration Extends and Optimizes Intellectual Property Search Workflow
September 1st, 2015

SciFinder[®] A CAS Solution
SciFinder provides access to CAS content and delivers the information they need to.

STN[®] THE CHOICE OF PATENT EXPERTSSM
Intellectual property professionals and patent examiners worldwide rely on STN for their

◆ 2015年6月: 100,000,000種 → 2019年5月: 150,000,000種

→ 人類は産業革命以降1億種類を超える化学物質を合成
日々、多様な化学物質が生産・利用・流通・廃棄

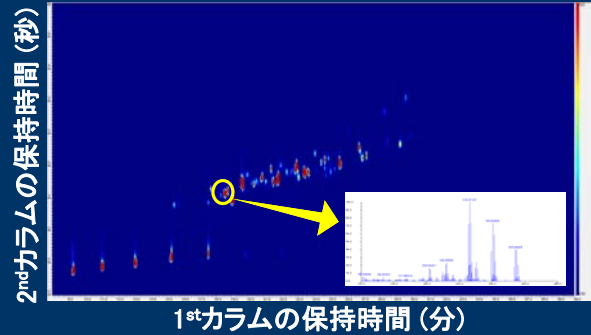
蓄積性化学物質の探索

GC×GC-HRTofFMSを用いたスクリーニング分析

二次元ガスクロマトグラフ/飛行時間型
質量分析計(GC×GC/HRTofFMS)



2次元トータルイオンクロマトグラム



鯨類組織抽出液のPOPsフラクションに含まれる化学物質(人工・天然化合物、分解生成物、非意図的生成物)のクロマトグラム & マスペクトルから構造推定

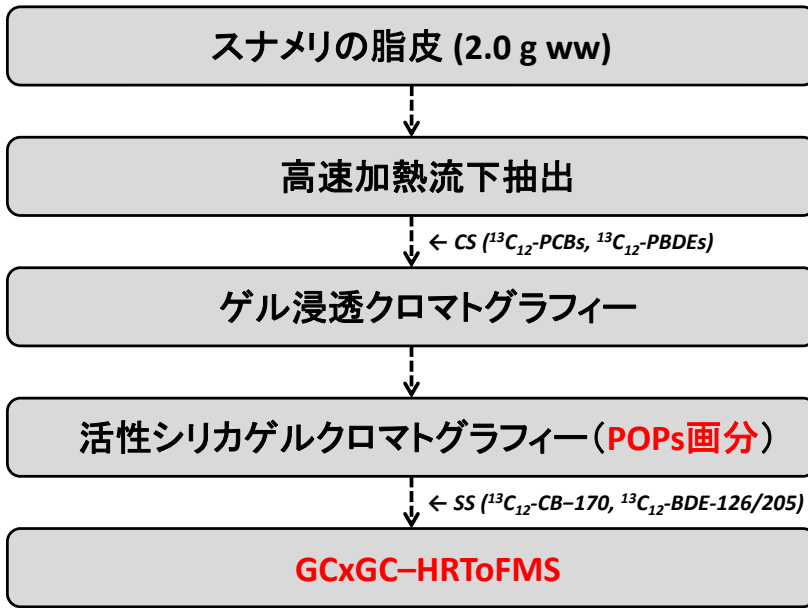
二次元ガスクロマトグラフ-高分解能飛行時間型質量分析計

- ◆ 高分離 (非極性カラム x 極性カラムを連結)
- ◆ 高感度 (S/N \geq 100: OFN 1 pg)
- ◆ 高分解能 (R \geq 6000: m/z 617)
- ◆ 高質量確度 (5 ppm)
- ◆ 広質量範囲 (m/z 4000)
- ◆ 高速データ取得 (25 Hz)
- ◆ ダイナミックレンジ4桁

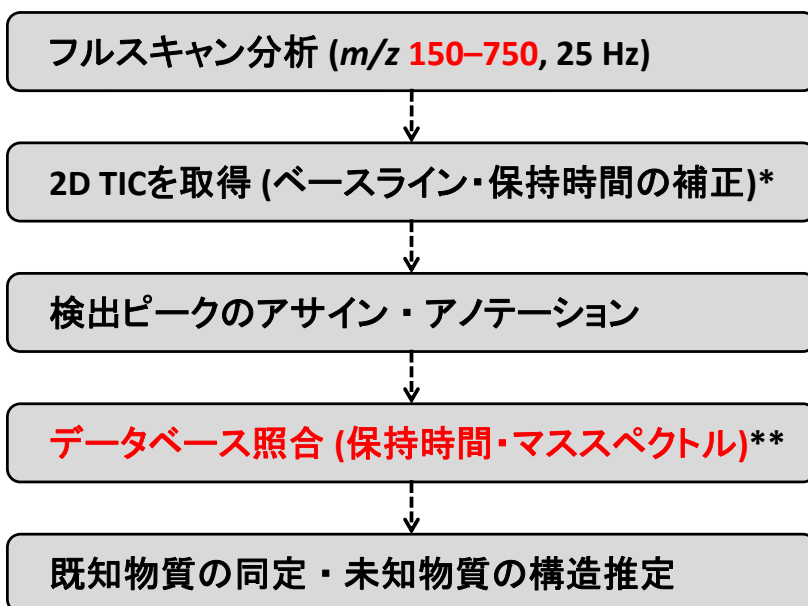


**Two-dimensional gas chromatograph-high resolution time of flight mass spectrometer
(GCxGC system: ZOEX KT2006, ToFMS: JMS-T100GCV)*

前処理・化学分析



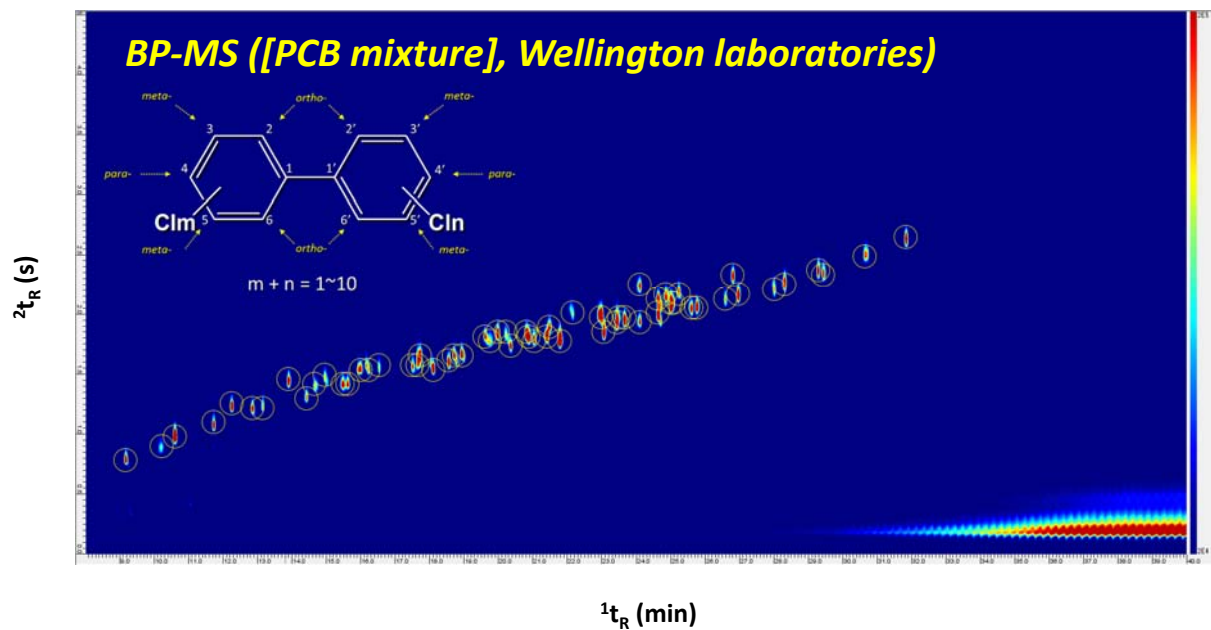
スクリーニング解析手法



*GC-Image software ver. 2.7 (GC Image LLC, USA)

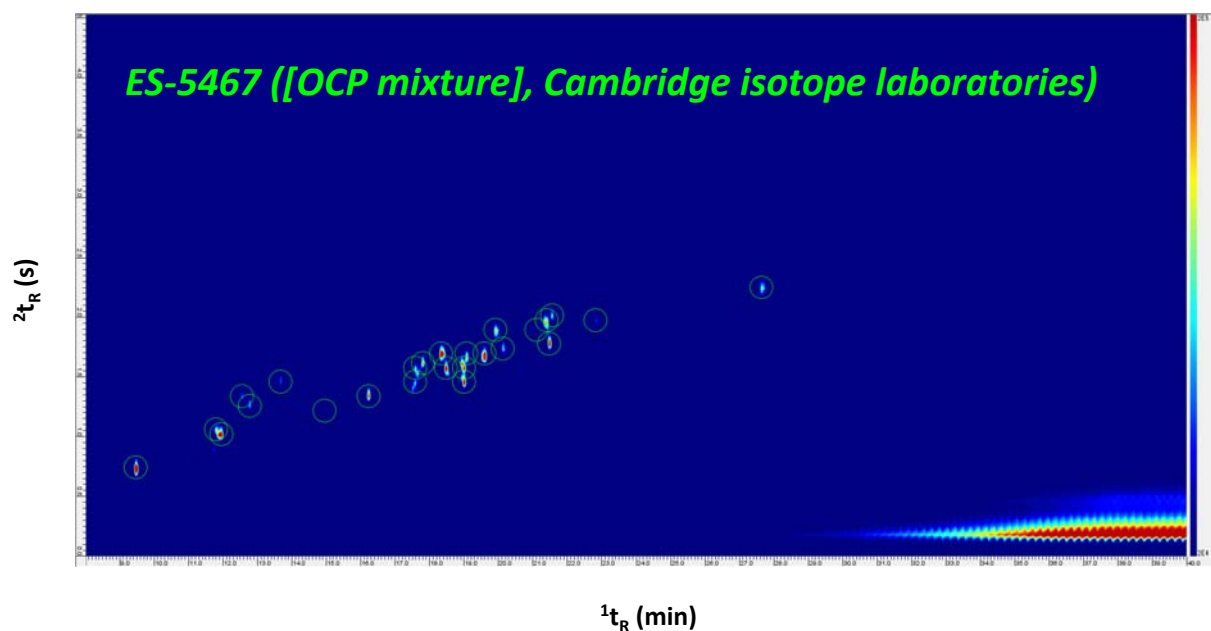
**In-house database + NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library with Search Program (NIST17)

In-house database: ポリ塩化ビフェニル (PCBs)



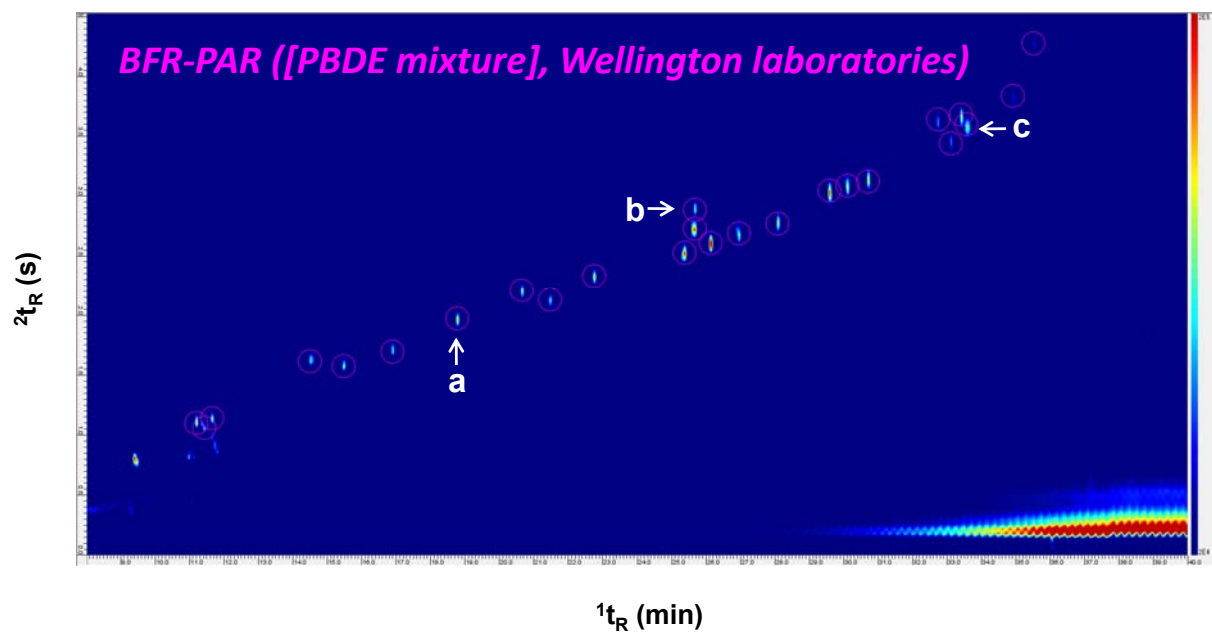
CB1, CB3, CB10/4, CB8, CB19, CB18, CB15, CB34, CB28, CB54, CB28, CB33, CB22, CB52, CB49, CB104, CB44, CB37, CB74, CB70, CB95, CB155, CB101, CB99, CB119, CB81, CB87, CB110, CB77, CB151, CB149, CB123, CB118, CB188, CB114, CB153/168, CB105, CB138/158, CB178, CB187, CB126, CB183, CB128, CB167, CB177, CB202, CB171, CB201, CB156, CB157, CB180, CB191, CB169, CB170, CB199, CB189, CB208, CB194, CB205, CB206, CB209

In-house database: 有機塩素系農薬類 (OCPs)



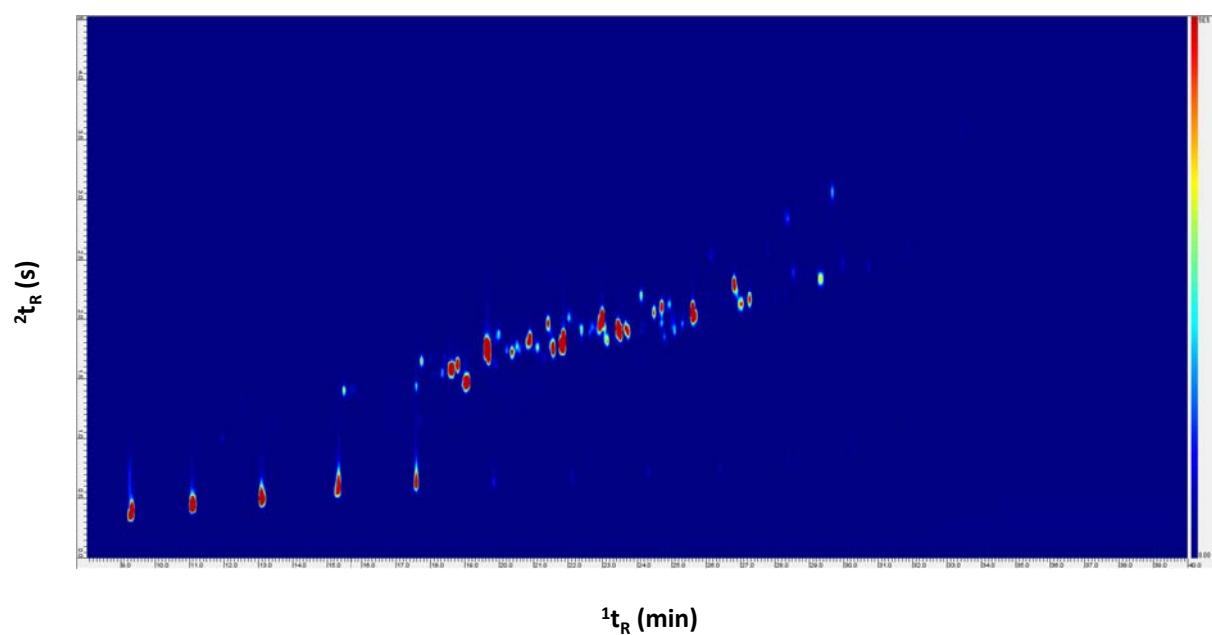
PeCBz, α -HCH, HxCBz, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, Heptachlor, Aldrin, Oxychlordane, *trans*-Heptachlor epoxide, *cis*-Heptachlor epoxide, *o,p'*-DDE, *trans*-Chlordane, *cis*-Chlordane, *trans*-Nonachlor, Endosulfan-I, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, Dieldrin, Endrin, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, *cis*-Nonachlor, Endosulfan-II, *p,p'*-DDT, Mirex

In-house database: 臭素系難燃剤 (BFRs)

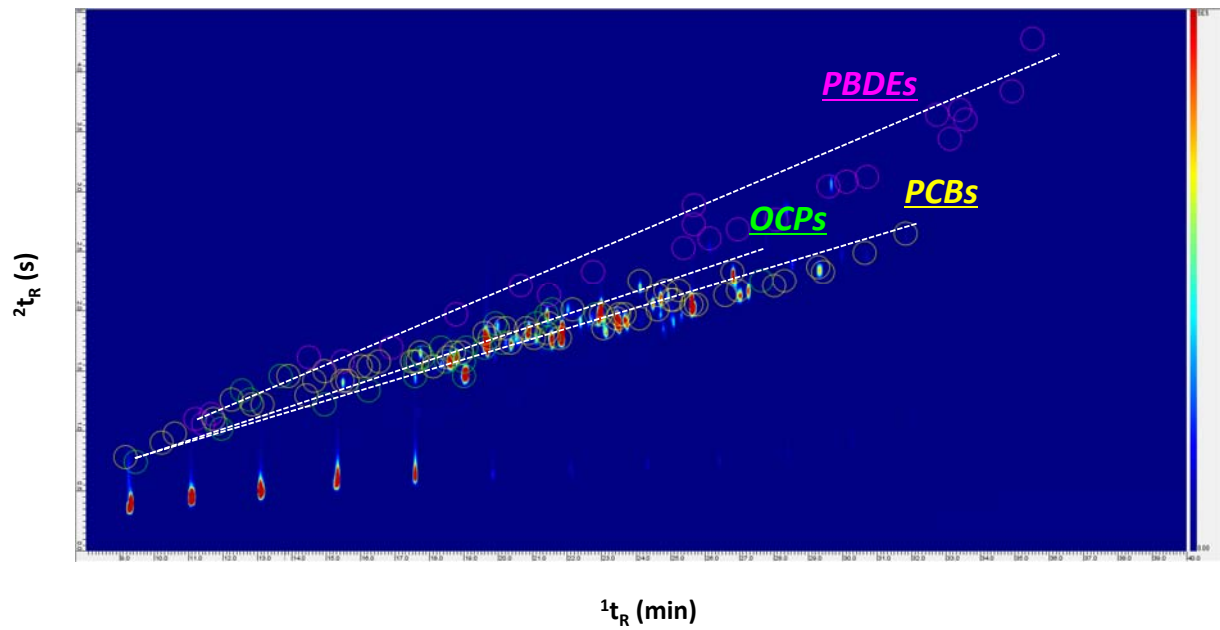


BDE1, BDE2, BDE3, BDE10, BDE7, BDE15, BDE30, BDE17, BDE28, BDE49, BDE71, BDE47, BDE66, BDE77, BDE100, BDE119, BDE99, BDE85, BDE126, BDE154, BDE153, BDE139
a) Pentabromoethylbenzene, b) Pentabromobenzene, c) Hexabrominated biphenyl

2D TIC: スナメリ脂皮のPOPs画分 (2015年)

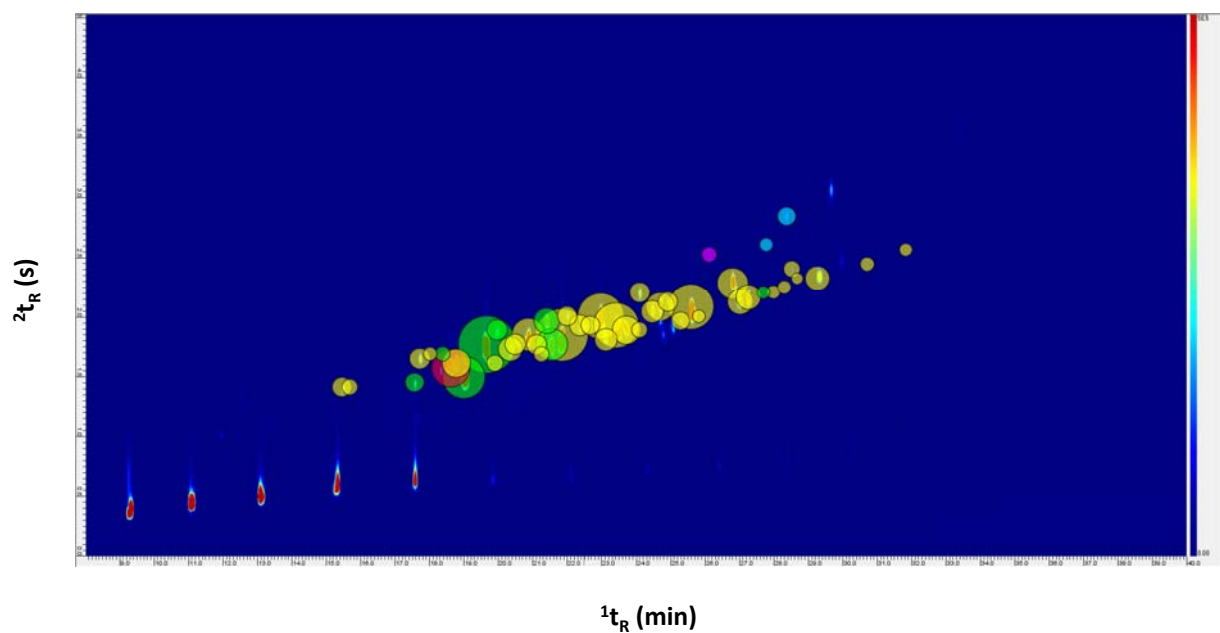


2D TIC: スナメリ脂皮のPOPs画分 (2015年)



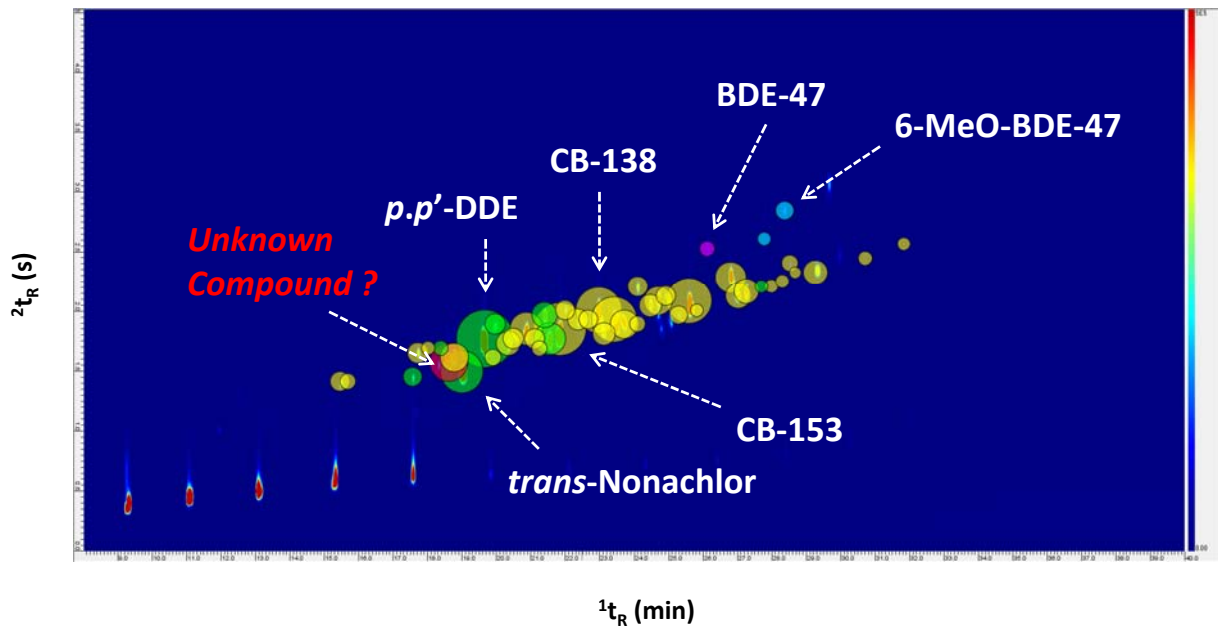
POPsが溶出する保持時間帯に多数の成分ピークを観測

2D TIC: スナメリ脂皮のPOPs画分 (2015年)



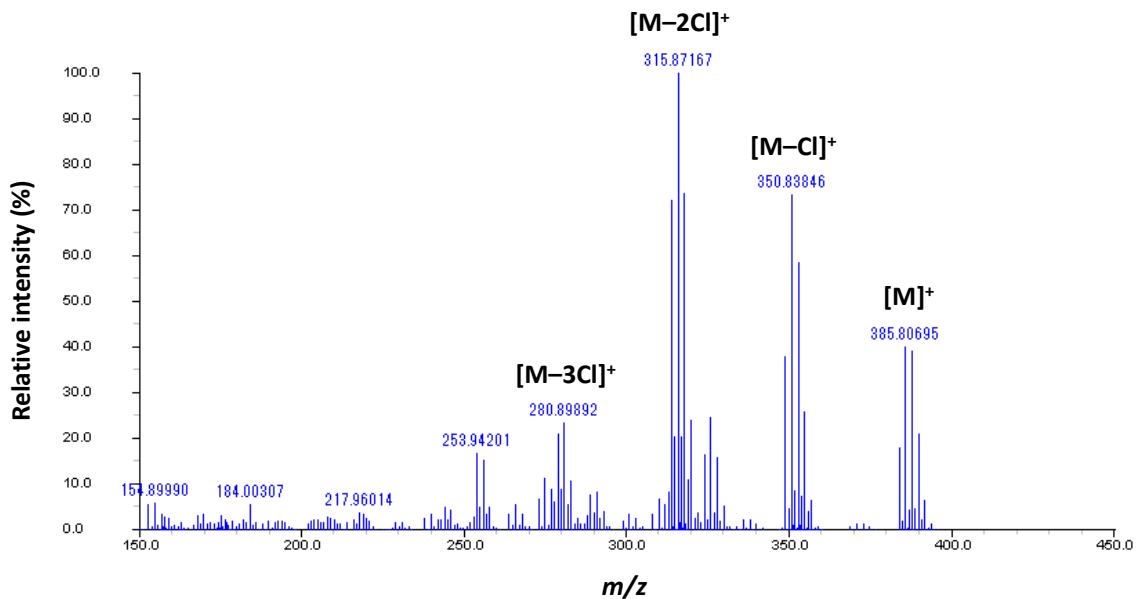
約50種の有機ハロゲン化合物 (異性体) を同定

2D TIC: スナメリ脂皮のPOPs画分 (2015年)



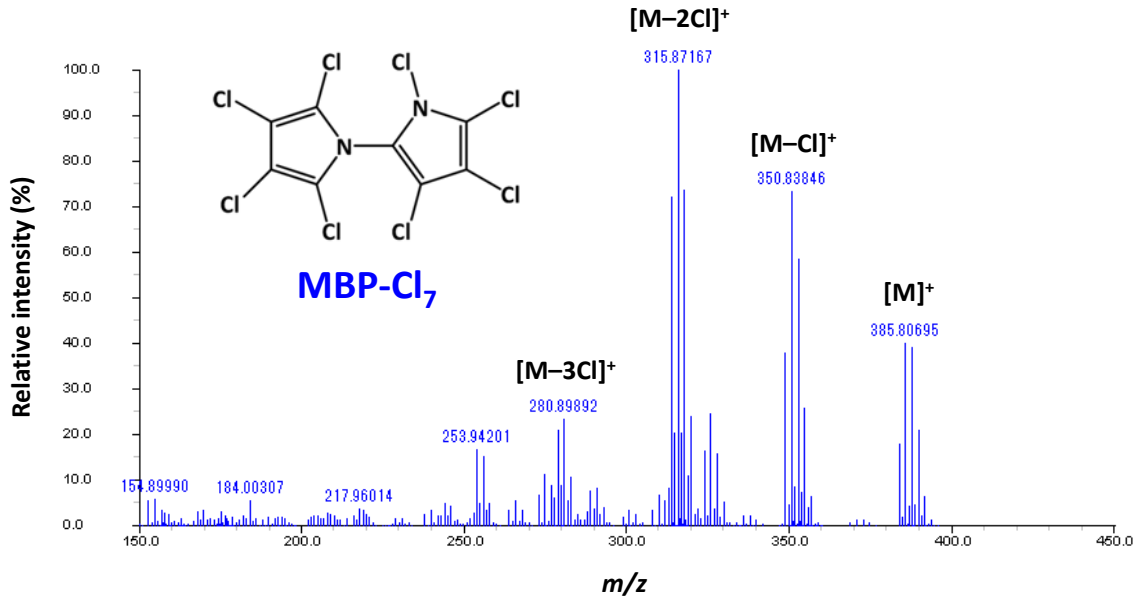
構造未知物質がPOPsと同等の強度で検出

構造未知物質のマスペクトル



- ◆ 分子イオンの精密質量: $C_9H_3Cl_7N_2$ (質量誤差: -0.0021 u)
- ◆ 分子イオンクラスターの同位体比: 7塩素化合物

構造未知物質のマスペクトル

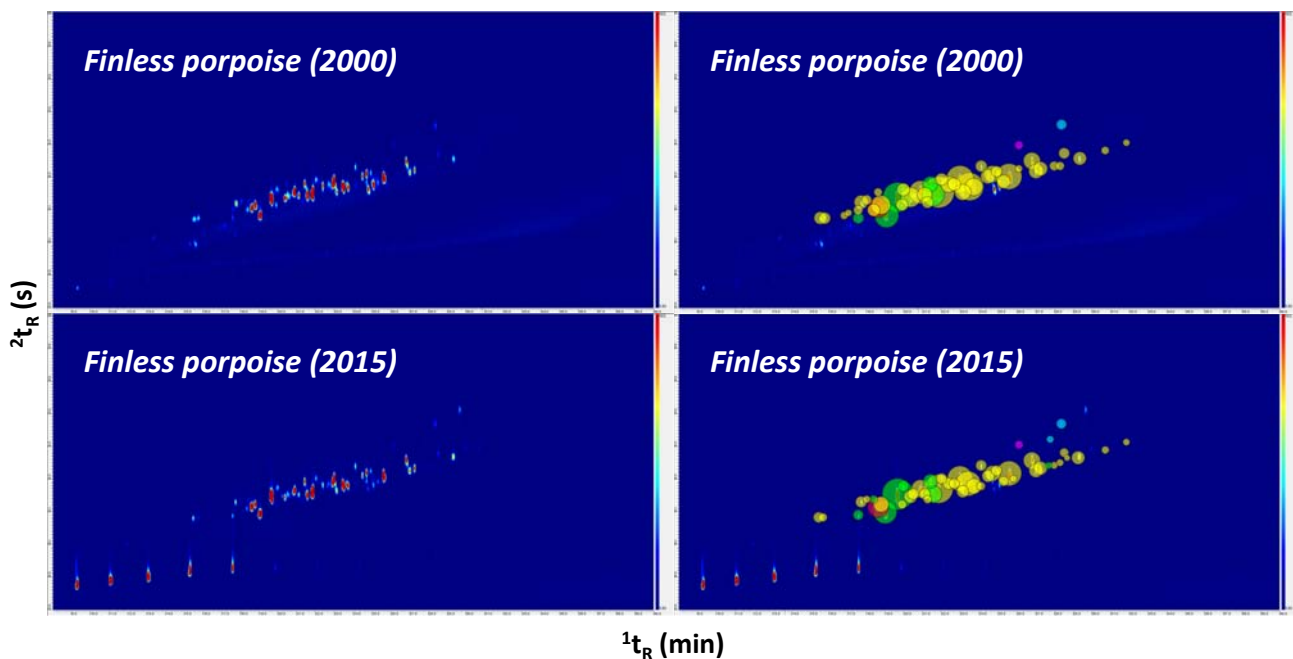


$C_9H_3Cl_7N_2$: 2,3,3',4,4',5,5'-Heptachloro-1'-methyl-1,2'-bipyrrole (**MBP-Cl₇**)

海洋起源の生物蓄積性有機塩素化合物*

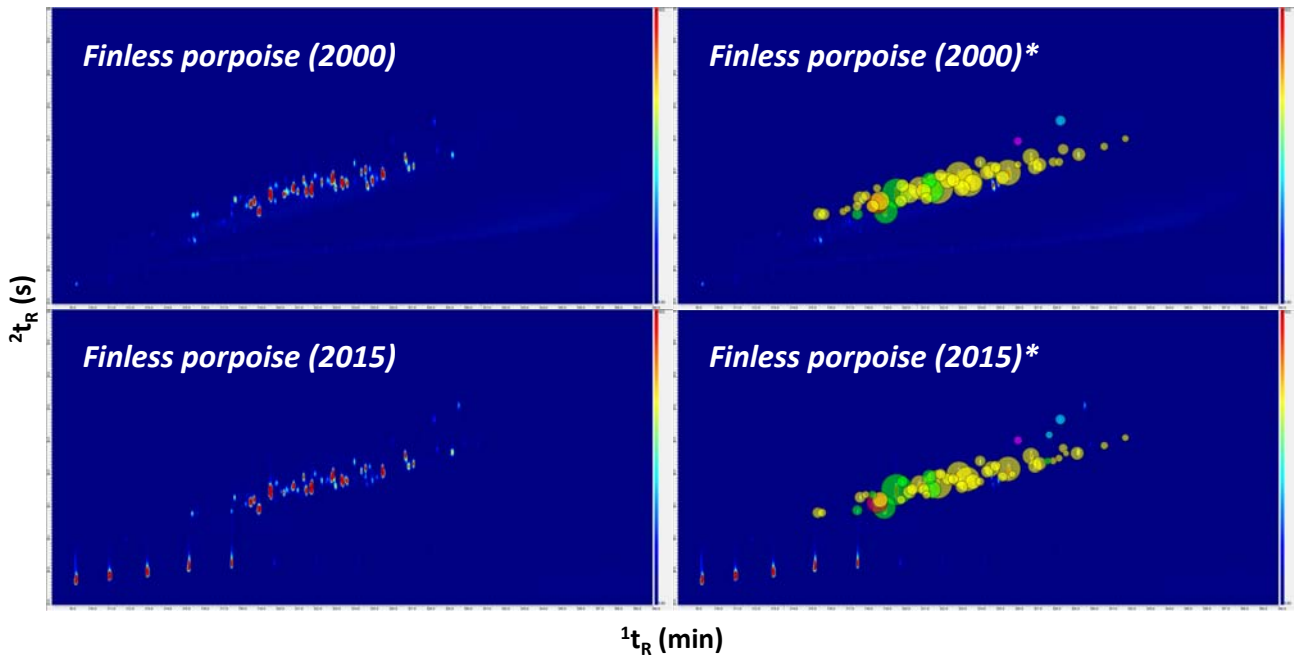
*Vetter, 2006; Teuten *et al.*, 2006

2D TIC: スナメリ脂皮のPOPs画分(2000年 vs. 2015年)



有機ハロゲン化合物の蓄積パターンは年代間で類似

2D TIC: スナメリ脂皮抽出液 (2000年 vs. 2015年)



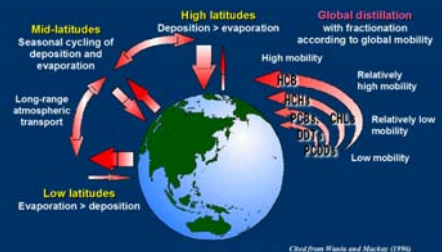
瀬戸内海におけるPOPsの汚染レベルとパターンは定常状態
(検出強度が強いのはPCBs → 動向を注視)

今後の課題(進行中の研究)

1. 寒冷外洋域におけるPOPs汚染の動向



イシイルカの解析



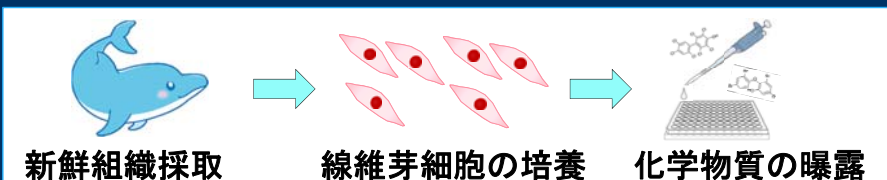
2. 臓器・組織に蓄積する化学物質のスクリーニング分析

物理化学特性の異なる未知物質の探索



3. 生物蓄積性化学物質の影響評価

鯨類由来線維芽細胞を用いた毒性試験



謝 辞

本研究は環境省「EXTEND2010に係る野生生物の生物学的知見研究」により実施された。

鯨類試料は、国立科学博物館をはじめストランディングネットワークに係る多くの研究機関および市町村関係者の協力により採取された。

深く感謝申し上げます。

Photo by K. Nomiya