

課題名	R F - 6 4 アジアー太平洋地域におけるPOPs候補物質の汚染実態解明と新規モニタリング法の開発		
課題代表者名	高橋 真（愛媛大学沿岸環境科学研究センター生態環境計測分野）		
研究期間	平成18－19年度	合計予算額	19,304千円（うち19年度 9,307千円） ※上記の合計予算額には、間接経費 4,454千円を含む
研究体制	<p>研究体制</p> <p>(1) 有機ハロゲン化合物による汚染実態の解明（愛媛大学）</p> <p>(2) 毒性評価および新規モニタリング法の開発（独立行政法人国立環境研究所）</p>		
1. 序（研究背景等）	<p>PCBやダイオキシン類など残留性有機汚染物質（POPs）は、2004年5月に発効したストックホルム条約により、その生産・使用の廃絶や排出削減、適正処理等の対策が国際レベルで推進されている。一方、現在流通し、あるいは利用されている化学物質の中にも既存のPOPsと類似の物理化学特性を示し、地球規模での汚染拡大や影響の懸念される物質群がある。例えば、電子・電気機器や家具などに含まれる難燃剤の一種ポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）は、ヒトや環境の汚染レベルが経年的に上昇していることから、大きな社会的・学術的関心を集めている。しかしながら、これら「POPs候補物質」に関する調査研究は、欧米や日本などの先進諸国が中心で、アジアの途上国における汚染実態はほとんど明らかにされていない。アジアの途上国では、近年の著しい経済成長に伴って、廃棄物の不適正処理や公害発生、環境汚染の深刻化などが指摘されており、今後POPs候補物質による汚染も顕在化する可能性がある。また最近では日本など先進諸国で発生した電子・電気機器廃棄物が、アジア諸国に輸出され、野焼きなど不適切に処理されていることが大きな社会問題となっている。</p> <p>また、これら途上国におけるPOPsやその候補物質のモニタリング体制を構築するためには、簡便迅速で安価なモニタリングやリスク評価の手法を確立する必要がある。最近、バイオアッセイを利用したダイオキシン類等の簡易測定技術が開発、実用化され、包括的なリスクや寄与物質の同定評価等にも活用されている。今後、バイオアッセイによるモニタリング技術や包括的なリスク評価の手法を途上国の汚染実態解明や安全な循環型社会の構築に適用することが望まれる。</p>		
2. 研究目的	<p>本研究では、アジアー太平洋地域におけるPOPs候補物質の汚染実態に関する基礎情報を収集するとともに、将来的なモニタリングや物質循環解明のための技術および方法を確立することを目的とする。具体的には、アジア各国から採取した二枚貝や母乳、陸上および海棲の高等動物等を対象に、臭素系難燃剤やその他有機ハロゲン化合物を測定し、その広域分布や汚染源、ヒトへの曝露、生物蓄積、汚染の経年変化などの特徴を明らかにする。また、バイオアッセイと化学分析を統合した「毒性同定評価法」により、包括的なダイオキシン類様毒性の応答値に占めるPOPs候補物質の寄与を解析する。併せて、途上国に適した簡易モニタリング法の開発やPOPs候補物質の環境挙動解析のための調査・実験等を実施する。</p> <p>具体的にはサブテーマ1の研究目的として、1) 新規臭素系難燃剤の分析法開発、2) イガイを用いたアジア沿岸の広域モニタリング、3) 母乳を用いたヒトへの曝露実態調査、4) 野生高等動物における蓄積特性、5) 生物保管試料と柱状堆積物試料を用いた汚染の経時的推移の解明、に取り組んだ。また、サブテーマ2に関する研究項目として、1) バイオアッセイによるPOPs候補物質のダイオキシン様活性の評価と底質、土壌を対象としたバイオアッセイ/化学分析統合評価、2) プラスチック中臭素系難燃剤の光分解挙動解明、3) 廃基板の不完全燃焼及び制御燃焼下における物質挙動解明に取り組んだ。</p>		

### 3. 研究の方法と結果

#### (1) 有機ハロゲン化合物による汚染実態の解明

##### 1) 新規臭素系難燃剤の分析法開発

残留性有機汚染物質 (POPs) の候補物質として注目されている臭素系難燃剤のポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs) およびヘキサブロモシクロドデカン (HBCDs) を対象に、ガスクロマトグラフ-質量分析器 (GC-MS) および液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析器 (LC-MS/MS) を用いた分析法を確立した。本研究では、分析精度を確保するため、PBDEs・HBCDsの代表的異性体について炭素同位体<sup>13</sup>Cラベル化物質をサロゲートとして添加し、内部標準法によりPBDEs・HBCDsの各異性体を同定・定量した。確立された分析法を用いて、相互検定研究用の共通試料を分析した結果、他の研究室の報告値に近似した値が得られた。また、HBCDsの添加回収試験においても良好な回収率が得られた。

##### 2) イガイを用いたアジア沿岸の広域モニタリング

臭素系難燃剤による広域汚染の実態を把握するため、アジア沿岸域で採取した二枚貝のイガイ (Mussel) や底質を対象にモニタリング調査を実施した。本調査では、愛媛大学の生物環境試料バンク (es-BANK) の保管試料を活用し、日本、韓国、中国、香港、フィリピン、ベトナム、カンボジア、マレーシア、インドネシア、インド沿岸の汚染実態を明らかにすることができた。調査の結果、イガイ中のPBDEs濃度は香港や韓国で相対的に高いことが判明し、経済成長の著しいこれらの地域では、相当量のPBDEsの環境負荷があると推察された (図1)。イガイに関するこれまでのモニタリング研究から、DDTsなどの有機塩素系農薬については、熱帯・亜熱帯のアジア諸国に、PCBsについては日本などの先進工業地域に汚染源のあることが示されてきたが、アジア沿岸におけるPBDEsの汚染分布はそれら既存POPsとは異なっていた。また、韓国や香港沿岸のイガイ中PBDEs濃度は、欧州など先進諸国と同等レベルに達していることが確認された。さらに、本研究では韓国のイガイからHBCDsを検出した。韓国沿岸のイガイにおけるPBDEsとHBCDsの地域分布はやや異なっており、両者の濃度に有意な相関は認められなかった。

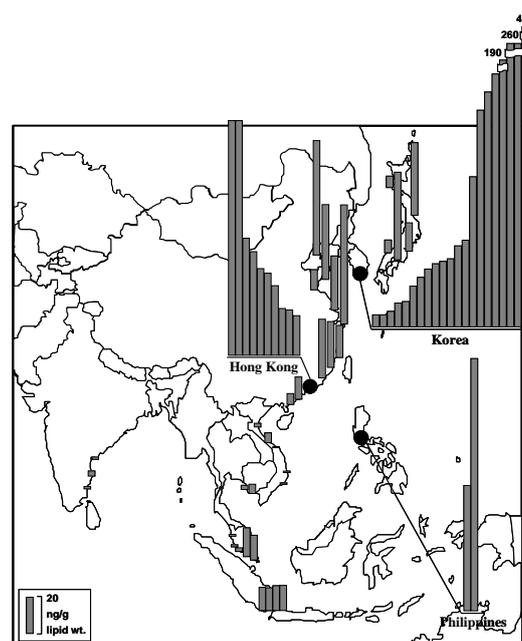


図1 アジア沿岸のイガイにおけるPBDEs濃度の分布

##### 3) 母乳を用いたヒトへの曝露調査

臭素系難燃剤のヒトへの曝露実態を明らかにするため、アジア諸国 (日本、韓国、中国、フィリピン、インドネシア、マレーシア、ベトナム、カンボジア、インド) の都市部に住む健康な女性から母乳試料を採取した。アジア各国の母乳中PBDEsの残留濃度は、PCBsやDDTsなど過去に大量使用されたPOPsに比べ、概して低レベルであった。また、既報のヒト母乳を対象とした調査結果と比較すると、アジア諸国の母乳中PBDEs濃度レベルは、北米諸国よりは低いものの、欧州諸国と同程度であり、途上国を含むアジア地域の人々にもPBDEsによる汚染の広がっていることが明らかとなった (図2)。また、国別にPBDEsの残留濃度を比較したところ、イガイなどの魚介類等における結果と比較して、国別の濃度差は小さい傾向にあり、ヒトの住環境にはPBDEsの曝露源が遍在すると考えられた。さらに、一部の母乳試料からはBDE209など高臭素化の異性体が高い割合で検出されることから、既存のPOPsとは異なり、食事経路以外の曝露経路 (ダストの摂取等による取込) が存在すると推察された。

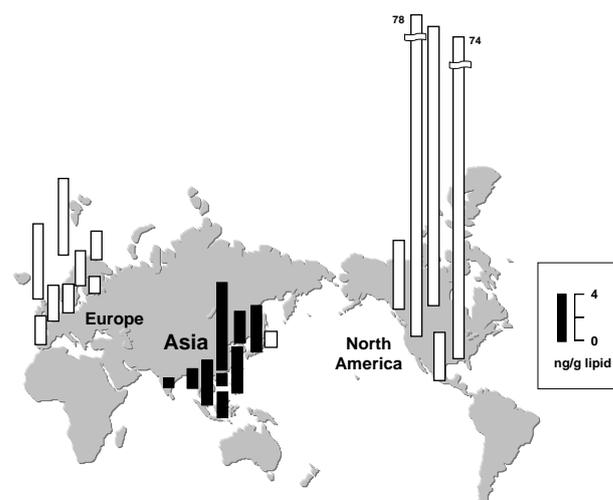


図2 本研究で調査したアジア諸国の母乳中PBDEs濃度 (黒) と世界各国における報告値 (白)

4) 野生高等動物における蓄積特性

野生高等動物における臭素系難燃剤の蓄積特性と陸上および水圏の生態系における汚染の分布を解明するため、タヌキやハシブトガラスなどの陸上野生動物、カワウなどの魚食性鳥類、オオワシやオオタカなどの猛禽類、スジイルカやカズハゴンドウなどの外洋性鯨類、アホウドリなどの大型海鳥類を対象とした調査研究を実施した。これら野生高等動物の試料はes-BANKの保管試料を活用した。分析の結果、PBDEsは日本の内陸や沿岸、北太平洋外洋域に生息する全ての野生高等動物から検出され、なかでも陸上の猛禽類に高濃度蓄積が認められた(図3)。また、生態系におけるPBDEsの分布は、水圏の食物連鎖系を中心に汚染が認められるPCBsに比べ、陸域生態系における汚染が顕著であり、ハシブトガラスなど陸上の野生動物にはBDE209など高臭素化の異性体が高い割合で蓄積していた。これらの結果は、陸域環境にPBDE製剤由来の汚染負荷が続いていることや、PBDEsの移動拡散性や生体内での分解代謝挙動がPCBsとは異なることを示唆するものと考えられる。さらにHBCDsについてもほとんどの野生高等動物から検出され、本研究によりその汚染拡大が明らかとなった。とくに魚食性鳥類のカワウや外洋性鯨類の一部ではPBDEs濃度を超えるレベルでHBCDsが蓄積しており、水圏生態系の食物連鎖による濃縮が示唆された。

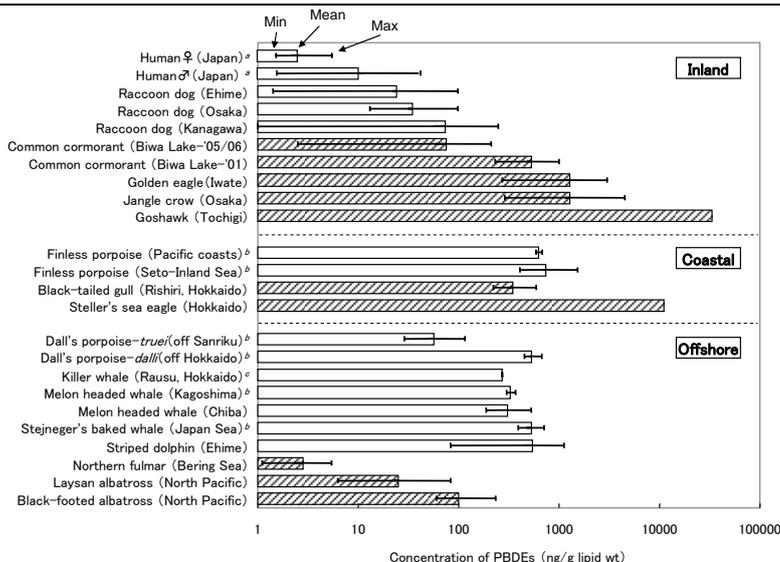


図3 日本の内陸・沿岸および北太平洋外洋域に生息する野生高等動物のPBDEs残留濃度。白が哺乳動物、斜線が鳥類を示す(図中 a, b, c は既報の文献から引用した値)。

5) 生物保管試料と柱状堆積物試料を用いた汚染の経時的推移の解明

アジア地域における臭素系難燃剤汚染の経時的推移を明らかにするため、三陸沖で採取したキタオットセイ、日本沿岸に座礁したカズハゴンドウ、中国南部で混獲されたスナメリの3種の保存試料を対象にPBDEsおよびHBCDsを測定した。その結果、三陸沖のキタオットセイにおけるHBCDs汚染のピークはPBDEsよりも遅く、日本国内におけるHBCDsの需要量増大を反映するものと考えられた。また日本沿岸に座礁したカズハゴンドウおよび中国南部で混獲されたスナメリにおいても、臭素系難燃剤による近年の汚染の進行が示唆され、日本沿岸ではHBCDs、中国南部ではPBDEsによる汚染レベルが顕著に上昇していることが明らかとなった。とくに中国南部のスナメリはアジア諸国沿岸に生息する鯨類の中でも最高レベルの蓄積濃度を示したことから、中国沿岸における今後のPBDEs汚染のさらなる進行が懸念された。一方、東京湾の柱状堆積物試料では、BDE209(デカBDE製剤の主成分)の濃度が近年でも緩やかな上昇傾向にあること、HBCDsの濃度が近年急速に上昇していること、などが明らかとなった(図4)。日本のHBCDs需要量は近年も増加しており、今後も汚染レベルの上昇傾向は継続すると予測された。

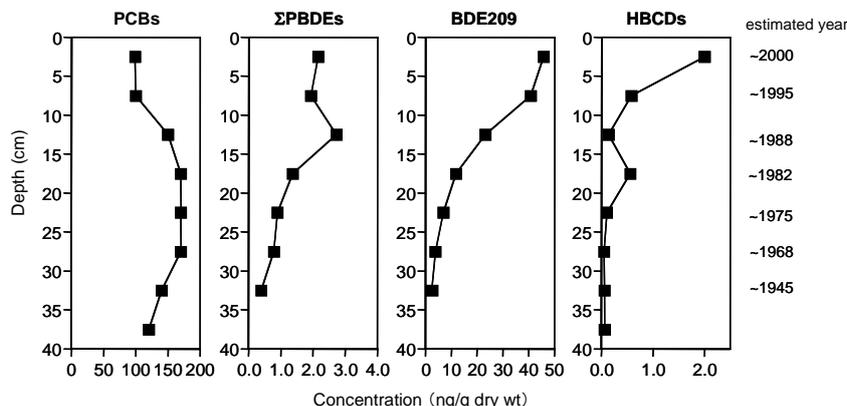


図4 東京湾柱状堆積物中のPCBsおよび臭素系難燃剤の鉛直分布(ΣPBDEsはBDE209を除く1~9臭素化PBDEsの合計)

## (2) 毒性評価および新規モニタリング法の開発

### 1) バイオアッセイによるPOPs候補物質のダイオキシン様活性の評価と底質、土壌を対象としたバイオアッセイ/化学分析統合評価

遺伝子組み換えH4IIE-*luc*細胞のアリルヒドロカーボン受容体 (AhR) 結合/レポーター遺伝子アッセイであるDR-CALUXを用いて標準品を測定した結果、PCDD/Fs、PCBs以外のPOPs候補物質である臭素化ダイオキシン、臭素系難燃剤、PCNs、PAHsにもAhR結合活性が認められ、DR-CALUXによる環境試料評価ではこれらの物質の活性を包括的に検出することができると考えられた。

アジア地域における効率的なフィールド調査に資するモニタリング技術としてのバイオアッセイ適用可能性を模索するため、国内底質 (大阪湾) 試料及び、途上国 (カンボジア、ベトナム、インド) で採取した土壌試料を対象に化学分析/バイオアッセイ統合評価を実施した。大阪湾の表層底質試料の分析・バイオアッセイの結果、CALUXで求めたTEQと化学分析から求めたWHO-TEQとの間に高相関 ( $r^2 = 0.96$ ) が観察された。また表層底質、コア試料ともに、CALUX-TEQはWHO-TEQの1-5倍値を示し、PCDD/Fs、ダイオキシン様PCBs以外のダイオキシン様物質の存在が示唆された (図5)。そこで今回実測されたPBDD/Fs、PBDEsの異性体濃度に、CALUXで実験的に求めたTEFを乗じて臭素化合物のCALUX-TEQへの寄与見積もりを試算した。その結果、表層底質試料では測定されたCALUX-TEQの平均11%を臭素化合物が占めており、その寄与は無視できないものと考えられた。臭素化合物の中では特に、DeBDE (BDE-209) と2,3,7,8-TeBDFからの寄与が大きかった。また、海外土壌試料の評価については、化学分析の結果、PCDD/Fs、ダイオキシン様PCBs濃度から算出されるWHO-TEQは0.14-1,700 pg/g dry weightであり、4桁の広がりをもっていた。一方、PBDD/Fsや塩素・臭素混合ダイオキシン類の濃度はPCDD/Fsよりも2-3桁ほど低く、毒性等量寄与としてはPCDD/Fsが卓越していた。当該土壌におけるCALUX-TEQは、 $<1.4-2,300$  pg/g dry wtであり、定量下限未満の低濃度試料以外の土壌試料については、CALUX-TEQとWHO-TEQの比は、全て0.5-2.0の範囲にあった。これにより、対象とした土壌試料については、CALUXによるモニタリングによりWHO-TEQ値を精度よく予測できていた。

本研究で取り扱ってきたような簡便迅速なバイオアッセイは特に途上国において有用であると考えられるが、適切な精度管理を行って、バイオアッセイとしての必要精度を担保しなければならないと考えられる。そのための具体的な方法論について、バリデーション項目 (精度プロファイル、検出下限、定量下限等) 及び日常精度管理項目 (操作ブランク試料、濃度既知試料の測定、二重測定、管理図の作成等) の要点を整理した。

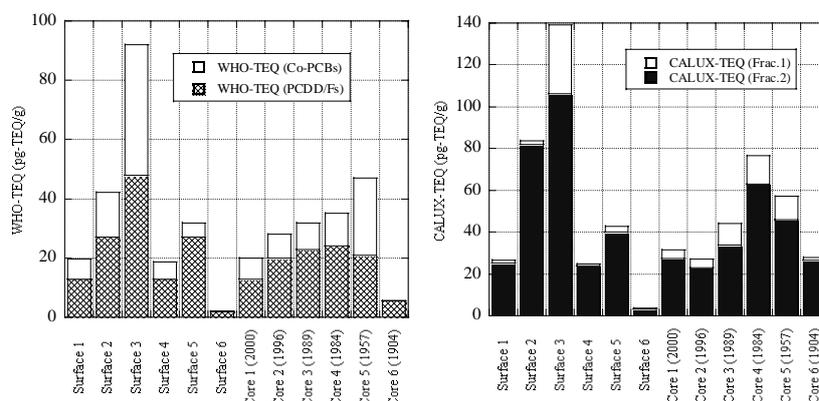


図5 大阪湾の表層底質およびコア試料のWHO-TEQ (左図) と CALUX-TEQ (右図)

### 2) プラスチック中臭素系難燃剤の光分解挙動解明

DecaBDE製剤もしくはDeBDethane製剤をそれぞれ約0.1%含有させたハイインパクトポリスチレン (HIPS+DecaBDE、HIPS+DeBDethane) および廃テレビケースの3種類の粉末試料を石英チューブに封入し、国立環境研究所内のガラス張りの温室で太陽光に暴露させた。暴露開始から7、14、28、56、112、224日目に石英チューブを回収し、試料中のPBDEs、DeBDethane、PBDD/FsをHRGC/HRMSで定性・定量した。化学分析の結果、太陽光照射によりHIPS+DecaBDE試料中のBDE209濃度の経時的な減少が認められたことから、DecaBDE製剤の主成分であるBDE209がプラスチック中で速やかに光分解されることが示された。一方、HIPS+DeBDethane試料では224日間の光暴露期間中にDeBDethane濃度の明瞭な減少が認められなかったことから、DeBDethaneはBDE209よりも紫外線に対して安定であることが示唆された。HIPS+DecaBDE試料の場合、光暴露7日後に6-9臭素化異性体の濃度が数倍増加したことから、太陽光に当てることでBDE209が脱臭素化され低臭素化PBDEsが生成されることが示唆された (図6)。しかしながら、生物や環境中で卓越するPBDE異性体 (BDE-47, -99, -100 など) の生成は認められなかった。また本研究では、DecaBDE製剤で難燃加工されたプラスチックを太陽光に照射するとより毒性の高いPBDFsが生成されることを初めて確認することができた。図6に示すようにBDE209濃度の減少に伴いHIPS+DecaBDE試料中のPBDFs濃度は急増したことから、BDE209の光分解によ

りPBDFsが生成されることが明らかとなった。ただし、HIPS+DecaBDE試料中のPBDFs濃度はその後減少したことから、生成したPBDFsも経時的に光分解されることが示された。一方、テレビケースの場合は、224日間の太陽光暴露によるBDE209の減少および低臭素化PBDEsの生成は不明瞭であった。しかしながらPBDFs濃度は経時的に増加し、224日間の光暴露後には初期値の20倍以上のPBDFs濃度が検出された(図6)。光照射試料中のPBDEsおよびPBDFsのマスバランスを計算したところ、224日間の光暴露によりHIPS+DecaBDE試料中のBDE209の90%以上が光分解されたが、BDE209分解量に対する低臭素化PBDEsおよびPBDFsの生成量はごくわずかであることが明らかとなった。

### 3) 廃基板の不完全燃焼及び制御燃焼下における物質挙動解明

最近の廃基板を入手し、臭素系難燃剤等の含有量を把握した結果、PBDEsが最も高濃度で検出されたものの、その代替物であるDeBDethaneもPBDEsの約1/2の濃度で検出された。また、臭素化エポキシ樹脂等の原材料やエンドキャップとして使用される臭素化フェノール(PBPhs)、リン酸トリフェニル等のリン酸トリエステル類の含有量も比較的高くなっていった。しかしながら、HBCDsは不検出であった。過去の廃基板と比較した場合、最近の(本研究の)廃基板の方がPBDEsや臭素化ベンゼン(PBBzs)、テトラプロモビスフェノールA(TBBPA)、PBDD/Fsが低く、PBPhsの濃度が高くなっていった。

廃基板の不完全燃焼及び制御燃焼下における臭素系難燃剤等の挙動を把握するため、パイロットスケールの燃焼試験を実施した。廃基板の不完全燃焼下(一次燃焼)では、BDE209やDeBDethaneなど難燃剤で使用される物質やtetra~nonaBDEsは投入量の30~99.999%が熱分解されるのに対し、ダイオキシン類や上記以外のPBDEs及びPBBzs、PBPhsの異性体は投入物に対し数桁多い量が生成することが明らかとなった(図7)。不完全燃焼後、ほとんどの物質は排ガス中の存在量が灰中に比べ数桁高いが、BDE209とDeBDethaneは排ガスと灰中の存在量がほぼ同程度であることが明らかとなった。

不完全燃焼後の排ガスに含まれる臭素系難燃剤等は、その残存量の大部分が排ガス処理過程において分解除去された(図7)。不完全燃焼後の排ガスと比較した場合、最終排ガス中の物質量は二桁以上減少していた。投入量と比較した場合、最終排ガス中の物質量は、不完全燃焼で分解する物質で五桁以上、生成するほとんどの物質で二桁以上減少した。

最終排ガスと灰中の物質量を比較した場合、すべての物質で灰中の存在量が数桁高くなっていった。ほとんどの物質は、投入量より灰中の物質存在量が減少していたが、ダイオキシン類等の一部の物質では、灰中の存在量が投入量と同等若しくは超過する場合もみられた。

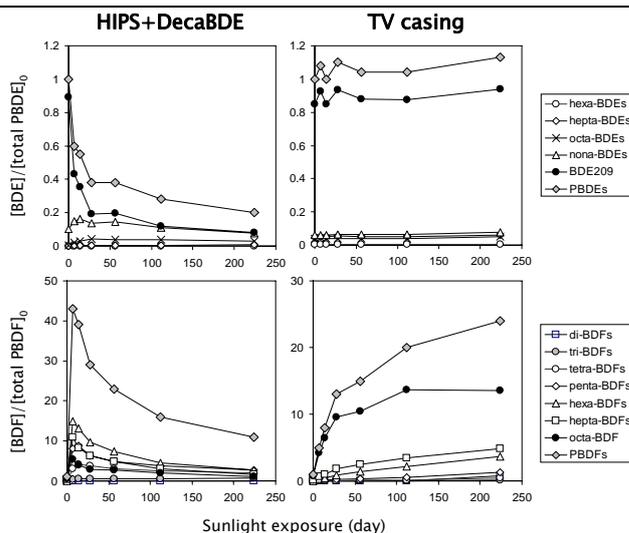


図6 HIPS+DecaBDE試料およびテレビケース試料中のPBDEsおよびPBDFsの分解/生成挙動。

[A] : 物質Aのモル濃度

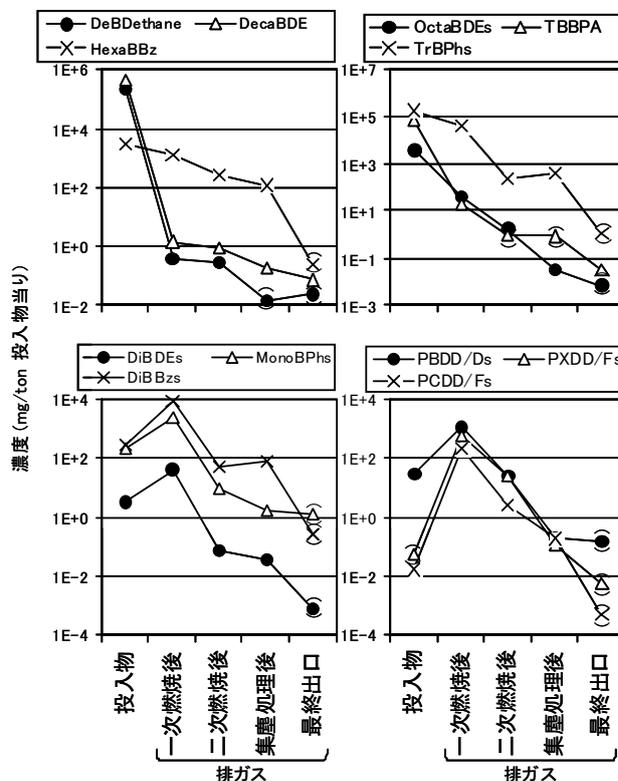


図7 燃焼・排ガス処理過程における物質挙動 括弧付きは、検出下限値

#### 4. 考察

##### (1) 有機ハロゲン化合物による汚染実態の解明

本研究で確立された臭素系難燃剤分析法の精度および信頼性は高く、今後のモニタリングに適すると考えられる。本研究により、これまで情報が欠落していたアジア-太平洋地域や多くの国々において、臭素系難燃剤の汚染実態が明らかとなった。PBDEsについては、イガイや野生高等動物におけるモニタリングの結果から、アジア-太平洋地域の中でも韓国や中国南部沿岸など東アジアの新興工業地域における汚染の顕在化が明らかとなった。イガイや母乳、野生高等動物における結果を他地域のデータと比較すると、アジア地域におけるPBDEsの汚染レベルは、現在のところ欧州諸国と同程度と考えられる。しかしながら、先進国では近年の自主規制や法的な使用制限により、汚染の低減が見込まれているのに対し、アジアの新興工業地域においては、今後もその汚染が継続、深刻化する可能性がある。実際に中国南部沿岸のスナメリでは、近年の10年間でPBDEsレベルが10倍に上昇しており、今後も注意深く汚染の動向を監視する必要がある。また、途上国ではe-waste等の輸入や不適切な廃棄物処理などによる環境負荷の増大も懸念されることから、POPs候補物質を含む多様な有害物質の発生源や排出インベントリを把握するためのさらなる調査研究が必要である。

さらに本研究によりアジア-太平洋地域の沿岸や外洋の生態系にHBCDsによる汚染の広がっていることが初めて明らかとなった。HBCDsは従来、蒸気圧が低く、既存POPsのような広域汚染は起きにくいと考えられてきた物質である。しかしながら、本研究の結果は、この物質が沿岸や外洋に広く拡散し、水圏の食物連鎖系を通して野生生物に高濃縮することを示唆している。また、高等動物に蓄積しているHBCDsは、製剤中で卓越的な $\gamma$ 異性体ではなく、 $\alpha$ 異性体であった。 $\alpha$ 体は $\gamma$ 体に比べ、安定で高い生物濃縮性を有すると考えられるが、各HBCD異性体の物理化学的特性や環境動態の違いは充分解明されておらず、今後それらの究明を急ぐ必要がある。また、HBCDsはアジア地域の中でも日本における使用量が多く、日本近海の高濃度哺乳動物や堆積物中の濃度が上昇傾向にあることから、今後の使用制限に向けた対応・対策を早期に検討する必要があると思われる。

また、野生高等動物におけるPBDEsの蓄積特性については、陸上の動物、とくに猛禽類やハシブトガラスにおける高濃度蓄積が明らかとなった。生態系におけるPBDEsの汚染分布はPCBsなどに比べると、陸上の生態系における汚染が顕著であり、陸域への汚染負荷の継続が窺われるとともに、樹脂製品やそれらの廃棄物などに由来する曝露があると推察される。ヒトの母乳の場合も、PBDEsの異性体組成から、食事経路以外の曝露（ダストの摂取等による取込）が窺われた。また、陸上・沿岸・外洋の野生高等動物におけるPBDEs/PCBs濃度比の解析等から、PBDEsの移動拡散性や生体内での分解代謝挙動がPCBsとは異なることが示唆された。今後、これら物質の分解代謝特性を解明するとともに、外洋生態系への拡散挙動を予測するための生態地球化学なモデルの構築や解析が望まれる。

##### (2) 毒性評価および新規モニタリング法の開発

標準品を用いたバリデーションの結果から、バイオアッセイ（DR-CALUX）の環境、廃棄物中のダイオキシン類縁化合物の検出を目的としたモニタリングへの適用の可能性が示唆された。国内外の底質土壌試料にDR-CALUXを適用し、その活性と化学分析値との間に高い相関があることが確認できた。バイオアッセイとしての有効な精度管理を行うことでDR-CALUXが途上国における安価で効率的なモニタリング・リスク評価の手法として適用可能であると考えられる。一方、一部試料で、DR-CALUXの活性値がWHO-TEQを高く上回る現象が観察されており、未同定の活性物質の寄与が考えられる。今回、底質でPBDFsやPBDEsのような有機臭素化合物がそれらの活性に寄与していることを示したが、他の候補物質についても対象を広げて、分析と融合した毒性同定評価を実施してゆく必要がある。

プラスチック中臭素系難燃剤の光分解試験より、プラスチックに添加されたDecaBDE製剤由来のBDE209は光分解し、PBDFsの生成に寄与していることが明らかとなった。BDE209の分解に伴ってPBDFsの生成は続くと考えられるため、テレビケースなど、高濃度にBDE209を含む難燃製品は長期継続的にPBDFsを生成し、室内空気やダスト中PBDFsの主要な汚染源となる可能性が示唆された。また、低臭素化PBDEsおよびPBDD/Fs以外の分解生成物の寄与が大きいことが示唆され、これらの検索が今後の課題となった。

廃基板中の含有分析の結果より、使用される臭素系難燃剤の種類がPBDEsやTBBPA、PBBzsから、DeBDethaneや高分子で化学結合同型のものに代替化していることが示唆された。燃焼試験の結果から、不完全燃焼下では熱生成する物質もみられ、適切な排ガス処理を行うことが、臭素系難燃剤やその副産物の環境放出を抑制するために重要であることを明らかにした。一方、灰中の残存量が投入量を上回る物質もあり、灰の埋立処理や希少金属類の回収時（廃電子基板のリサイクル時）に、これらの化学物質の挙動に注目する必要性が示唆された。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

PBDEsやHBCDs等POPs候補物質の分析事例は先進諸国の報告が中心で、途上国の研究例はきわめて断片的であった。途上国の汚染実態を体系的・広域的に明らかにした事例は本研究が初めてであり、その学術的意義はきわめて大きい。とくに、急速な経済成長を遂げ、化学物質の流通量が大きく拡大したアジアの途上国は、臭素系難燃剤による地球汚染の大きなソースとして注目されており、その環境汚染の現状を包括的に明らかにした成果は、地球規模の環境汚染の解明に取り組む関連分野の研究者に新規的かつ重要な学術情報を提供できたと考えている。また資源循環管理や環境修復技術の専門家に、これら物質が関わる途上国問題について今後対処すべき課題を示唆できたことも意義深い。さらに、POPs候補物質に関する新規モニタリング手法や化学汚染の時空間的な動態解析等に関わる基礎情報を提供できたこと、*es*-BANKの利用を通して試料長期保存の必要性と意義を本研究事例により示すことができたことも価値ある科学的成果であろう。

バイオアッセイを用いた包括的な毒性評価の手法適用は今後、POPsのハザード及びリスク評価を目的とした簡易迅速、安価なスクリーニング/モニタリングへの展開力を有している。個別物質規制の限界性もあり、包括的な毒性削減評価の手段としてのバイオアッセイは今後も注目されると考えられる。本研究では、バイオアッセイ (DR-CALUX) によってダイオキシン様作用を有するPOPsおよびその候補物質の包括的評価が可能であることを、化学分析との比較、統合評価により証明した。とくに、有機臭素化合物の毒性寄与が一部の底質にあることを見出したことは、当該化合物の環境挙動、生体蓄積に関する知見がほとんどないことから貴重な成果といえる。また、本研究で実施した難燃処理樹脂の光分解や燃焼実験は、途上国における廃棄物の不適正処理 (野積み、野焼き) による環境負荷を評価・検証する上で、極めて貴重な定量的データを供するものである。

### (2) 地球環境政策への貢献

近年、急速な経済発展をみせるアジアが地球環境に及ぼす影響はすでに国際社会の大きな関心事であり、世界の環境研究や政策立案に資する情報の提供とこの分野の専門家の育成が喫緊の課題となっている。したがって化学汚染とその影響評価に関わる研究は、アジアを先導するわが国の責務であり、世界に貢献する途でもある。本研究により得られた成果は、アジアにおける有害物質の環境監視やリスク評価、モデルや環境管理の専門家に貴重な学術的情報を提供できるばかりでなく、国連環境計画 (UNEP)、世界保健機構 (WHO)、国連食糧農業機関 (FAO) 等の国際機関や世界各国の政府行政機関、そしてNGOやNPO等非政府組織の環境政策上のニーズに資する基礎情報も提示できたと考えている。とくに、UNEPがすすめるストックホルム条約 (POPs条約) の履行に有用な新しい知見を多数提供できたものと確信している。

また、個別化学物質への対応策のみならず、未知物質も包括的に検出できるバイオアッセイはPOPs関連物質の処理モニタリング、あるいは環境モニタリングにおいて、化学分析を補完する手法として重要な役割を果たしうるものと考えられる。POPsに関するストックホルム条約に基づく国際的な環境モニタリング手法のひとつとして役割を發揮できる可能性を有しており、とくに本研究の成果は、今後途上国の現場でも汎用できるようなバイオアッセイによる調査一試験系の開発・確立に貢献すると思われる。また、廃棄物の不適正処理によるPOPsおよびその候補物質の排出挙動について知見を得たことは、それらの環境影響評価や発生源対策に役立つだけでなく、国際的な資源循環における適正なリサイクル体系の構築にあたって貴重な指針を与えるものである。

## 6. 研究者略歴

課題代表者：高橋 真

1971年生まれ、弘前大学理学部卒業、博士 (農学)、現在、愛媛大学沿岸環境科学研究センター・准教授

主要参画研究者

(1) : 高橋 真 (同上)

(2) : 滝上英孝

1970年生まれ、京都大学工学部卒業、博士 (工学)、現在、独立行政法人国立環境研究所循環型社会・廃棄物研究センター・主任研究員

## 7. 成果発表状況（本研究課題に係る論文発表状況。）

## (1) 査読付き論文

- 1) Ramu, K., Kajiwara, N., Isobe, T., Takahashi, S., Kim, E.Y., Min, B.Y., We, S.U., Tanabe, S. (2007) Spatial distribution and accumulation of brominated flame retardants, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in blue mussels (*Mytilus edulis*) from coastal waters of Korea. *Environ. Pollut.* 148: 562-569.
- 2) Minh, N. H., Isobe, T., Ueno, D., Matsumoto, K., Mine, M., Kajiwara, N., Takahashi, S., Tanabe, S. (2007) Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environmental Pollution*, 148: 409-417.
- 3) Ramu, K., Kajiwara, N., Sudaryanto, A., Isobe, T., Takahashi, S., Subramanian, An., Ueno, D., Zheng, G. J., Lam, P. K. S., Takada, H., Zakaria, M. P., Viet, P. H., Prudente, M., Tana, T. S., Tanabe, S. (2007) Asian mussel watch program: contamination status of polybrominated diphenyl ethers and organochlorines in coastal waters of Asian countries. *Environ. Sci Technol.*, 41: 4580-4586.
- 4) Isobe, T., Ramu, K., Kajiwara, N., Takahashi, S., Lam, P. K. S., Jefferson, T. A., Zhou, K., Tanabe, S. (2007) Isomer specific determination of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in small cetaceans from the South China Sea – Levels and temporal variation. *Mar. Pollut. Bull.*, 54: 1139-1145.
- 5) Tanabe, S., Kunisue, T. (2007) Persistent organic pollutants in human breast milk from Asian countries. *Environ. Pollut.*, 146: 400-413.
- 6) Tanabe, S., Ramu, K., Isobe, T., Takahashi, S. (2008) Brominated flame retardants in the environment of Asia-Pacific: an overview of spatial and temporal trends. *J. Environ. Monit.*, 10: 188-197.
- 7) Sudaryanto, A., Kajiwara, N., Takahashi, S., Muawanah, Tanabe, S. (2008) Geographical distribution and accumulation features of PBDEs in human breast milk from Indonesia. *Environ. Pollut.*, 151: 130-138.
- 8) Kunisue, T., Takayanagi, N., Isobe, T., Takahashi, S., Nakatsu, S., Tsubota, T., Okumoto, K., Bushisue, S., Shindo, K., Tanabe, S. (2008) Regional trend and tissue distribution of brominated flame retardants and persistent organochlorines in raccoon dogs (*Nyctereutes procyonoides*) from Japan. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 685-691.
- 9) Kunisue, T., Higaki, Y., Isobe, T., Takahashi, S., Subramanian, A., Tanabe, S. (2008) Spatial trends of polybrominated diphenyl ethers in avian species: Utilization of stored samples in the Environmental Specimen Bank of Ehime University (es-Bank). *Environ. Pollut.* (published online: 26 November 2007, doi:10.1016/j.envpol.2007.10.013)

