

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

SII-3-2 PCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策に資する 分析化学的研究

(JPMEERF18S20320)

平成30年度～令和2年度

Analytical Chemistry Studies on PCB and POPs for Temporal Trend Evaluation and Environmental
Management

〈研究代表機関〉
愛媛大学

〈研究分担機関〉
新潟大学
佐賀大学

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和3年5月

目次

I. 成果の概要	・・・・・・・・・・	1
1. はじめに（研究背景等）		
2. 研究開発目的		
3. 研究目標		
4. 研究開発内容		
5. 研究成果		
5-1. 成果の概要		
5-2. 環境政策等への貢献		
5-3. 研究目標の達成状況		
6. 研究成果の発表状況		
6-1. 査読付き論文		
6-2. 知的財産権		
6-3. その他発表件数		
7. 国際共同研究等の状況		
8. 研究者略歴		
II. 成果の詳細		
II-1 環境・生態系におけるPCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策の検討 （愛媛大学）	・・・・・・・・	20
要旨		
1. 研究開発目的		
2. 研究目標		
3. 研究開発内容		
4. 結果及び考察		
5. 研究目標の達成状況		
6. 引用文献		
II-2 PCB・POPsの環境負荷解析と生態リスク評価に関する研究 （新潟大学）	・・・・・・・・	40
要旨		
1. 研究開発目的		
2. 研究目標		
3. 研究開発内容		
4. 結果及び考察		
5. 研究目標の達成状況		
6. 引用文献		
II-3 環境中に存在するPCB・POPs関連物質の一斉／網羅分析と時空間分布の解明 （佐賀大学）	・・・・・・・・	53
要旨		

1. 研究開発目的		
2. 研究目標		
3. 研究開発内容		
4. 結果及び考察		
5. 研究目標の達成状況		
6. 引用文献		
III. 研究成果の発表状況の詳細	66
IV. 英文Abstract	71

I. 成果の概要

課題名 SII-3-2 PCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策に資する分析化学的研究

課題代表者名 高橋 真 (愛媛大学大学院農学研究科・教授)

研究実施期間 平成30年度～令和2年度

研究経費

(千円)

	契約額	実績額 (前事業年度繰越分支出額含む)
平成30年度	34,800	34,800
令和元年度	38,427	38,410
令和2年度	38,427	38,427
合計額	111,654	111,637

本研究のキーワード ポリ塩化ビフェニル (PCB)、残留性有機汚染物質 (POPs)、時系列評価、
底質コア試料、長期保管試料、全球多媒体モデル、一斉／網羅分析

研究体制

(サブテーマ1) 環境・生態系におけるPCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策の検討
(愛媛大学) (体系的番号 JPMEERF18S20303)

(サブテーマ2) PCB・POPsの環境負荷解析と生態リスク評価に関する研究
(新潟大学) (体系的番号 JPMEERF18S20304)

(サブテーマ3) 環境中に存在するPCB・POPs関連物質の一斉／網羅分析と時空間分布の解明
(佐賀大学) (体系的番号 JPMEERF18S20305)

研究協力機関

研究協力機関はない。

Abbreviations

略記	英名	和名
AIQS	Automated identification and determination system	自動同定定量システム
BFRs	Brominated flame retardants	臭素系難燃剤
CHLs	Chlordane and its related compounds (nonachlor and oxychlordane)	クロルデンとその関連物質(ノナクロルとオキシクロルデン)
DBDPE	Decabromodiphenyl ethane	デカブロモジフェニルエタン
DDTs	DDT and its degradation compounds (DDE and DDD)	DDTおよびその分解生成物 (DDEとDDD)
DL-PCBs	Dioxin-like PCBs	ダイオキシン様PCB類
e-waste	Electronic and electrical wastes	電子・電気機器廃棄物
FATE	Finely-Advanced Transboundary Environmental model	(なし)
GC-HRMS	Gas chromatograph coupled with high-resolution mass spectrometer	ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析装置
GC-MS	Gas chromatograph coupled with mass spectrometer	ガスクロマトグラフ質量分析装置
HBCDs	Hexabromocyclododecane (α , β , γ -isomers)	ヘキサブロモシクロドデカン(α , β , γ -異性体)

HCHs	Hexachlorocyclohexane (α , β , γ -isomers)	ヘキサクロロシクロヘキサン(α , β , γ -異性体)
LC-TOFMS	Liquid chromatograph coupled with time of flight mass spectrometer	液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析装置
PAHs	Polycyclic aromatic hydrocarbons	多環芳香族炭化水素類
PBDDs	Polybrominated dibenzo- <i>p</i> -dioxin	ポリ臭素化ジベンゾパラダイオキシン類
PBDEs	Polybrominated diphenyl ethers	ポリ臭素化ジフェニルエーテル類
PBDFs	Polybrominated dibenzofurans	ポリ臭素化ジベンゾフラン類
PCDDs	Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins	ポリ塩素化ジベンゾパラダイオキシン類
PCDFs	Polychlorinated dibenzofurans	ポリ塩素化ジベンゾフラン類
FRs	Organophosphorus flame retardants	有機リン系難燃剤
PCBs	Polychlorinated biphenyls	ポリ塩化ビフェニル
POPs	Persistent organic pollutants	残留性有機汚染物質
QSAR	Quantitative structure activity relationship	定量的構造活性相関
QSPR	Quantitative structure property relationship	定量的構造物性相関
SCCPs	Short chain chlorinated paraffins	短鎖塩素化パラフィン類
TCIPP	Tris (2-chloroisopropyl) phosphate	リン酸トリス (2-クロロイソプロピル)
TIPPP	Tris (isopropylphenyl) phosphate	リン酸トリス (イソプロピルフェニル)

1. はじめに (研究背景等)

PCB汚染は、日本を含む多くの先進工業国の沿岸環境などでは、1980年代以降概ね低減傾向にあるが、外洋域などでは汚染回復の遅延や明瞭な低減傾向の認められない事例も報告されている。またアジアの開発途上国・新興国におけるPCBやPOPsによる汚染の拡大や環境負荷の増大も指摘されており、日本近海への長期的な影響も懸念される。一方、2004年5月に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs条約)」が発効し、PCBs含む12種の有機塩素化合物 (既存POPs) の製造・使用・輸出入の制限、非意図的生成の削減、廃棄物の適正処分等が定められた。わが国においても化審法による規制とともに、PCB特措法によってPCB廃棄物の適正処理が推進されている。従って、今後それら規制・対策の有効性について、継続的な環境モニタリングを実施し、評価する必要がある。とくに水圏生態系の底質や高次消費者には、長期にわたりPCBsやPOPsが残留・蓄積することから、包括的な汚染の時系列評価が求められる。また、グローバルなPOPsの排出・長距離輸送による日本近海への影響を評価するためには、環境モニタリングデータの収集に加え、多媒体モデル等による定量的なPOPs動態予測や生態リスク評価に基づいた環境管理方策の検討も望まれる。

さらに近年、既存POPsに物理化学的性質が類似し、地球規模での汚染の拡大と生態リスクが懸念される物質として、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) やヘキサブROMODデカン (HBCDs)、短鎖塩素化パラフィン類 (SCCPs) などの有機ハロゲン化合物が、新たなPOPs条約の規制対象物質 (新規POPs) として指定されている。わが国では、これら新規POPsは化審法の第一種特定化学物質として生産・利用が規制されることとなるため、今後それらの環境排出は低減していくことが期待されるが、含有製品の利用や廃棄、再生利用などを通して、長期に環境負荷は継続すると推察される。一方、新規POPsの汚染レベルの経年変化に関する調査研究は未だ限定的であり、時系列データはほとんど集積されていない。さらに、新規POPs以外にも、環境中にはPOPsと類似の環境動態特性や潜在的な生態リスクを有する物質が存在することも考えられるが、通常環境モニタリングでは、その汚染実態は把握されておらず、今後の「要検討物質」のスクリーニングや汚染の時系列評価が課題となっている。

2. 研究開発目的

以上の背景を踏まえ、本研究では各サブテーマにおいて以下の開発目的に従って、研究を推進した。
サブテーマ1：環境・生態系におけるPCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策の検討

継続的な環境モニタリングや起源解析等に適した分析法の最適化・迅速化を検討し、PCBsおよび

PBDEs異性体の詳細分析法を確立する。また、新規POPsとして注目されているSCCPsについて、高分解能のOrbitrap GC-MSによる精密測定法を確立する。開発した手法を用いて、海洋・湖沼堆積物の柱状試料（底質コア試料）の分析に着手し、PCB汚染の時系列変化のトレンドや発生源寄与について解析する。さらに、生態系におけるPOPs汚染の過去復元と時系列変化のトレンドの解析を目的として、愛媛大学の生物環境試料バンク（es-BANK）に長期保管されている野生生物試料の選別とPOPsの分析を実施する。とくに本研究では日本沿岸に座礁した沿岸性および外洋性鯨種の脂皮試料の分析を行い、POPs汚染の経年変化を解析する。

サブテーマ2：PCB・POPsの環境負荷解析と生態リスク評価に関する研究

研究期間の達成目標の一つである「全球多媒体モデルFATEによるPCBs動態予測と不確実性解析」の準備として、最新の排出量インベントリデータを用いてFATEによるPCBs動態の再検証を行い、地球規模環境負荷予測手法を確立する。また、全球インベントリデータのないPCBs以外のPOPsの仮想排出量のシナリオ策定のために、FAOSTAT社会経済統計の収集および解析を行う。さらに深海におけるPCBs動態の検証に向けて、FATEの海洋プロセスを改良し、排出量インベントリデータが整っているPCBs（同族異性体22種）について深海への環境負荷を解析する。また以上の手法開発と並行して、環境モニタリングデータのプラットフォームであるChemTHEATREを利活用して、FATEによるPCBsの環境負荷予測結果と比較するために、海棲哺乳類のPOPs濃度等を優先的に収集してデータ登録の準備を行う。

サブテーマ3：環境中に存在するPCB・POPs関連物質の一斉／網羅分析と時空間分布の解明

POPs関連物質を広くモニタリングする手法の構築を目的として、網羅的分析法の一つであるAIQSターゲットスクリーニング法を活用し、その最適化と一斉分析可能な物質種の拡充を図る。とくに、本研究では、環境・生物試料の前処理法について最適条件を検討し、認証標準物質等を用いた分析精度・確度の検証を行う。また未知物質の網羅的検出と時系列評価を目的とした「GC-MS マスクロマトグラム・プロファイリング解析法」の開発と実環境試料への適用を検討する。とくに、サブテーマ1で対象とした底質コア試料に一斉／網羅分析法を適用し、既知POPsの時系列変化を検証するとともに、環境中濃度が近年にかけて上昇傾向にある物質を“要検討物質”としてリストアップすることを目的とする。

3. 研究目標

全体目標	PCBおよびPOPs（残留性有機汚染物質）の時空間分布および環境負荷の解析と生態リスク評価に基づき、PCB処理効果の検証や包括的なPOPs管理方策の提言に資する基礎情報を提供する。
サブテーマ1	環境・生態系におけるPCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策の検討
サブテーマリーダー /所属機関	高橋 真/愛媛大学
目標	別府湾、大阪湾および琵琶湖から採取した堆積物柱状試料を用いて、1950年代以降のPCB・POPsの環境負荷に関する時系列変化を解析、評価する。加えて、1970年代以降の野生高等動物の長期保管試料を用いて、日本の内陸・沿岸・外洋の生態系におけるPCB・POPs汚染の時空間分布を明らかにする。研究全体を総括して、PCB・POPsに関する包括的な環境管理方策について検討し、基礎情報を提示する。
サブテーマ2	PCB・POPsの環境負荷解析と生態リスク評価に関する研究
サブテーマリーダー /所属機関	半藤 逸樹/新潟大学

目標	全球多媒体モデルFATEのシミュレーション結果とQSPR-QSARモデリングに基づき、生態系の高次消費者に対する各種POPsの地球規模生態リスクマップを作成し、ChemTHEATREを通じて公開する。また、他サブテーマと協働してストックホルム条約に対応した環境モニタリング・モデリング研究を推進する。新規物質の導入（化学汚染）のPlanetary Boundariesの定量化や汎用的生態リスクマップの提案など、政策提言に向けた基礎資料を提示する。
----	--

サブテーマ3	環境中に存在するPCB・POPs関連物質の一斉／網羅分析と時空間分布の解明
サブテーマリーダー /所属機関	上野 大介/佐賀大学
目標	サブテーマ1でPCB等を測定した堆積物柱状試料を対象に、新規に構築した一斉／網羅分析法を用いて、環境化学物質約1500種のスクリーニングを行う。検出された物質群についてその時系列変化を解析し、経時的な濃度上昇を示すような「要検討物質」を特定する。以上の結果を総括し、化審法やPOPs条約等において今後優先的に評価・対策すべき候補物質の選定に資する基礎情報を提示する。

4. 研究開発内容

本研究課題では上記の研究開発目的に従って、サブテーマ1～3において以下の研究開発を実施した。
サブテーマ1：環境・生態系におけるPCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策の検討

継続的なPCB・POPsの環境モニタリングや起源解析等に適した分析法を確立するため、新規のミニカラム等を用いた試料精製法の最適化・迅速化を検討し、PCB全異性体およびPBDEs含む臭素系難燃剤（BFRs）の詳細分析法を開発・検証した。また、新規POPsとして注目されているSCCPsについて、高分解能のOrbitrap GC-MSによる精密測定法を開発した。

また、海洋および湖沼の底質コア試料を用いたPCB・POPsの時系列評価のため、2018年および2019年に別府湾奥部、大阪湾淀川沖、琵琶湖北部の3地点で底質コア試料を採取した。採取した底質コア試料は1cmまたは2cm厚にスライスし、各種分析用試料を分取するとともに、堆積層中の鉛・セシウム放射性同位体（ ^{210}Pb ・ ^{137}Cs ）を測定し、堆積年代・堆積速度等の解析を行った。

上記で開発した分析法を用いて、堆積年代を特定した底質コア試料を対象に、PCBsおよびBFRsを測定し、それら環境負荷の時系列トレンドや発生源寄与について解析した。また、一部の底質コア試料については、塩素化および臭素化ダイオキシン類を含むダイオキシン類化合物（DRCs）の一斉分析を行い、PCBs・BFRsの測定結果とあわせて、各類縁化合物および異性体ごとに時系列変化や発生源を解析・考察した。

さらに、本研究では陸上・海洋生態系におけるPOPs汚染の時系列変化を把握するため、愛媛大学の生物環境試料バンク（es-BANK）に長期保管されている野生生物試料を活用し、POPsの包括分析を実施した。とくに1970年・80年代以降継続的に採取・保管されている猛禽類（トビ）および沿岸性・外洋性鯨類（カズハゴンドウ・ネズミイルカ・イシイルカ・スナメリ）を対象として、POPsの生体蓄積に関する経年変化を解析した。

また、瀬戸内海の魚介類（二枚貝およびマアジ）を指標生物として、近年（2000年代・2010年代）におけるPCBs・POPs汚染の変遷やスナメリに対するPCBsの曝露リスクを評価した。加えて、規制BFRsの代替物質として利用が増加しているリン系難燃剤（PFRs）について、液体クロマトグラフ-タンデム四重極質量分析計（LC-MS/MS）による一斉分析法を開発し、上記魚介類の分析に適用した。得られた結果に基づいて、魚介類におけるPFRsの蓄積特性や近年の汚染実態の推移を検証した。

以上の底質コア試料、野生生物試料の分析で得られた結果に基づいて、陸域・海域におけるPCB・POPs

の環境負荷や生態系への蓄積について、その時空間的な広がり、特徴を包括的に考察した。とくにPCBsに関しては、経年的な汚染レベルの変動とともに、異性体による輸送・環境動態の違いや発生源寄与の変化などについて詳細に解析・考察した。また、対象地域／海域間、野生動物種間の比較を通して、PCB・POPsの時空間的な変動に関する物理化学的・生態学的なパラメーターについて考察した。

本研究の上記の結果とともに、PCBs・POPsに関する既存モニタリングデータともあわせて収集、解析し、ローカルおよびグローバルな視点でPCB・POPs汚染の時系列変化を総括した。また、サブテーマ2・3と情報を共有し、モニタリングデータによる数理モデルの検証や、PCBs・POPsの詳細分析と一斉・網羅分析による測定結果の比較・検証を行った（結果は各サブテーマの成果の概要・詳細を参照）。以上の研究成果を総括して、国内におけるPCB処理対策の評価や今後優先的に監視・リスク評価すべき「要検討物質」の抽出、将来的なPCB・POPsの管理方策への提言や今後の課題等について包括的に検討した。

サブテーマ2：PCB・POPsの環境負荷解析と生態リスク評価に関する研究

本研究では、PCBsの環境負荷等の解析にあたって、地球規模のPCBs環境動態予測のために開発された全球多媒体モデルFATE (Finely-Advanced Transboundary Environmental model)を採用した。FATEは、大気（対流圏界面まで20層）および海洋（最深6000mまで鉛直51層）のプロセスにおいて、それぞれ2.5°x2.5°および1.0°x1.0°の水平空間解像度を持ち、既存の全球多媒体モデルに比べ高解像度であることが特徴である。また、土地利用に関しては雪氷や森林等の植物機能を含む9区分を設定した。本研究では海洋の高次消費者における生態リスクを見積もることを前提に、FATEに植物・動物プランクトンから高次消費者までに至る食物網プロセスを加えるなどの改良を行った。FATEへの入力データとなるPCBs排出量インベントリデータについては、E-waste(電子・電気機器廃棄物)の影響を加味している最新のPCBs排出量インベントリデータを用いた。気象プロセスの入力データについては、World Climate Research ProgrammeのCMIP6におけるシナリオデータを活用し、FATEの仕様に合わせて適用した。FATEによる動態予測の対象期間は、1930～2100年に統一し、PCBs異性体22種についてシミュレーション結果を得た。

排出量インベントリが存在しないPCB異性体22種以外のPOPsについては、その環境負荷予測を行うための仮想排出量シナリオの設定を試みた。POPsの対象を農薬(Pesticides)に絞り、FAOSTATにまとめられている対象農薬の貿易統計や使用量に関するデータを収集するとともに、各国におけるPOPs条約等の批准後の農薬の貿易額・消費量の傾向を統計学的手法により評価した。また、FATEを対象PCB異性体以外の同族異性体や他のPOPsに拡張する際の物理化学パラメータや、後述の生態リスク算定に必要な毒性学的パラメータ(毒性等価係数:TEF、神経毒性等価係数:NEF)の導出を目的として、先行研究で確立した定量的構造物性相関(QSPR)モデルに、定量的構造活性相関(QSAR)モデルを組み込んだ新たなQSPR-QSARモデルを開発した。

さらに本研究では、FATEを統計学的に模倣してPCBs曝露量を予測するベイジアン・エミュレーターを開発し、その不確実性解析を行った。とくにlog Kow、log Koa、log Kaw、Trophic Magnification Factor (TMF)、NEFの5種のパラメータについて、PCB同族異性体毎に平均と分散(不確実性)を設定し、それがFATEの予測結果に伝播する規模を推定した。最終的な生態リスクの全球マップは、FATEによる海産魚類へのPCBs曝露量予測を基準に、11種のPCB異性体の曝露量と各NEFの総和(ng-NEF/m²)を求め、全球レベルで生態リスクの時空間分布を解析した。

また、環境モニタリングデータのプラットフォームChemTHEATREへのデータ集積を推進するとともに、ChemTHEATREの拡張機能として、FATEの出力結果を可視化するwebインターフェイス「Fate Output Visualiser (FOV)」を開発した。ChemTHEATREは、オープンサイエンスの促進の意図もあり、本プロジェクトのアウトリーチ活動としてのサイエンスコミュニケーションイベントのコンテンツとして採用した。

サブテーマ3：環境中に存在するPCB・POPs関連物質の一斉／網羅分析と時空間分布の解明

環境中や生体内には、個別物質を対象とした従来のモニタリング手法では見落とされる可能性のある多様な化学物質が残留・蓄積している可能性がある。そこで本研究では、近年開発された分析化学的手法である一斉／網羅分析手法の活用し、要検討物質を検索・同定するとともに、それら物質の時空間分

布や生物蓄積の特徴を解析・評価した。具体的な研究手法としては「自動同定・定量データベースシステム（AIQSターゲットスクリーニング法）」に基づく一斉／網羅分析手法を活用した。AIQSターゲットスクリーニング法とは、ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）および液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析装置（LC-TOFMS）に登録された化合物データベース（マススペクトル、クロマトグラム保持時間、検量線）を活用して定性定量する一斉／網羅分析法の一つである。本研究では、PCBおよびPOPsを含む約2,000種の人為起源化学物質の登録データに基づいて、網羅的な物質の定性・定量を行った。

また、本研究では候補となる新規物質（未登録の有機リン系難燃剤など）について、関連情報をデータベースに追加登録し、検出可能な物質種の範囲を広げた。さらに試料の前処理法が、環境試料中の微量化学物質の同定・定量に適応可能であるか検討するため、認証標準試料（底質試料）を用いたバリデーションを実施した。加えて、実試料をもちいた分析精度の検証として、サブテーマ1と共同で愛媛大学の生物環境試料バンク（es-BANK）に長期保管されている鯨類・魚類試料、および日本沿岸（別府湾）で採取した底質コア試料を用いた相互検証試験を行った。すなわち、上記試料を一斉／網羅分析法に供試して得られた結果を、サブテーマ1のターゲット分析（高分解能GC-MS）によって得られた結果と比較することで妥当性を検証した。

上述の検証により妥当性が評価された一斉／網羅分析法を用いて、要検討物質の検索・同定に取り組んだ。環境に対する負荷量を過去に遡って推定する手法として、本研究では別府湾、琵琶湖、大阪湾で採取された底質コア試料を一斉／網羅分析に供試した。一斉／網羅分析法によって検出された物質について、近年の環境レベルが上昇傾向にあり、かつ環境残留性、生物蓄積性、毒性（PBT特性）を有する化学物質を“要検討物質”として検索した。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

サブテーマ1：環境・生態系におけるPCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策の検討

底質および生物試料中のPCB全異性体およびPBDEs主要異性体、代替臭素系難燃剤（NBFRs）4成分の測定が可能で、従来法よりも試料の精製効果が高く、作業時間や使用溶媒量の短縮・削減も可能な、簡便・迅速精製法を確立した。また、本手法を下記の底質コア試料やトビの肝臓試料などの分析に適用することで、試料前処理がハイスループット化され、PCBsやPBDEs・NBFRsの時系列トレンドの詳細解析に必要な解像度の高い環境・生体測定データが得られた。

採取した底質コア試料の堆積年代を解析した結果、別府湾で1952年～2011年、大阪湾で1941年～2019年、琵琶湖で1927年～2019年に相当する堆積層が得られており、1950年代以降から近年までのPCBsの環境負荷解析に適した試料であることが確認された。これら底質コア試料についてPCB全異性体を測定し、時系列トレンドを解析したところ、PCBsの濃度および堆積フラックスは、大阪湾において1958年頃、別府湾において1970年頃に明らかなピークを示し、その後減少していた（図0.1）。こうした傾向は、国内のPCB生産・使用の統計やPCBsの排出予測モデルの結果と一致していた。一方、琵琶湖では、1970年代初めにPCBs濃度・フラックスの緩やかな上昇が認められたが、明瞭なピークを示さなかった。こうした時系列トレンドの地域差は、底質における生物かく乱等の影響や近隣のPCBs発生源の影響および輸送動態の違いなどに起因するものと考えられた。また、大阪湾では、1995-96年の堆積層に震災の影響と思われるPCBsフラックスの上昇がみられた。

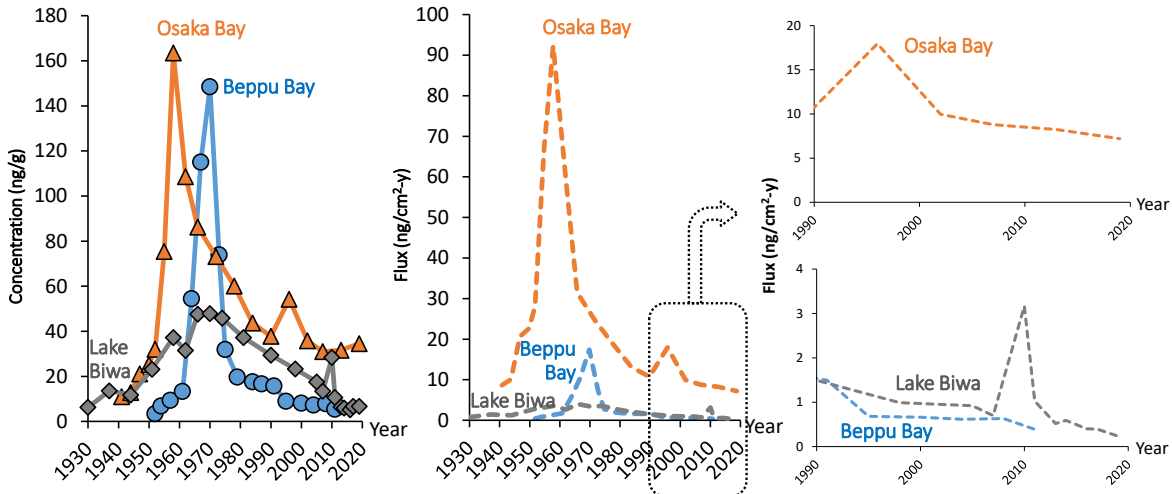


図0. 1 底質堆積年代に基づくPCBs総濃度と堆積フラックスの時系列トレンド

各PCB異性体の濃度変動や相関分析による解析から、底質中に存在するPCBsのほとんどは、ダイオキシン様PCBs (DL-PCBs) 含め、かつて利用されたPCB製剤が起源であることが示唆された。一方、CB-11、-47/48/75、-51、-209など一部の異性体は、他の主要異性体とは異なった時系列変化や相関を示し、塩素系顔料など非意図的発生源からの寄与が推察された(図0.2)。さらに底質中PCB異性体とPCB製剤(KC-300・400・500・600および各製剤の平均混合組成) 中代表異性体の含量データを用いたクラスター分析の結果から、別府湾では1960年代~70年代、大阪湾では1950年代~60年代の異性体組成がKC製剤の組成に近いことが示された(図0.3)。よって、別府湾・大阪湾の両地点では、それぞれのPCBs濃度のピーク年代において、KC製剤由来の直接的なPCBs流入の影響を強く受けたことが示唆された。また、大阪湾では、1995-96年の堆積層でPCB製剤のKC-600に類似した異性体パターンが観測され、震災の影響と思われる特異なPCBs負荷が示唆された。

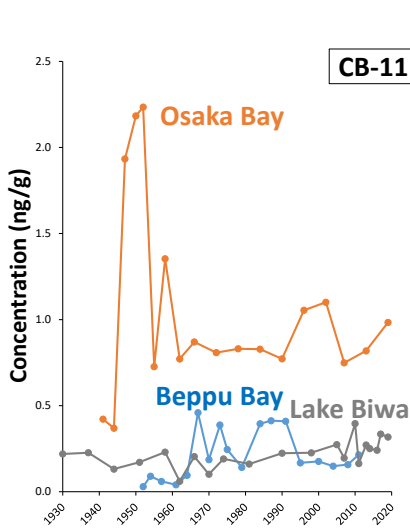


図0. 2 底質堆積年代に基づくCB-11濃度の時系列トレンド

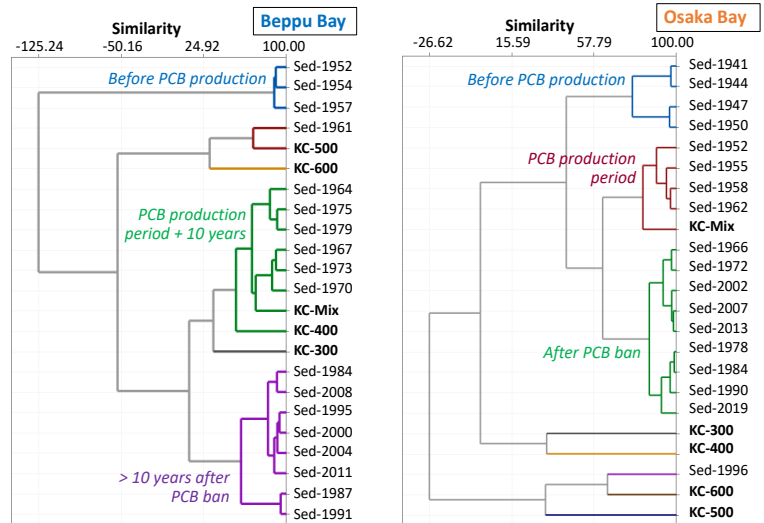
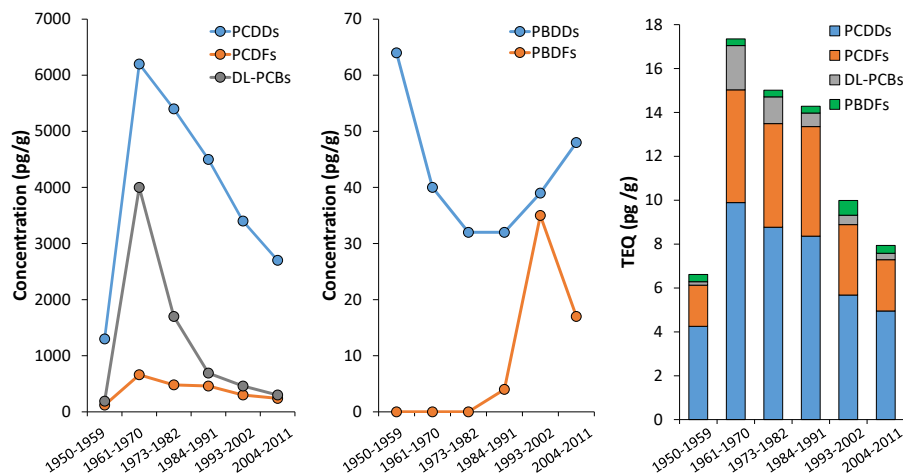


図0. 3 底質コア試料中のPCB異性体組成と各KC製剤および平均混合組成 (KC-mix) に基づくクラスター分析の結果

臭素系難燃剤の測定の結果、底質中のPBDEsは、ほとんどが10臭素化のBDE-209であった。また、NBFRsについてはDBDPEのみが検出された。底質中のPBDEs濃度およびフラックスは、別府湾・大阪湾で1995-96年頃にピークを示した。一方、琵琶湖では2010年前後にピークがみられ、PCBsと同様に地域差がみられた。DBDPEでは全ての調査地点で表層または表層付近で濃度・フラックスのピークを示した。また、本研究では、堆積構造が良好に保存されている別府湾の底質コア試料について、SCCPsおよびダイオキ

シン類縁化合物（PCDDs/DFs, DL-PCBs, PBDDs/DFs等）の測定を行った。その結果、SCCPsは検出下限値以下であったが、ダイオキシン類縁化合物は全ての堆積層から検出された。PCDDs/DFs・DL-PCBsの濃度は1961-1970年の堆積層でピークを示した（図（1）-8）。一方、PBDDs/DFsの時系列トレンドは、PCDDs/DFsと大きく異なっており、とくにPBDFsの濃度は、上記PBDEsと同様、1993-2002年の堆積層でピークを示した。TEQ換算では、全ての年代においてPCDDs/DFsの寄与が卓越的であった。



図（1）-8 別府湾の底質堆積年代に基づくDRCs・TEQの時系列トレンド

底質コア試料におけるPCBsフラックスの詳細解析から、PCBsの環境負荷は2000年代以降も漸減傾向にあり、近年のPCB廃棄物等の処理対策の効果があらわれていると推察された。DL-PCBs含む塩素化ダイオキシン類の環境負荷も低減傾向にあり、各種管理方策の効果によるものと評価された。近年生産・利用が規制されたPBDEsの環境負荷も、2000年代以降低減傾向に転じていると思われるが、DBDPE等のNBFRsは今後の環境負荷増加が推定された。今後の課題として、CB-11のような非意図的生成のPCBsやNBFRsに関する今後の排出実態等の把握や、災害時を想定したPCB・POPs管理・対策の導入、負荷上昇時の要因の把握等に関する調査体制の整備が指摘された。また、国内外の広域的なPCBsの時空間分布を検証した結果、東アジア諸国や隣接する国内海域では、近年の環境負荷の上昇を示唆する事例がみられた。よって、国外からの物質輸送の影響を受ける海域等において、継続的なモニタリングを実施し、今後の汚染の推移や国外からのPCBs・POPsの輸送等について検証、評価する必要性が指摘された。さらに底質中の臭素化ダイオキシン類、とくにPBDFsの主要な発生源はPBDE製剤や難燃樹脂にあると推察され、PBDEsに対する使用規制は、臭素化ダイオキシン類の発生抑制にも一定の効果を与えていると評価された。但し、臭素化ダイオキシン類の時系列評価に関する情報は極めて少ないことから、今後の環境負荷に関する推移や発生源の把握に関する調査・検証が課題と考えられる。

松山空港で駆除されたトビの長期保管試料（肝臓試料）の測定結果では、1970年代から1990年代に向けPCBsの蓄積濃度が有意に減少している一方、PBDEs濃度が上昇したことが示された。また、2000年代以降はPCBs・PBDEsともに有意な濃度変化のないことが明らかとなった。日本沿岸域に座礁・漂着した鯨類4種（カズハゴンドウ・ネズミイルカ・イシイルカ・スナメリ）の長期保管試料（脂皮試料）の測定結果では、PCBsとDDTsの蓄積濃度は1980年代から2000年代に向け有意に低減していることが示された（表（1）-2）。一方で、クロルデン類（CHLs）とヘキサクロロヘキサン（HCHs）濃度の増減傾向は鯨種間で差異が認められた。これらの結果は、各有機塩素系製剤の使用・規制時期の違いや長距離輸送の実態を反映するものと考えられた。PBDEsとHBCDsの蓄積濃度は1980-2000年代にかけて増加傾向を示し、HBCDsについてはカズハゴンドウとイシイルカの個体群において2000年代以降も有意な濃度上昇が認められた（表（1）-2および図0.4）。また、全鯨種で高蓄積していたPCBsは、2000年代以降も定常状態を示した。とくに瀬戸内海のスナメリにおける蓄積濃度（2,900-290,000 ng/g lipid wt）は、35%の検体でPCBsによる免疫毒性の閾値を超えていた。加えて、瀬戸内海に生息する二枚貝および魚類のPCBs濃度も2010年代以降も比較的高レベルで推移していた。さらに、BFRsの代替物質であるリン酸エステル系難

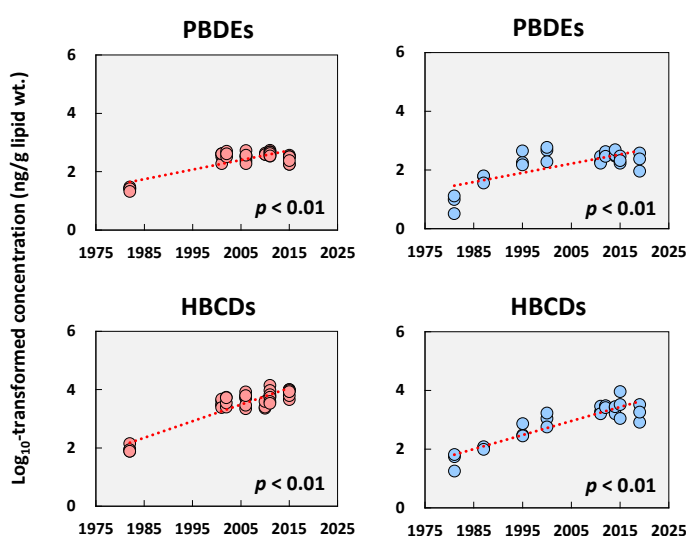
燃剤（PFRs）による魚介類汚染が瀬戸内海の広域で観測され、TCIPP等のPFRsについては近年の濃度上昇が示唆された。

表（1）-2 鯨類における POPs 濃度の時系列変化と種間比較

year	カズハゴンドウ		ネズミイルカ		イシイルカ		スナメリ
	1982-2015	2001-2015	1985-2017	2001-2017	1980-2019	2000-2019	2000-2016
PCBs	減少**	変化なし	減少**	変化なし	減少*	変化なし	変化なし
DDTs	減少**	変化なし	減少**	変化なし	減少*	変化なし	減少**
CHLs	上昇**	変化なし	減少**	変化なし	変化なし	変化なし	減少*
HCHs	減少**	減少**	減少**	減少*	変化なし	変化なし	減少**
PBDEs	上昇**	変化なし	変化なし	変化なし	上昇**	変化なし	変化なし
HBCDs	上昇**	上昇**	上昇**	変化なし	上昇**	上昇*	変化なし

アスタリスクは統計学的な有意性を示す（*： $p < 0.05$ ；**： $p < 0.01$ ）

図0. 4 カズハゴンドウ（赤丸）およびイシイルカ（青丸）の脂皮から検出されたPBDEs・HBCDs濃度の時系列変化



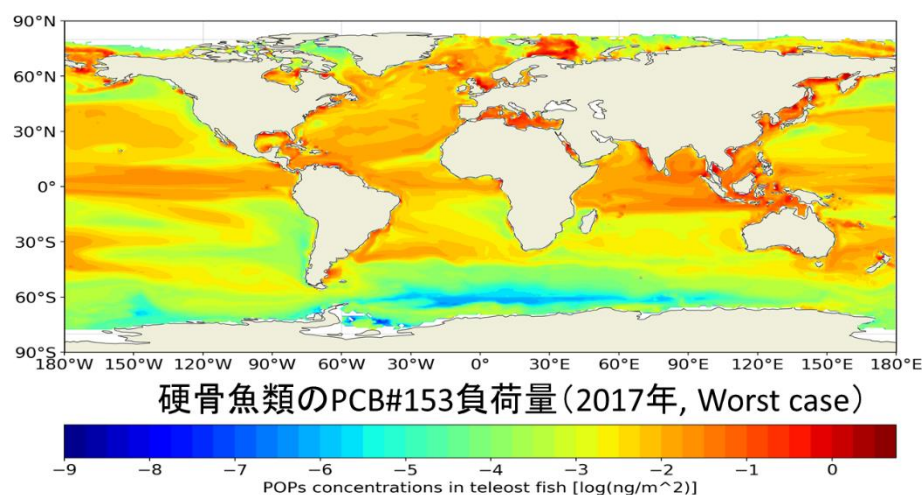
以上、野生生物の長期保管試料を用いた時系列評価からは、生態系におけるPCBsの蓄積や曝露は長期化しており、PCBsの排出抑制や環境負荷の低減が、生物相における蓄積や生態リスクの低減に反映するまでには、相応の時間がかかると推察された。また、生態系におけるPOPsの蓄積濃度は、DDTsなどLegacy POPsの一部は低減傾向にあるが、新規POPsであるPBDEsやHBCDsについては、陸上・海洋ともに低減傾向は認められず、とくに外洋の鯨類ではHBCDsの蓄積レベルの上昇が続いていることが示唆された。今後の課題として、野生高等動物におけるPCBsの蓄積・曝露に関する詳細な影響評価とともに、新規物質含むPOPsのグローバルな移動・拡散や生態系汚染の推移について、継続的なモニタリングを実施する必要性が指摘された。さらに近年のPFRsの環境負荷の増加が明らかとなり、とくに上記のTCIPPやサブテーマ3で環境負荷の上昇が指摘されるTIPPPは、今後優先的なモニタリング調査やリスク評価が求められる“要検討物質”に該当すると考えられた。

サブテーマ2：PCB・POPsの環境負荷解析と生態リスク評価に関する研究

最新版PCBs排出量インベントリデータを用いてFATEによるPCBs同族異性体22種×排出量3シナリオを解析し、モデルの再検証を行った。図(2)-1はFATEによって予測された2017年の海産硬骨魚類のPCB#153負荷量である。概して南半球よりも北半球に負荷がかかっている。いわゆるPCBs汚染のホットスポットは、北半球の沿岸域、とくに地中海や北海、北極海などにみられるが、日本近海では日本海や東シナ海などにもみられ、その他アジア沿岸や外洋域の赤道付近や亜熱帯循環帯にも比較的負荷量の高い海域が確認できた。こうしたPCBsの空間分布は、既報のモデル予測の結果と異なる部分があり、FATEへの詳細な生物濃縮・食物網過程の導入により、より現実に近い推定がなされたと考えられる。また、本研究で

FATEの入力データとして使用したPCBs排出量がe-wasteからの排出効果を含むため、発展途上国付近の海域の負荷量が従来の推定よりも大きくなっている。こうしたモデル予測の傾向は、サブテーマ1における鯨類のモニタリング結果や東アジア沿岸の底質に関する既存研究の総括とも調和的である。このような最新の知見を取り入れたPCBs動態予測は、今後の環境政策の基礎情報の一つとなることが期待される。また、他サブテーマとの協働として、大気中PCBs濃度および水平移流のフラックスの予測結果を、日本縁辺を抽出し、サブテーマ3-1へ情報提供を行った。今後もグローバルおよび国内モデルの連携を進めることで、国内外のPCB発生源の寄与や越境輸送について詳細な評価が可能になると期待される。

PCBs以外のPOPsに対する仮想排出量シナリオ策定のため、農業に関するFAOSTATのデータを検証したが、POPsとして単独で貿易額・量や消費量を把握できるものは、ディルドリンとペンタクロロフェノール等の一部農業に限定されることがわかった。その他間接的なデータから排出量シナリオを構築する方法についても検討したが、代替えデータが不十分でシナリオの作成には至らなかった。一方、ストックホルム条約の有効性について、これら統計データを用いて評価した結果、POPsの輸出入に関する貿易収支額（輸出額-輸入額）が、一貫して単調減少傾向にあることを確認した。しかしながら、FAOSTATの分類では、複数のPOPs（DDT, Linane, Chlordane, etc.）をまとめて社会経済統計として扱っており、本研究で得られた評価方法の精緻化のためには、各国の環境政策データを個別に収集・統合するなどの課題が指摘された。



図(2)-5 硬骨魚類のPCB#153負荷量（排出量シナリオにおけるWorst caseの解析結果）

FATEのPCBs暴露量予測結果（排出量シナリオでWorst case）について、既存の報告データやChemTHEATRE収録データ等で比較・検証した結果、海水および高次消費者（鱈脚類およびハクジラ類）ともに、PCBs濃度の予測結果は観測濃度と良い相関を示す一方、観測濃度よりも1桁程度低値となる傾向が認められた（図（2）-7）。また、ベイズ不確実性解析の結果から、FATEによる予測結果の不確実性は1～1.5桁ほどあり、この主な起源はTMFであることも判明した。以上本研究では、既存モデルよりも多くのPCB異性体（10種）の予測結果を検証できた。今後もChemTHEATREのデータ蓄積を進めれば、FATEで予測できるPCBs同族異性体22種すべてが検証できることになる。

海底におけるPCBsフラックスの予測結果からは、マリアナ海溝付近におけるPCBsフラックス（魚類の死骸を起源とするものが99%でその他はPOM起源）が1970～80年代を境に概ね減少傾向であることを示した。モニタリングデータから推定したフラックスの規模は、FATEの予測の最大値と比較できる程度であった。一方、POM起源のPCBsフラックスは2040年代まで上昇傾向を示した。このことはPOPsの規制が深海に効果を与えるまでに70年程度の時間がかかることを示唆している。深海における堆積フラックスの比較検証を行った研究は、本研究が初であり、環境中におけるPCBsの収支を把握する上で大きな知見を得たと言える。

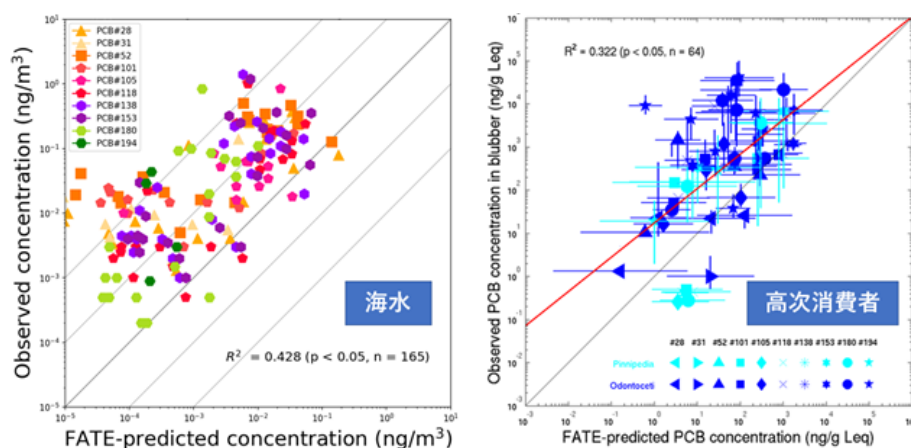


図 (2) -7 PCBs同族異性体のモニタリングデータ（縦軸）とFATEによる予測（横軸）の比較結果。（左）海水中の濃度と（右）高次消費者（鰹脚類とハクジラ類）。エラーバーは不確実性（標準偏差）を示す。

QSPR-QSARモデルの開発にあたっては、先行研究によって確立された塩素・臭素系POPs1,436種に対応するQSPRで用いた分子記述子15種から、PCBsのNEF・TEFを推定する機械学習を検討した。その結果、4つの機械学習方法のうち、最も実測値に近いパフォーマンスを示したのは線形重回帰で、その分子記述子は双極子モーメント、分極率および分子量を含む計5つであった。得られた線形重回帰モデルをベースにQSPRのスキームをNEF・TEFの導出を目的としたQSARモデリングに拡張する手法を確立した。

FATEによる暴露量予測と上記QSARモデリングによるNEFの推定から、生態リスクの時空間分布を解析した（図 (2) -10）。PCBsによる生態リスクは、1980～2100年を通じて沿岸域、赤道域および北半球の極域で相対的に大きな値を示した。PCBsの暴露量は既報と同様に1970年代にピークを迎え、その後は減少傾向となった。生態リスクの時空間分布は、PCBsの輸送動態だけでなく、魚類のバイオマス分布も反映していた。既存研究と比較すると沿岸域のPOMのデータソースや最新のPCBs排出量の統計（e-wasteからの排出を含む）が異なるため、発展途上国付近の海域の負荷量が従来の推定よりも大きく見積もられた。これまで生態リスクではなく、暴露量の総和（疑似リスク）のみで評価を行った研究は多くあるが、全球多媒体モデルによる暴露量予測とQSARモデリングを組み合わせて生態リスク評価手法を提示したのは、本研究が初である。

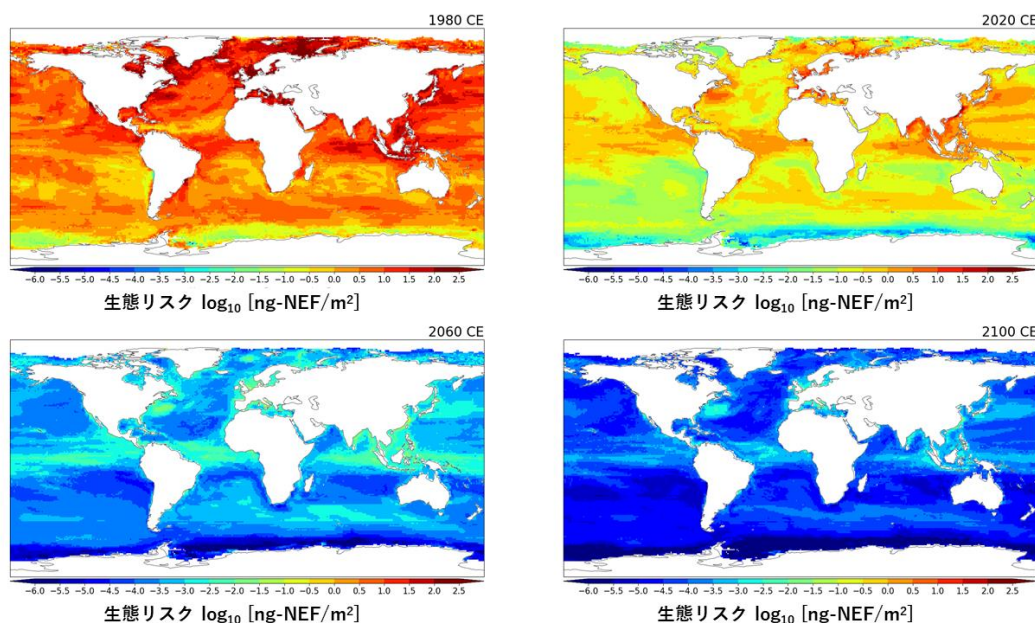


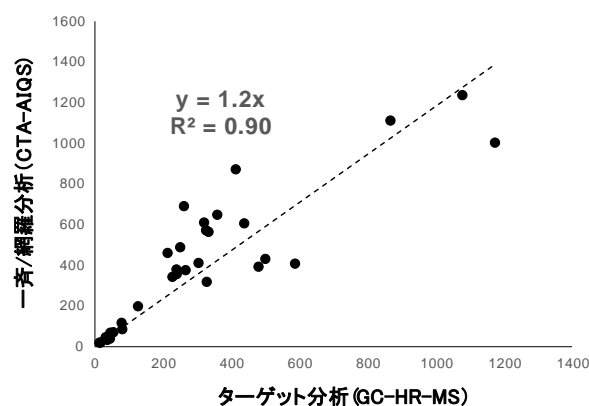
図 (2) -10 作成した海産硬骨魚類（水深200m以浅）の生態リスクマップの一例（1980～2100年までの40年毎のスナップショット）。PCBs同族異性体11種の総和（ng-NEF/m²）

以上、最新の知見を取り入れた本研究のリスク評価手法とその解析結果は、PCB・POPsの越境移動・長距離輸送による影響も含め、国内および国際的な海洋生態系の保全において優先的に対策を行うべき海域を選定する際の基礎情報になると期待される。また、本研究の成果公開を含むサイエンスコミュニケーションを促進する可視化ツールとして、ChemTHEATREの拡張機能「FOV」をインターネット上に実装・公開した。ChemTHEATREをサイエンスコミュニケーションのコンテンツとして、化学汚染に関するサイエンスコミュニケーションイベントをYouTubeおよびZoomで開催し、好評を得た（事前登録者数135名、2021年5月20日現在で総視聴回数3,471回）。

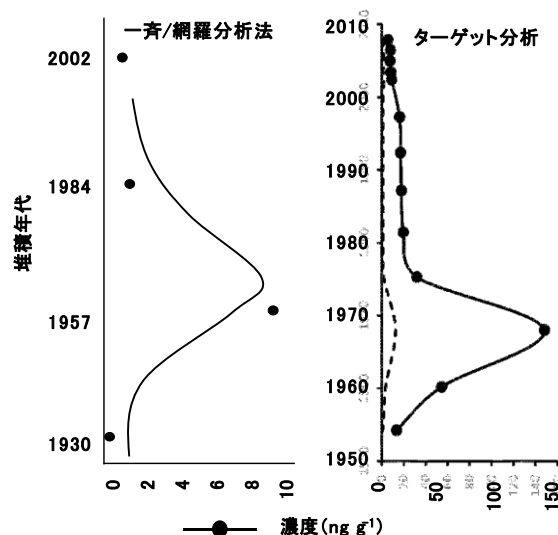
サブテーマ3：環境中に存在するPCB・POPs関連物質の一斉／網羅分析と時空間分布の解明

従来の環境中および生物中に残留する環境汚染物質のモニタリング調査では、目的とする物質を予め絞り込み、正確に測定するターゲット分析の手法を用いることが一般的である。一方で、ターゲット分析をはじめとした個別物質を対象とした従来のモニタリングでは、想定外の化学物質は見落とされることになる。本研究では、多様な化学物質を網羅的に検索・同定することが可能な一斉／網羅分析手法として、AIQSターゲットスクリーニング法を活用した。

本手法がモニタリング対象とする環境試料に適用可能であるか検証するため、認証標準試料（底質試料）を用いて測定結果の妥当性を評価した。AIQSターゲットスクリーニング法により定量された標準試料中の物質濃度を認証値と比較すると、SRM法、Scan法ともに認証値の±50%の測定確度が確認され、精度についても約10%と良好な再現性が得られた。さらに多様な環境試料に対する分析精度の検証として、サブテーマ1と鯨類・魚類試料および別府湾採取した底質コア試料を共用し、定量値の比較を行った。AIQSターゲットスクリーニング法を用いた分析の結果、魚類および鯨類試料からは、主要なPCB異性体とDDEのみが検出された（SRM法）。鯨類試料において、一斉／網羅分析法とサブテーマ1のターゲット分析法（高分解能GC-MS）の両方で検出・定量されたPCB異性体・DDEの濃度について相関を解析したところ、極めて良好な相関（ $R^2=0.90$ ）が得られ、互いの数値も近似した値が得られた（近似直線の傾き=1.2）（図(3)-5）。同様に、別府湾の底質コア試料を対象として、一斉／網羅分析法とターゲット分析法（高分解能GC-MS）で検出されたPCBsの濃度とトレンドを比較したところ、いずれの分析法でも1970年代の堆積層でPCBs濃度が最高値を示すという一致したプロファイルがえられた（図(3)-6）。一方で各PCB異性体濃度を比較すると、一斉／網羅分析法の定量値はターゲット分析の結果より約1/2～1/10程度低い値となった。その要因として、一斉／網羅分析法の試料前処理ではクリーンアップ過程を省略しているため、低濃度のPCBs分析において妨害物質の影響を受けていることが考えられた。以上の検証から、一斉／網羅分析法の利点と課題について以下のようにまとめられる。Scan法では登録物質数を上限なく増やす



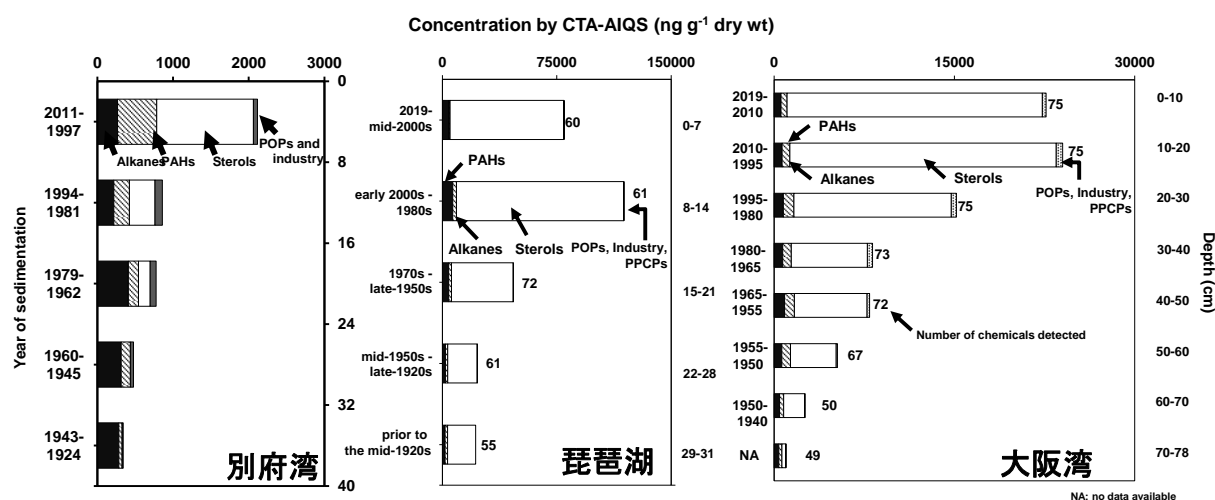
図(3)-5 鯨類試料を対象とした一斉／網羅分析法（GC）とターゲット分析法（高分解能GC-MS）で得られた結果の相関関係



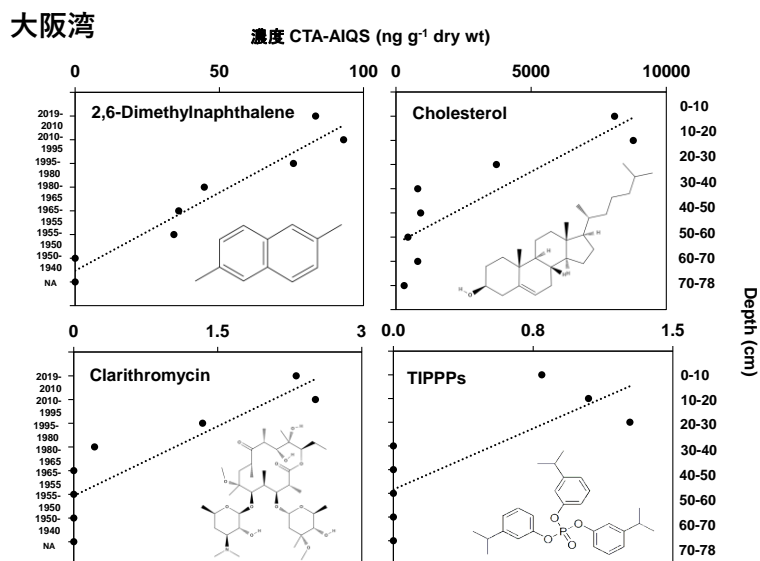
図(3)-6 一斉／網羅分析法（CTA-AIQS）およびターゲット分析（GC-HRMS）により別府湾の底質コア試料から検出されたPCBsの濃度プロファイルの比較

ことができ、また後から新規物質を検索するレトロスペクティブ法も可能であるという利点を持つ一方、検出感度が相対的に低く、濃度の低いPOPs等を検出しきれず、定量値の確度・精度が低くなる。SIM法・SRM法は、MSスペクトルは得られず、レトロスペクティブ法も不可能であるが、低濃度の物質が検出可能で、とくにSRM法は底質中のPCBsやPOPs系農薬のようや比較的低濃度の物質を検出することが可能である。SIM法・SRM法では、データベース登録できる物質数に限りがあるため、要検討物質と想定される物質を優先的に登録していくことが望まれる。全体として、低濃度試料における定量精度の低下や妨害物質の影響などの問題はあるものの、一斉/網羅分析法はスクリーニング法として検出率および定量値ともに、十分な精度が得られていると結論付けられた。また、本手法をさらに改善し、低濃度試料にも適用するためには、高感度かつ高分解能でFull ScanのMSスペクトルを取得可能なGC-HRTOFMSやGC-Orbitrap-HRMSを用いた測定・データ解析法の開発が必要と考えられた。

以上の検証により妥当性が評価された一斉/網羅分析法を用い、要検討物質の検索・同定に取り組んだ。本研究では別府湾、琵琶湖、大阪湾で採取された底質コア試料をサブテーマ1と共有し、それら試料を一斉/網羅分析に供試した。底質コア試料の一斉/網羅法による分析の結果、検出された化学物質の総濃度は概して深層（過去）から表層（近年）に向けて上昇傾向を示した（図(3)-8）。検出された物質は、総濃度が高いものからステロール類、アルカン類、PAHs、その他（POPs、工業系物質類ほか）であった。検出された物質群の中でもPOPsの濃度プロファイルに着目すると、PCBsとDDTsはいずれの地点においても1970年代に濃度のピークがみられた。そのようなプロファイルは、PCBsおよびDDTsが1970年代に多用されたことを反映しており、これら底質コア試料が良好な堆積プロファイルを持つことが示された。さらに個別の物質（群）に着目し、過去から近年に向けて濃度が顕著に上昇傾向にある物質（群）を検索したところ、別府湾および大阪湾の底質コア試料において、PAHs、ステロール類、工業系物質、パーソナルケア医薬品（PPCPs）があげられた（図(3)-10、表(3)-4）。また、AIQSのデータベースに存在しない物質についてもマスクロマトグラム・プロファイリング解析を行った結果、ジブチルヒドロキソトルエン（BHT）など3物質が上昇傾向を示す（人工）物質として検出された。それら物質を対象としてPBT特性（環境残留性：Persistence、生物濃縮性：Bioaccumulation、毒性：Toxicity）を検証したところ、Anthracene、Chrysene、Fluoranthene、Tris (isopropylphenyl) phosphate (TIPPP) が抽出された（表(3)-4）。これらの中で、とくに有機リン系難燃剤（PFRs）であるTIPPPは検出調査事例が少ないことから、PFRsを対象としたLC-MS/MSによるターゲット分析をもちいて存在を確認した。その結果、一斉/網羅分析法でえられたものと同様の鉛直・時系列プロファイル（深層から表層に向けた濃度の上昇傾向）が確認された。TIPPPを含むPFRsは、近年の使用量の増加とともに、環境レベルの上昇が報告されている物質群であることから、優先的な調査が要される“要検討物質”であることが結論付けられた。



図(3)-8 一斉/網羅分析法により別府湾、琵琶湖、大阪湾の底質コア試料から検出された物質の総濃度プロファイル



図(3)-10 一斉/網羅分析法により大阪湾底泥コア試料から検出された濃度が近年にかけて上昇傾向を示す物質

表(3)-4 底質コアの一斉/網羅分析によって検索された要検討物質の上昇傾向、PBT特性の一覧

	物質	地点	上昇傾向	PBT*	CECs
PAHs	1-Methylnaphthalene	別府湾	○	×	×
	2-Phenylnaphthalene	別府湾	○	×	×
	2,6-Dimethylnaphthalene	大阪湾	○	?	△
	Acenaphthylene	別府湾	○	×	×
	Anthracene	別府湾	○	○	○
	Chrysene	別府湾	○	○	○
	Fluoranthene	別府湾	○	○	○
Sterol	Cholesterol	別府湾	○	×	×
	Cholesterols	大阪湾	○	×	×
	Beta-sitosterol	大阪湾	○	×	×
	Stigmasterol	大阪湾	○	×	×
	Campesterol	大阪湾	○	×	×
	Cholestanol	大阪湾	○	×	×
	Stigmastanol	大阪湾	○	×	×
Industry	TIPPP	別府湾・大阪湾	○	○	○
	TDMP	大阪湾	○	×	×
	4-Bromophenol	別府湾	○	×	×
	BHT	大阪湾	○	×	×
PPCPs	Fexofenadine	大阪湾	○	?	△
	Diphenhydramine	大阪湾	○	?	△
	Clarithromycin	大阪湾	○	?	△

*PBT: Persistent (P), Bioaccumulative (B), and Toxic (T) nature

CECs: 要検討物質

△: 今後PBT等に係る物理化学的・毒性学的な評価試験が望まれる物質群

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

とくに記載すべき事項はない。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

本研究の成果は、近年のPCB規制・廃棄物処理対策の効果を検証するための基礎情報になるとともに、今後の発生源対策や環境負荷の予測など包括的なPCB・POPs管理方策の提言に資する基礎情報を提供すると考えられる。底質コア試料中の総PCB濃度や堆積フラックスは、調査したどの地点においても1970年代後半以降減少傾向にあり、国内におけるPCB規制・諸対策の効果を反映するものと考えられる。2000年代以降のPCBsフラックスの詳細解析からも、環境負荷の漸減傾向が示唆され、国内のPCBsの排出予測モデルの結果と一致していることなどから、近年のPCB廃棄物処理対策等の効果を裏付ける観測データとして活用できる。また、PCB全異性体の測定とダイオキシン類縁化合物の測定をあわせて、DL-PCBsの起源地やTEQ寄与について評価した内容も、ダイオキシン類対策含む環境政策の評価・検証に係る有用な資料になると考えられる。さらに、本研究ではCB-11等の一部PCB異性体について、PCB製剤とは異なる非意図的発生源からの環境負荷が継続していることが示唆された。こうした成果は、今後の非意図的PCBsの排出実態調査や排出抑制対策を検討する際の基礎資料になると考えられる。

鳥類や鯨類等の野生生物を対象とした調査結果においても、PCBsを含む多くの既存POPsの蓄積濃度は1970-80年代から2000-2010年代にかけて有意に低減したことが示された。このことは、PCBsやDDTなど既存POPsに対する国内および（POPs条約等）国際的な規制・対策の効果を反映するものと考えられる。一方で、環境媒体における時系列トレンドとの比較から、PCBsの排出抑制・環境負荷低減が、生物相における蓄積や生態リスクの低減に反映するまでには、相応の時間がかかることが示唆された。とくにスナメリにおける調査結果から、今なお高次の野生生物におけるPCB汚染は、潜在的なリスク因子となることが示唆された。以上の調査結果やリスク評価は、野生生物保護を目的とした継続的なPCB・POPsモニタリングや詳細な生態影響調査の必要性を支持するものといえる。

さらに本研究では、HBCDsのような新規POPsの移動拡散と外洋生態系における環境負荷の継続／上昇が示唆された。また、沿岸域においては、DBDPE等の代替難燃剤やTCIPP・TIPPP等のPFRsによる汚染の進行が明らかとなった。これらの成果は、今後の環境行政における調査対象物質やリスク評価における“要検討物質”の選定、難燃剤等を含む廃棄物の処理対策などにおいて、有用な情報を提供するものと考えられる。とくに高次の野生生物における新規POPsの時系列データは、世界的にみても極めて報告例が少ない。本研究の成果は、地球規模での化学汚染の拡大防止に向けた国際的なPOPs監視ネットワークの構築や長期的モニタリングの重要性を支持する根拠データとなり、UNEP等国際的な環境保全プログラムの推進においても、日本の環境行政のプレゼンス向上に貢献すると期待される。

また、本研究で大幅に改良された全球多媒体モデルFATEにより、最新のPCB排出インベントリーに基づく高解像度のPCBs動態解析や、海洋食物網の各栄養段階の生物種におけるPCB暴露量と生態リスクの予測が可能となった。最新の知見を取り入れたこれらの予測モデル・生態リスク評価法とその解析結果は、PCBsの越境移動・長距離輸送による影響も含め、国内および国際的な海洋生態系の保全において優先的に対策を行うべき海域や生物種を選定する際の基礎情報になると期待される。また、本研究では、既存情報の不足により達成できなかったが、PCBs以外のPOPsについても排出インベントリーのシナリオ策定が可能となれば、PCBsと同様の生態リスク予測を他のPOPsにも適用でき、Planetary Boundaries（地球の限界）の「新規物質の導入（化学汚染）」に係る制御変数の定量化が可能となる。すなわち、本研究の成果は、これまで困難であった上記Planetary Boundaryの定量化に道筋をつけた世界初の事例となりうる。また、本研究で開発した上記の手法や予測結果は、ChemTHEATRE等に登録された多くの観測データやベイズ不確実性解析により検証されており、従来のモデル研究に比べ信頼性や実用性を高めたことも特筆すべき成果といえる。さらにChemTHEATREの充実や拡張機能「FOV」の実装により、膨大な観測データの閲覧やPCB環境負荷・生態リスク予測の可視化が容易になり、今後の環境モニタリング・モデリング研究の推進やオープンサイエンス促進に資する新たなプラットフォームの構築が達成された。これらは環境政策の意思決定に携わる多くのステークホルダーのリテラシー向上に貢献すると期待される。

加えて、本研究における成果は、環境モニタリング等の技術開発面でも今後活用される見込みがある。本研究で確立したPCB全異性体の測定を対象とした簡便・迅速精製法は、PCB含有絶縁油等の迅速測定に利用されている技術やツールを応用したものである。したがって、すでにPCB廃棄物等の測定業務に携わっている機関・施設等において当該の分析システムと技術があれば、本研究で提供する情報・資料に基

づいて、環境・生体・食品試料等の計測業務に応用することが可能である。また、本研究で開発した簡便・迅速精製法は、PCBsだけでなくPBDEsや一部NBFRsの測定にも利用可能である。これらの技術やノウハウは、今後PCB・POPs関連の廃棄物処理・モニタリング業務に係る行政機関や民間企業等において利用・活用されることが期待できる。さらに本研究では、新規POPsを含む約2,000種の環境微量汚染物質を検出・半定量することが可能な新技術、一斉/網羅分析法（AIQSターゲットスクリーニング法）を環境モニタリングに活用した。認証標準試料や実際の環境試料を用いた一斉/網羅分析法の検証結果は良好で、スクリーニング法としては十分な分析精度・確度を有することが確認された。本手法を活用することで、これまで一般的な環境モニタリングで調査対象とされていない新規の物質（群）について、環境分布や時系列変化に関する基礎情報を得ることが可能となる。対象試料による前処理の最適化や分析機器の感度・選択性向上などの課題もあるが、同種のスクリーニング技術を適切に活用することで、今後の環境政策において監視・評価すべき“要検討物質”を早期かつ低廉な手法で選定することが可能になると期待される。

5-3. 研究目標の達成状況

本研究における目標の達成状況は、全体として「目標を上回る成果をあげた」と考えている。以下に具体的な目標達成状況をまとめる。

サブテーマ	設定目標	達成状況	参照図表
サブテーマ 1	別府湾、大阪湾および琵琶湖から採取した堆積物柱状試料を用いて、1950年代以降のPCB・POPsの環境負荷に関する時系列変化を解析、評価する。	設定目標を達成した。 <u>PCBについては新たに全異性体分析法を開発し、詳細な時系列評価や発生源解析を行った。</u>	図0. 1 図0. 2 図0. 3 図(1)-8 主要論文： 1, 2, 4, 5, 6
	1970年代以降の野生高等動物の長期保管試料を用いて、日本の内陸・沿岸・外洋の生態系におけるPCB・POPs汚染の時空間分布を明らかにする。	設定目標を達成した。 <u>瀬戸内海においては魚介類についても詳細なPOPsモニタリングを行った。</u>	表(1)-2 図0. 4
	研究全体を総括して、PCB・POPsに関する包括的な環境管理方策について検討し、基礎情報を提示する。	設定目標を達成した。 <u>国内外の既存研究結果についても広範なレビューを行って、環境管理方策の検討に資する基礎情報をまとめた。</u>	主要論文： 5
サブテーマ 2	全球多媒体モデルFATEのシミュレーション結果とQSPR-QSARモデリングに基づき、生態系の高次消費者に対する各種POPsの地球規模生態リスクマップを作成する。	設定目標を達成した。 <u>PCB主要異性体についてFATEによる暴露量予測とQSPR-QSARモデリングにより全球生態リスクマップを提示した。</u>	図(2)-5 図(2)-10
	ChemTHEATREを通じた情報公開や他サブテーマと協働したストックホルム条約に対応した環境モニタリング・モデリング研究を推進する。	設定目標を達成した。他サブテーマと協働し、 <u>ChemTHEATERの拡充、情報公開プラットフォームの高度化を達成した。</u>	図(2)-7 図(2)-11
	新規物質の導入（化学汚染）のPlanetary Boundariesの定量化や汎用的生態リスクマップの提案など、政策提言に向けた基礎資料を提示する。	概ね設定目標を達成した。 <u>開発された生態リスクマップを汎用化することで、政策提言に向けた基礎資料として活用が可能となる。</u>	図(2)-10
サブテーマ 3	PCB等を測定した堆積物柱状試料を対象に、新規に構築した一斉/網羅分析法を用いて、環境化学物質約1500種のスクリーニングを行う。	設定目標を達成した。 <u>既存データベースの拡充やプロファイリング解析等により、1700種を超える物質をスクリーニングした。</u>	図(3)-6 図(3)-8 主要論文： 7, 8

	検出された物質群についてその時系列変化を解析し、経時的な濃度上昇を示すような「要検討物質」を特定する。	設定目標を達成した。時系列変化の解析に加え、 <u>各候補物質の物理化学的特性・毒性評価を行って4種の「要件等物質」を特定した。</u>	図(3)-10 表(3)-4 主要論文： 7, 8
	化審法やPOPs条約等において今後優先的に評価・対策すべき候補物質の選定に資する基礎情報を提示する。	設定目標を達成した。 <u>とくに米国TSCA規制対象物質指定となったTIPPPに関する基礎情報を提供できた。</u>	表(3)-4 主要論文： 7, 8
当初設定目標以外の内容	代替臭素系難燃剤(NBFRs)やリン系難燃剤(PFRs)、臭素化ダイオキシン類等に関する環境負荷の時系列変化を解析・評価する。	当初設定目標に加え、 <u>新規性の高い成果をえた。</u>	図(1)-8 主要論文： 2, 4, 7, 8
研究体制・管理・運用等における効率化、工夫等	各サブテーマ間で試料・情報を共有し、研究進展の効率化と連携を図った。 <u>とくに測定結果や解析結果等の相互検証を通して、新規分析法・解析法の妥当性や適用性を評価し、研究成果の信頼性の向上や今後の環境計測・数理解析技術の発展に資する情報提供を行った。</u>		図(2)-5 図(3)-5 図(3)-6 主要論文： 7, 8
全体	PCBおよびPOPsの時空間分布および環境負荷の解析と生態リスク評価に基づき、PCB処理効果の検証や包括的なPOPs管理方策の提言に資する基礎情報を提供する。	目標を上回る成果を達成した。 <u>PCBおよび既存・新規POPsを対象とした成果に加え、新たな「要検討物質」に関する基礎情報が提供できた。</u>	

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

16件

<主な査読付き論文>

- 1) Anh, Q.H., Aono, D., Watanabe, I., Tsugeki, N.K., Kuwae, M., Takahashi, S. (2021) Historical record of polychlorinated biphenyls in a sediment core from Lake Biwa, Japan: Significance of unintentional emission and weathering signals revealed by full congener-specific analysis. *Science of the Total Environment*, 788, 147913. (IF: 6.551)
- 2) Anh, Q.H., Aono, D., Kawashima, A., Hamada, N., Falahudin, D., Watanabe, I., Tsugeki, N.K., Kuwae, M., Takahashi, S. (2021) Determination of brominated flame retardants including polybrominated diphenyl ethers, pentabromoethylbenzene, hexabromobiphenyl, and decabromodiphenyl ethane in sediment samples: Validation of a rapid and efficient clean-up method and application to a sediment core from Lake Biwa, Japan. *Chemosphere*, 281, 130867 (IF: 5.778)
- 3) Kunisue, T., Goto, A., Sunouchi, T., Egashira, K., Ochiai, M., Isobe, T., Tajima, Y., Yamada, T. K., Tanabe, S. (2021) Anthropogenic and natural organohalogen compounds in melon-headed whales (*Peponocephala electra*) stranded along the Japanese coastal waters: Temporal trend analysis using archived samples in the environmental specimen bank (es-BANK). *Chemosphere*, 269, 129401 (IF: 5.778)
- 4) Anh, Q.H., Aono, D., Watanabe, I., Kuwae, M., Kunisue, K., Takahashi, S. (2021) Contamination levels and temporal trends of legacy and current-use brominated flame retardants in a dated sediment core from Beppu Bay, southwestern Japan. *Chemosphere*, 266, 129180. (IF: 5.778)
- 5) Anh, H.Q., Watanabe, I., Minh, T.B., Takahashi, S. (2021) Unintentionally produced polychlorinated biphenyls in pigments: An updated review on their formation, emission sources, contamination status, and toxic effects. *Science of the Total Environment*, 755, 142504. (IF: 6.551)
- 6) Takahashi, S., Anh, H.Q., Watanabe, I., Aono, D., Kuwae, M., Kunisue, T. (2020) Characterization of mono- to deca-chlorinated biphenyls in a well-preserved sediment core from Beppu Bay, Southwestern

Japan: Historical profiles, emission sources, and inventory, Science of the Total Environment, 743, 140767. (IF: 6.551)

- 7) Nishimuta, K., Ueno, D., Takahashi, S., Kuwae, M., Tsugeki, N. K., Kadokami, K., Miyawaki, T., Matsukami, H., Kuramochi, H., Miyamoto, H., Haraguchi, T., Ryuda, N., Sakai, S.-I. (2021) Contaminants of emerging concern detected by comprehensive target analysis in a sediment core collected from Osaka Bay, Japan. Journal of Pollution Effects & Control, Journal of Pollution Effects & Control, 9(4), 283. (IF: 0.48)
- 8) Nishimuta, K., Ueno, D., Takahashi, S., Kuwae, M., Kadokami, K., Miyawaki, T., Matsukami, H., Kuramochi, H., Higuchi, T., Koga, Y., Matsumoto, H., Ryuda, N., Miyamoto, H., Haraguchi, T., Sakai, S.-I. (2021) Use of comprehensive target analysis for determination of contaminants of emerging concern in a sediment core collected from Beppu Bay, Japan. Environment Pollution, 272, 115587. (IF: 6.792)
- 9) Matsuo, Y., Miyawaki, T., Kadokami, K., Nakai, K., Tatsuta, N., Nakata, H., Matsumura, T., Nagasaka, H., Nakamura, M., Sato, K., Tobo, K.-i., Kakimoto, R., Someya, T., Ueno, D. (2019) Development of a novel scheme for rapid screening for environmental micropollutants in emergency situations (REPE) and its application for comprehensive analysis of tsunami sediments deposited by the great east Japan earthquake. Chemosphere, 224, 39-47. (IF: 5.778)
- 10) Koyano, S., Ueno, D., Yamamoto, T., Kajiwara, N. (2019) Concentrations of POPs based wood preservatives in waste timber from demolished buildings and its recycled products in Japan. Waste Management, 85, 445-451. (IF: 5.448)

6-2. 知的財産権

とくに記載すべき事項はない。

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	16件
その他誌上発表（査読なし）	1件
口頭発表（学会等）	19件
「国民との科学・技術対話」の実施	9件
マスコミ等への公表・報道等	4件
本研究に関連する受賞	1件

7. 国際共同研究等の状況

とくに記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者：高橋 真

愛媛大学大学院連合農学研究科修了、博士（農学）、日本学術振興会特別研究員DC2・特別研究員PD、（独）国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター任期付研究員、愛媛大学沿岸環境科学研究センター准教授、現在、愛媛大学大学院農学研究科教授

研究分担者：

1) 国末 達也

愛媛大学連合農学研究科修了、博士（農学）、現在、愛媛大学沿岸環境科学研究センター教授

2) 半藤 逸樹

University of East Anglia 大学院環境科学研究科博士課程修了、愛媛大学沿岸環境科学研究セン

ター助教、総合地球環境学研究所研究推進戦略センター特任准教授、現在、新潟大学教育研究院自然科学系（創生学部担当）/大学院自然科学研究科准教授

3) 奈良間 千之

東京都立大学理学研究科地理科学専攻博士後期課程修了、日本学術振興会特別研究員PD、総合地球環境学研究所プロジェクト研究員、現在、新潟大学教育研究院自然科学系（理学部担当）/大学院自然科学研究科教授

4) 上野 大介

愛媛大学連合農学研究科修了、日本学術振興会特別研究員PD、現在、佐賀大学農学部准教授

II. 成果の詳細

II-1 環境・生態系におけるPCB・POPに関する時系列評価と環境管理方策の検討

愛媛大学

大学院農学研究科

高橋 真

沿岸環境科学研究センター

国末 達也

【要旨】

本研究では、堆積年代を解析した別府湾、大阪湾、琵琶湖の底質コア試料を対象に、PCB全異性体およびPBDE主要異性体・代替臭素系難燃剤4成分を測定し、その環境負荷の時系列トレンドや発生源寄与を解析・評価した。PCBsの濃度および堆積フラックスは、大阪湾において1958年頃、別府湾において1970年頃に明らかなピークを示し、その後減少していた。こうした傾向は、国内のPCB生産・使用の統計やPCBsの排出予測モデルの結果と一致していた。一方、琵琶湖では、1970年代初めにPCBs濃度・フラックスの緩やかな上昇が認められたが、明瞭なピークを示さなかった。また、PCB異性体組成の解析の結果、底質中に存在するPCBsのほとんどは、ダイオキシン様PCBs（DL-PCBs）を含め、かつて利用されたPCB製剤が起源であることが示唆された。一方、CB-11など一部の異性体は、他の主要異性体とは異なった時系列変化を示し、塩素系顔料など非意図的発生源からの寄与が推察された。また、大阪湾では、1995-96年の堆積層に震災の影響と思われるPCBs負荷の上昇と異性体組成の変化がみられた。臭素系難燃剤の測定の結果、底質中のPBDEsは、ほとんどが10臭素化のBDE-209であった。また、NBFRsについてはDBDPEのみが検出された。底質中のPBDEs濃度およびフラックスは、別府湾・大阪湾で1995-96年頃にピークを示した。一方、琵琶湖では2010年前後にピークがみられ、PCBsと同様に地域差がみられた。DBDPEでは全ての調査地点で表層または表層付近で濃度・フラックスのピークを示した。また、本研究では別府湾の底質コア試料について、SCCPsおよびダイオキシン類縁化合物（PCDDs/DFs, DL-PCBs, PBDDs/DFs等）の測定を行った。その結果、SCCPsは検出下限値以下であったが、ダイオキシン類縁化合物は全ての堆積層から検出された。PCDDs/DFs・DL-PCBsの濃度は1961-1970年の堆積層でピークを示した。一方、PBDDs/DFsの時系列トレンドは、PCDDs/DFsと大きく異なっており、とくにPBDFsの濃度は、上記PBDEsと同様、1993-2002年の堆積層でピークを示した。TEQ換算では、全ての年代においてPCDDs/DFsの寄与が卓越的であった。

以上、底質コア試料におけるPCBsフラックスの詳細解析から、PCBsの環境負荷は2000年代以降も漸減傾向にあり、近年のPCB廃棄物等の処理対策の効果があらわれていると推察された。DL-PCBs含む塩素化ダイオキシン類の環境負荷も低減傾向にあり、各種管理方策の効果によるものと評価される。一方、比較的近年においても、震災の影響等と思われるPCBs負荷の上昇が示唆された。したがって、災害・その他の要因によるPCBsの環境排出については、今後の監視の継続とともに、災害時を想定した管理・対策の導入や負荷上昇時の要因の把握等に関する調査体制の整備が望まれる。また、CB-11のような非意図的生成のPCBsについては、その発生源や排出インベントリーに関する情報がほとんどなく、今後のそれらの実態把握が課題である。さらに、国内外の広域的なPCBsの時空間分布を検証した結果、東アジア諸国や隣接する国内海域では、近年の環境負荷の上昇を示唆する事例がみられた。よって、国外からの物質輸送の影響を受ける海域等において、継続的なモニタリングを実施し、今後の汚染の推移や国外からのPCBsの輸送等について検証、評価する必要がある。近年生産・利用が規制されたPBDEsの環境負荷は、2000年代以降低減傾向に転じていると思われるが、NBFRsのDBDPEは今後の環境負荷増加も示唆されることから、引き続きモニタリングを行って環境負荷の動向に注視する必要がある。また、底質中の臭素化ダイオキシン類、とくにPBDFsの主要な発生源はPBDE製剤や難燃樹脂にあると推察され、PBDEsに対する使用規制は、臭素化ダイオキシン類の発生抑制にも一定の効果を与えていると考えられる。

さらに本研究では、1977年から1990年にかけて松山空港で駆除されたトビの肝臓試料と1980-2019年にかけて日本沿岸域に座礁・漂着した鯨類4種（カズハゴンドウ・ネズミイルカ・イシイルカ・スナメリ）

の脂皮試料を化学分析に供試し、陸上および海洋の生態系におけるPOPの時系列変化を詳細に解析した。松山空港のトビでは、1970年代から1990年代に向けPCBsの蓄積濃度が有意に減少している一方、PBDEs濃度が上昇したことが示された。また、2000年代以降はPCBs・PBDEsともに有意な濃度変化のないことが示された。鯨類では、PCBsとDDTsの蓄積濃度は1980年代から2000年代に向け有意に低減していた。一方で、クロルデン類（CHLs）とヘキサクロロヘキサン（HCHs）濃度の増減傾向は鯨種間で差異が認められた。これらの結果は、各有機塩素系製剤の使用・規制時期の違いや長距離輸送の実態を反映するものと考えられた。PBDEsとHBCDsの蓄積濃度は1980-2000年代にかけて増加傾向を示し、HBCDsについてはカズハゴンドウとイシイルカの個体群において2000年代以降も有意な濃度上昇が認められた。また、全鯨種で高蓄積していたPCBsは、2000年代以降は定常状態を示しており、とくに瀬戸内海に棲息するスナメリの汚染が顕著であった。加えて、瀬戸内海に生息する二枚貝および魚類のPCBs濃度も2010年代以降も比較的高レベルで推移していた。さらに、BFRsの代替物質であるリン酸エステル系難燃剤（PFRs）による魚介類汚染が瀬戸内海の広域で観測され、TCIPP等のPFRsについては近年の濃度上昇が示唆された。

以上、野生生物の長期保管試料を用いた時系列評価から、生態系におけるPCBsの蓄積や曝露は長期化していることが示唆された。陸上の猛禽類や沿岸および外洋性の鯨類にPCBsは今なお高蓄積しており、とくに瀬戸内海のスナメリにおいては、PCBsによる免疫毒性が懸念されるレベルの体内蓄積や曝露が続いている。PCBsの排出抑制や環境負荷の低減が、生物相における蓄積や生態リスクの低減に反映するまでには、相応の時間がかかると考えられる。今後も生態系におけるPCBsの蓄積と曝露については、長期的な監視と影響評価が必要である。生態系におけるPOPの蓄積濃度は、DDTsなどLegacy POPの一部は低減傾向にあるが、新規POPであるPBDEsやHBCDsについては、陸上・海洋ともに低減傾向は認められず、とくに外洋の鯨類ではHBCDsの蓄積レベルの上昇が続いている。よって、これら新規物質含むPOPのグローバルな移動・拡散や生態系汚染の推移については、今後も継続的なモニタリングを実施し、注視する必要がある。さらに本研究により、PFRsの環境負荷の増加も明らかとなった。とくに上記のTCIPPやサブテーマ3で環境負荷の上昇が指摘されるTIPPPは、今後優先的なモニタリング調査やリスク評価が求められる“要検討物質”であると考えられる。

1. 研究開発目的

研究開発背景等を踏まえ、サブテーマ1では以下の1)および2)の目的に従って、研究を推進した。

1) PCBs・POPの迅速・精密分析法の確立と海洋・湖沼底質コア試料を用いた時系列評価

継続的な環境モニタリングや起源解析等に適した分析法の最適化・迅速化を検討し、PCBsおよびPBDEs異性体の詳細分析法を確立する。また、新規POPとして注目されているSCCPsについて、高分解能Orbitrap GC-MSによる精密測定法を確立する。開発した手法を用いて、海洋・湖沼底質の堆積物柱状試料（底質コア試料）の分析を行い、PCB汚染の時系列変化のトレンドや発生源寄与について解析する。

2) 生物環境試料バンク長期保管試料を用いたPCBs・POPの生態系汚染復元と時系列評価

生態系におけるPOP汚染の過去復元と時系列変化のトレンドの解析を目的として、愛媛大学の生物環境試料バンク（es-BANK）に長期保管されている野生生物試料（魚介類・鳥類・鯨類）の選別とPOPの分析を実施する。とくに本研究では日本沿岸域で集団座礁・混獲した沿岸・外洋性鯨類4種の脂皮試料を分析し、蓄積濃度プロファイルを詳細に解析することで、POP汚染の時系列評価を行う。

また、以上で得られた研究成果から、PCB特措法やPOP条約等の規制効果を評価・検証するとともに、今後優先的に監視もしくは追加規制すべき物質群を検討する。

2. 研究目標

別府湾、大阪湾および琵琶湖から採取した底質コア試料を用いて、1950年代以降のPCB・POPの環境負荷に関する時系列変化を解析、評価する。加えて、1970年代以降の野生高等動物の長期保管試料を用いて、日本の内陸・沿岸・外洋の生態系におけるPCB・POP汚染の時空間分布を明らかにする。研究全体を総括して、PCB・POPに関する包括的な環境管理方策について検討し、基礎情報を提示する。

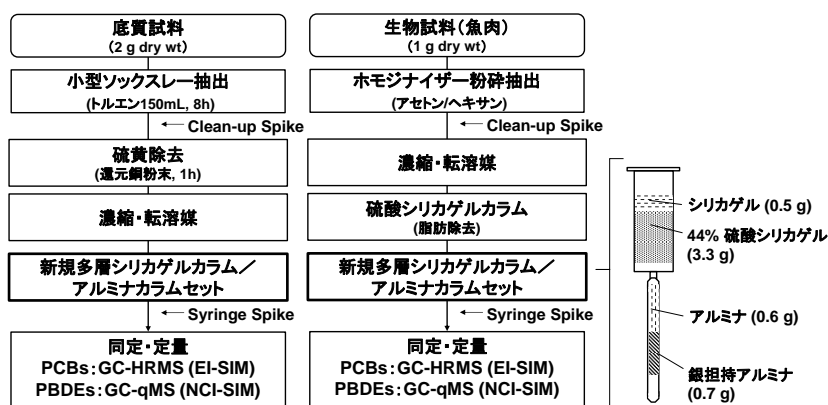
3. 研究開発内容

サブテーマ1では研究計画に基づき、下記3.1～3.4に示す手法・内容により研究開発を行った。

3.1 底質および生物試料中のPCB全異性体および臭素系難燃剤の簡便・迅速精製法の開発

本研究では、環境省の「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル（第3版）（2011）」¹⁾で採用されている精製法を改良し、底質および生物試料中のPCB全異性体および主要PBDE異性体の簡便・迅速精製法の開発、検証を行った。具体的には、図(1)-1に示す前処理フローについて、底質および生物試料の粗抽出液に1～10塩素化のPCB異性体61種、1～10臭素化のPBDE異性体38種、デカブロモジフェニルエタン（DBDPE）など代替臭素系難燃剤（NBFRs）4種を含む標準溶液を添加して、添加回収試験を行った。とくに本研究では、PCB全異性体分析用として、多層シリカゲルカラム上層にシリカゲルを積層し、アルミナカラム下層に銀担持アルミナを加えた新規のミニカラムセットを用いた²⁾。本手法の適用により、従来のマニュアル等と比較して、試料精製に要する溶媒や試薬量を大幅に節約でき、分析時間の短縮も可能となる。精製後、試料液を濃縮し、PCBsをガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計（GC-HRMS）の電子衝撃イオン化-選択イオンモニタリング（EI-SIM）モード、PBDEsとNBFRsをガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計（GC-qMS）の負イオン化学イオン化-選択イオンモニタリング（NCI-SIM）モードにより定性・定量した^{3,4)}。PCB全異性体の同定にあたっては、GCのキャピラリーカラムにHT-8 PCB（関東化学社製、60 m×0.25 mm i.d., 膜厚0.25 μm）を用い、PCB標準溶液に含まれる各異性体の保持時間とともに、松村ら⁵⁾による平均保持時間インデックスを利用した。

分析精度の検証では、標準物質の添加回収試験に加え、相互検定研究⁶⁾においてPCBsおよびPBDEsの測定値が報告されている風乾底質試料を用いて、本研究で開発した簡便・迅速精製法による測定結果と報告値を比較した。生物試料については、同一のハマチ筋肉試料について、簡便・迅速精製法と従来の試料精製法⁷⁾で測定した結果を比較・検証した。



図(1)-1 新規多層シリカゲルカラム/アルミナカラムセットを用いた簡便・迅速精製法の処理フロー

3.2 海洋・湖沼底質コア試料の採取と堆積年代等解析、PCB・POPs等の測定

本研究ではPCB・POPsの時系列評価のため、下記①～③の底質コア試料を2018年および2019年に採取し、各化学分析用試料の分取と堆積年代・堆積速度等の解析を行った。

①別府湾底質コア試料：大分県別府湾の湾奥（緯度33° 16′ 40.6″ N、経度131° 32′ 35.2″ E）、水深70.7mの地点において、グラビティーコアラ（内径10cm）を用いて採取した。得られた柱状試料を上部から1cm間隔でスライスし、表層から29 cm深までの堆積層試料を化学分析に供試した。

②大阪湾底質コア試料：大阪湾淀川沖（緯度34° 35′ 31.0″ N、経度135° 16′ 36.2″ E）、水深19.7mの地点において、潜水士がアクリルパイプ（内径10cm）を用いて採取した。得られた柱状試料を上部から2cm間隔でスライスし、表層から70cm深までの堆積層試料を化学分析に供試した。

③琵琶湖底質コア試料：琵琶湖北部第一湖盆の最深部（緯度32° 22′ 37″ N、経度136° 05′ 48″ E）、水深94m、水深94mの地点においてグラビティーコアラ（内径10cm）を用いて採取した。得られた柱状試料を上部から1cm間隔でスライスし、表層から30 cm深までの堆積層試料を化学分析に供試した。

①の試料の採取地点である別府湾は、湾口部から湾奥部に向かって水深が増加する特徴的な海底地形となっており、冬季を除いて湾奥部深層が長期に貧酸素環境となることが知られている。そのため、底生生物等による底質堆積層のかく乱が少なく、底質コア試料を用いた長期の環境変動や物質流入評価の研究に適した調査地域である³⁾。②の試料を採取した大阪湾淀川沖は、都市域・大規模工業地域に隣接した海域であり、過去にもPCBを含む人為起源物質の環境負荷や時系列評価に関する調査研究が行われて

いる⁸⁾。③の試料を採取した琵琶湖北部も、従来から湖底環境の長期変動に関する調査研究⁸⁾が実施されており、淡水陸域におけるPCB・POPsの時系列評価に適した地域といえる。

全ての底質コア試料は、同一地点において2本以上採取し、うち1本をPCBs・POPs分析用試料、もう1本を堆積年代解析用試料とした。PCBs・POPs分析用試料は分析まで-20°Cで保管した。堆積年代解析用の試料は、Ge半導体検出器を用いて、試料中の²¹⁰Pb、²¹⁴Pbおよび¹³⁷Csの放射能を測定し、各採取地点・深度の堆積年代と堆積速度を算出した³⁾。また、同一採取地点の底質コア試料間で、年代既知のイベント層の観察や乾重密度・帯磁率の測定結果を比較して、各堆積層試料の年代や堆積速度を補正した。

上記3.2の①～③の底質コア試料から、1cmおきまたは2cmおきに堆積層試料を選定し、本研究で開発した簡便・迅速精製法により試料の前処理を行った。得られた精製試料について、PCB全209異性体をGC-HRMS (EI-SIM) で、PBDE主要異性体 (2～10臭素化体) とNBFRs 4種をGC-qMS (NCI-SIM) で測定した。各物質の定量は、試料の粗抽出液に¹³Cラベル化PCBs、Fラベル化PBDEs、¹³Cラベル化DeBDEをサロゲートとして加え、内部標準法により行った。使用した標準物質の種類、GC-MS測定条件等の詳細は、本研究に係る誌上発表の内容^{3,4)}に従っている。

また、上記3.2の①の別府湾底質コア試料を対象にSCCPsおよびダイオキシン類縁化合物 (DRCs) を測定した。SCCPsはデカン (C10) ～トリデカン (C13) に塩素が置換した化合物で、極めて多数の同族・異性体からなる混合物である。よって、環境中の微量SCCPsを正確に測定するためには、20～30種類の主要同族体を一斉にモニター可能な網羅性と、各同族体を単離する選択性 (高分解能) が求められる。本研究では高分解能のフルスキャン測定が可能なガスクロマトグラフ-ハイブリッド型フーリエ変換質量分析計 (GC-Orbitrap/MS, Thermo Fisher scientific社 Q Exactive GC) を用いて、SCCPsの精密測定法を開発した。底質試料 ($n=7$) の前処理は「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」⁹⁾を一部改変した手法を適用した。DRCsについては、①ダイオキシン様PCBs (DL-PCBs) の12異性体、②塩素化ダイオキシン類 (PCDDs/DFs) の3～8塩素化主要異性体および同族体、③臭素化ダイオキシン類 (PBDDs/DFs) の3～8臭素化主要異性体および同族体、④モノ臭素化・ポリ塩素化ダイオキシン類 (MoBPCDDs/DFs) の4～8ハロゲン化主要異性体および同族体、⑤ジ臭素化・ポリ塩素化ダイオキシン類 (DiBPCDDs/DFs) の4～8ハロゲン化同族体を測定対象とした。底質中DRCsの測定は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」⁹⁾および「ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法」¹⁰⁾をもとに改良した分析法を用いた。すべてのダイオキシン類縁化合物の異性体・同族体の測定は、GC-HRMSのEI-SIMモードで行った。また、DRCsの測定では、できる限り多くの化合物を検出するため、5cm分の堆積層試料の粗抽出試料を等量混合して、測定に供試した ($n=6$)。測定結果は、各DRCsの実濃度に加えて、WHO-TEF (2005) に基づきTEQを算出した。PBDDs/DFs、MoBPCDDs/DFs、DiBPCDDs/DFsの異性体についても、同一ハロゲン置換位置のPCDD/DF異性体のTEFを用いてTEQを算出した。

3.3 野生生物試料の選定・採取とPCB・POPs等の測定

本研究では陸上・沿岸・外洋の生態系におけるPCBs・POPsの時系列評価のため、愛媛大学の生物環境試料バンク (es-BANK) において、長期にわたり継続的に採取・保管されている下記①～⑦の野生生物の組織・臓器試料を分析対象として選定した。また、2018年～2019年に生物試料の追加採取・収集を行った。すべての野生生物試料は、分析までに-20°Cで冷凍保存した。

①カズハゴンドウ (*Peponocephala electra*) : 熱帯・亜熱帯の外洋域に棲息し、アジア-太平洋地域の外洋を回遊する鯨種である。近年、日本沿岸域での集団座礁が確認されており、本研究では日本の太平洋沿岸に1982年～2015年に座礁したオス個体の脂皮試料 ($n = 38$) を化学分析に供試した。

②ネズミイルカ (*Phocoena phocoena*) : 北半球寒帯・亜極海の沿岸域に棲息する鯨種である。本研究では、北海道および青森県・秋田県沿岸に1985年～2017年に座礁・漂着したオス個体の脂皮試料 ($n = 30$) を化学分析に供試した。

③イシイルカ (*Phocoenoides dalli*) : 北太平洋北部・日本海・オホーツク海・ベーリング海に広く分布する外洋性鯨種である。本研究では、北海道および三陸沿岸に1980年～2019年に座礁・漂着したオス個体の脂皮試料 ($n = 27$) を化学分析に供試した。

④スナメリ (*Neophocaena asiaorientalis*) : 東アジア沿岸域に広く分布し、日本には主に5系群の存

在が確認されている。本研究では瀬戸内海系群に着目し、瀬戸内海西部沿岸に2000年～2016年に座礁・漂着したオス個体の脂皮試料 ($n = 57$) を分析に供試した。

⑤二枚貝：2012年、2017年、2019年に瀬戸内海の28地点で採取した5種の二枚貝 [イガイ (*Mytilus coruscus*)、ムラサキイガイ (*Mytilus galloprovincialis*)、ミドリイガイ (*Perna viridis*)、コウロエンカワヒバリガイ (*Xenostrobus securis*)、イワガキ (*Crassostrea nippona*)] を分析対象とした。二枚貝は殻を取り除き、各年代・地点別に複数検体をプール・均質化した後、軟部組織試料 ($n = 46$) を化学分析に供試した。

⑥魚類：2008年および2019年に伊予灘、播磨灘、大阪湾で採取したマアジ (*Trachurus japonicus*) を分析対象とした (すべての検体は愛媛県、兵庫県、大阪府の漁協から購入した)。各個体は部位別に解剖した後、筋肉試料 ($n = 27$) を化学分析に供試した。

⑦トビ (*Milvus migrans*)：鳥網タカ目タカ科の留鳥で、中型の猛禽類である。愛媛県の松山空港で安全運航のために駆除されたトビのうち、1977年、1990年、2001年～2018年に採取された成鳥オス検体の肝臓試料 ($n = 34$) を化学分析に供試した。

PCB・POPs等の測定では上記①から④の鯨類および⑤二枚貝と⑥魚類の試料は既報^{11,12)}に従って、試料の前処理を行った。すなわち、高速加熱流下抽出装置を用いてアセトン/n-ヘキサン溶液 (1:1) でPCB・POPsを抽出し、得られた粗抽出液に、クリーンアップスパイク (¹³C-labeled PCBs、*p, p'*-DDT、PBDEs、HBCDs) を添加した後、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) と活性シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した。精製溶液は、シリンジスパイク (¹³C-labeled CB-170, pentachloroanisole, BDE-126/-205, d-labeled HBCDs) を添加後、分画・濃縮・溶媒転溶した。第1画分に溶出したPCBsとPBDEsは、GC-qMSのEI-SIMモードで、OCPs (CHLs, DDTs, HCHs) はガスクロマトグラフ-タンデム四重極型質量分析計 (GC-MS/MS) の多重反応モニタリング (MRM) モードで定性・定量した。第2画分に溶出したHBCDsの定性・定量は、液体クロマトグラフ-タンデム四重極型質量分析計 (LC-MS/MS) のMRMモードで実施した。⑦トビについては、本研究で開発した簡便・迅速精製法に従って試料を前処理した。得られた抽出精製試料について、PCB全209異性体をGC-HRMSのEI-SIMモードで、PBDE主要異性体 (2～10臭素化体) とNBFRs 4種をGC-qMSのNCI-SIMモードで定性・定量した。各物質の定量は、試料の粗抽出液に¹³Cラベル化PCBs、¹³Cラベル化PBDEs、¹³Cラベル化DeBDEをサロゲートとして加え、内部標準法により行った^{3,4)}。

さらに、本研究では、近年臭素系難燃剤の代替物質として社会的関心を集めているリン酸エステル系難燃剤 (PFRs) について、生物試料を対象とした測定法の開発を行った。確立された手法を上記の⑤および⑥の魚介類試料の測定に適用し、瀬戸内海におけるPFRs汚染の時空間分布の特徴を検証した。魚介類の組織試料は凍結乾燥した後、ジクロロメタン/ヘキサン (1:1) で超音波抽出した。試料粗抽出液にクリーンアップスパイク (d-labeled PFRs) を添加し、窒素気流化で乾固・溶媒転溶した後、固相抽出カラム (ENVI-Carb-II/PSA) を用いて夾雑成分を除去した。精製溶液を濃縮・乾固・溶媒転溶して最終溶液とし、LC-MS/MS (MRMモード) で測定し、PFRs 12化合物 (TEP、TCEP、TPP、TCIPP、TDCIPP、TPHP、TNBP、TBOEP、TPEP、TMPP、EHDPP、IPPP) を定性・定量した。

3.4 PCBs・POPsの時系列トレンド/発生源寄与等の解析と環境管理方策の評価・検討

本研究では、底質コア試料の堆積年代・堆積速度およびPCBs・POPsの測定結果に基づき、時系列トレンド解析や発生源寄与の推定を行った。とくにPCBsについては、PCB製剤中の代表異性体やDL-PCBs (12異性体)、その他非意図的生成や脱塩素化生成が指摘される異性体^{3,13)}に着目し、それぞれの時系列トレンドの特徴について解析・整理した。また、それらPCB同族・異性体間の濃度相関について、スペアマン相関分析および主成分分析 (PCA) による解析を行い、底質中PCB同族・異性体の発生源寄与について考察した。さらに、各底質コア試料から検出されたPCBsの同族・異性体組成やカネクロール (KC) 製剤中のPCB同族・異性体組成¹⁴⁾を比較・解析し、クラスター分析により、各地域の底質堆積年代によるPCB発生源の推移について考察した。加えて、本研究では底質コア試料に関する国内および国外の既存の研究事例についても幅広く調査し、PCB・POPs汚染の時系列変化を総合的に考察した。

また、上記野生生物の長期保管試料の測定結果に基づき、陸上・沿岸・外洋生態系におけるPCBs・POPsの時系列トレンドを解析・評価した。それらの解析・評価において、鯨類および鳥類については、その

成長段階や性別に起因する濃度変動の影響を避けるため、全ての検体はオスの成獣個体に統一して化学分析を実施した。鯨類の脂皮および鳥類の肝臓中POPs濃度の時系列変動解析には、重回帰モデル式を適用した¹²⁾。すなわち、常用対数変換したPOPs濃度を従属変数、体長および座礁/採取年を独立変数とし、重回帰分析の結果に基づいて、POPs濃度の経年的な増減傾向を評価した。また、POPsの生物蓄積や時空間的な分布・時系列トレンドについて、各化合物の物理化学的性質や野生生物種の生態学的な要因を考慮して、総合的に考察・整理した。

最後に上記で得られたPCBs・POPsの測定データや解析結果等について、サブテーマ間の情報共有を進めながら、今後優先的に監視・リスク評価すべき「要検討物質」の抽出やPCB・POPsの環境負荷削減に関する国内および国際的な管理方策について包括的に評価・検証した。

4. 結果及び考察

4.1 底質および生物試料中のPCB全異性体および臭素系難燃剤の簡便・迅速精製法の確立

底質試料および魚肉粗抽出液を用いた添加回収試験の結果、PCBsの1~10塩素化全ての異性体について、それぞれ81~122%および90~120%の回収率を得た。また、PBDEsについては、1~2臭素化体を除く3~10臭素化の異性体について、底質試料の添加回収試験で80~120%、魚肉試料の添加回収試験では、70~100%の回収率を得た。さらに相互検定研究⁶⁾で用いられた風乾底質試料の分析の結果、簡便・迅速精製法で得られたPCBs・PBDEsの測定値は、ほとんどの異性体について、他分析機関の報告値の範囲内(平均値 $\pm 2\sigma$)にあった。魚肉試料実濃度分析の結果においても、簡便・迅速精製法で得られたPCBs・PBDEsの測定値は、従来法の結果とよく一致した。また、底質および魚肉試料のクロマトグラムについて従来法と簡便・迅速精製法と比較したところ、簡便・迅速精製法で処理した試料では夾雑物質による対象物質ピークへの干渉が少なく、精製効果も高いことが認められた。加えて、本簡便・迅速精製法は、従来法に比べ、分析作業時間を概ね1/3に短縮し、使用溶媒量を1/5以下に削減できた。よって、以下の底質コア試料とトビの肝臓試料中のPCBs・POPsの分析にあたっては本簡便・迅速精製法を適用した。

4.2 底質コア試料を用いたPCB・POPs等の時系列トレンドと発生源の解析

別府湾・大阪湾・琵琶湖の底質コア試料を用いた堆積年代・堆積速度の解析結果を表(1)-1に示す。堆積年代の解析の結果、別府湾・大阪湾・琵琶湖の底質コア試料は、それぞれ1952年~2011年・1941年~2019年・1927年~2019年の堆積年代に相当することが示された。国内の商業的なPCB製剤の製造は1954年以降である。従って、上記の底質コア試料の堆積年代は、PCB製剤の製造開始から、その生産・使用の中止、化審法による特化物指定、PCB特措法などの近年の対策導入含む幅広い年代をカバーしており、PCBsの環境負荷解析に適した試料であることが確認された。各底質コア試料を比較すると、大阪湾の底質は別府湾や琵琶湖よりも堆積速度が速く、乾重密度が高い傾向にあった。一方、²¹⁰Pbや¹³⁷Csの測定結果から、琵琶湖と大阪湾の試料では、底生生物等の活動による堆積層のかく乱が示唆された。

底質コア試料におけるPCB全異性体分析の結果、全ての検体からPCBsが検出された。別府湾、大阪湾、琵琶湖の試料における総PCBs濃度は、それぞれ最高で150 ng/g、160 ng/g、48 ng/g dry wtであった(以下底質試料中の濃度は全てdry wt当り)。図(1)-2に各底質コア試料の堆積年代に基づくPCB濃度およびフラックスの時系列トレンドを示す。別府湾の底質コア試料中の総PCBs濃度および(後述の一部異性体を除く)ほぼ全ての主要異性体濃度は、1970年頃の堆積層でピークを示した。その後、1980年代初頭には総濃度が20 ng/g以下となり、以降緩やかに減少傾向を示した。こうした別府湾におけるトレンドは、国内のPCB製剤の生産・使用時期(1954年~1972年)や数理モデル等によるPCBs排出推計¹⁵⁾とよく一致している。1970年以降の継続的な濃度減少は、化審法等によるPCB製剤の生産・使用禁止など各種対策の効果を反映していると考えられる。また、大阪湾の底質コア試料では、1958年頃の堆積層で総PCBs濃度が最高値を示した。大阪湾における時系列トレンドは、PCB製剤の生産・使用統計と概ね一致するが、排出推計の推移¹⁵⁾と比べるとやや古い堆積層にピークが認められた。その要因として、大阪湾におけるPCBsの環境負荷が他地域より早い時期に進行した可能性のほか、底質堆積年代の解析誤差や堆積層のかく乱による物質の鉛直移動が生じた可能性¹⁶⁾、などが考えられる。また、本研究で得られた結果を既報の大阪湾淀川沖の底質におけるPCBsの時系列研究⁸⁾と比較すると、両者のトレンドはよく一致していた。加え

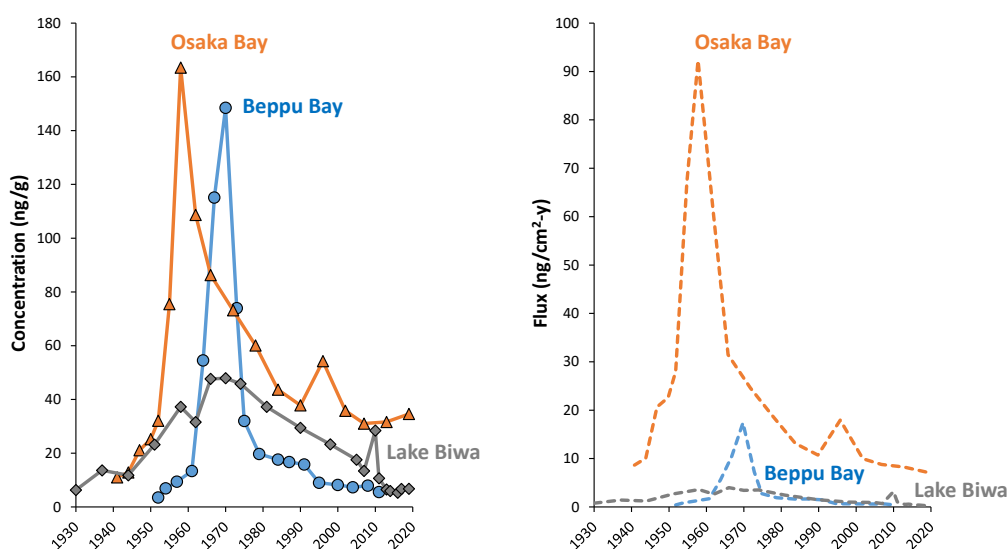
て、大阪湾では1996年頃の堆積層でPCBs濃度の再上昇がみられた。後述のようにこの堆積層ではPCBsの同族・異性体組成も大きく変化しており、阪神・淡路大震災（1995年）による影響が推察された。

琵琶湖の底質コア試料では、1970年前後の堆積層で総PCBs濃度が最高値を示した。ただし、琵琶湖におけるPCBs濃度の低減傾向は、別府湾よりも緩やかで、1980年代以降も比較的濃度が高い状態で推移した。琵琶湖は内陸の淡水湖であり、その北部には、大規模な都市や工業地域は存在しない。よって、琵琶湖北部へのPCBs負荷は、遠隔地から輸送されたものや土壌など二次的発生源由来のものが主体となっていると考えられる。後述するPCBsの同族・異性体組成でも、ほとんどの堆積層で“風化した”組成パターンがみられた。加えて、琵琶湖の底質コア試料では、堆積層のかく乱が示唆されていることから、鉛直的な物質混合による影響が、濃度や組成の均一化を促している可能性も考えられる。一方、要因は不明であるが、2010年-11年の堆積層でPCBs濃度の再上昇が認められた。

さらにPCBsの環境負荷を詳細に検証するため、本研究では底質堆積層の乾重密度および堆積速度に基づいて、PCBsの堆積フラックス（ $\text{ng}/\text{cm}^2/\text{y}$ ）を算出した（図（1）-2・右）。PCBsのフラックスでは、大阪湾が別府湾や琵琶湖より数倍～10倍以上高い値を示した。すなわち、底質へのPCBs負荷量は、大都市・工業地域が近傍にある大阪湾で高いことが明らかとなった。また、PCBsのフラックスについて1990年以降のトレンドに着目すると、（琵琶湖における2010-11年の一時的な上昇を除き）全ての地点で2000年代～2010年代にかけて漸減傾向が確認された（図（1）-3）。本研究における以上の結果は、PCB特措法など近年の対策によるPCBsの環境負荷の低減効果を示すものと考えられる。

表（1）-1 別府湾・琵琶湖・大阪湾の底質コア試料における堆積年代・堆積速度と基礎性状

試料	コア長 (cm)	堆積年代 (year)	堆積速度 (cm/year)	水分含量 (%)	乾重密度 (g/cm^3)	TOC (% dry)
①別府湾	0-29	1952-2011	0.48 (0.31-0.59)	81.1 (73.1-88.9)	0.20 (0.12-0.37)	2.6 (1.7-2.9)
②大阪湾	0-70	1941-2019	0.97 (0.67-1.51)	60.2 (51.6-75.0)	0.51 (0.30-0.65)	1.6 (1.0-1.9)
③琵琶湖	0-30	1927-2019	0.37 (0.23-0.67)	79.0 (65.1-94.8)	0.24 (0.05-0.43)	3.6 (1.6-4.8)



図（1）-2 底質堆積年代に基づく総PCBs濃度とフラックスの時系列トレンド

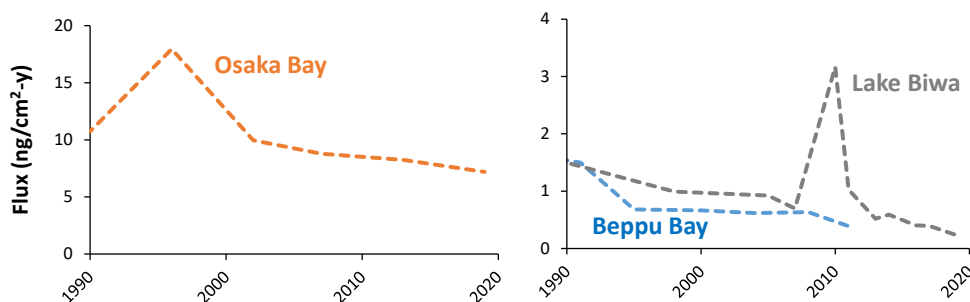


図 (1) -3 底質堆積年代1990年以降の総PCBsフラックスの時系列トレンド

さらに、本研究では日本および世界各地の海洋底質コアを用いた研究事例をレビューし、別府湾・大阪湾の底質で観測されたPCBs濃度やフラックス解析の結果と比較した。その結果、本研究の別府湾や大阪湾のPCBs濃度やフラックスは、既報の大阪湾^{8,17)}や東京湾^{18,19)}のデータと同程度かやや低く、仙台湾²⁰⁾や有明湾²¹⁾よりも高い傾向がみられた。また、近年のアジア沿岸域²²⁻²⁶⁾のPCB濃度や堆積フラックスと比較するとほぼ同程度で、東シナ海²⁷⁾や南シナ海²⁴⁾の外洋域の報告値と比べると高かった。さらに、PCBs濃度や堆積フラックスの時系列トレンドやピーク年代について比較すると、本研究の別府湾や大阪湾のトレンドは、国内の東京湾・大阪湾の報告事例とほぼ類似した傾向にあった。一方、有明湾²¹⁾や東シナ海²⁷⁾の外洋域では、濃度レベルは低いものの、近年における濃度上昇傾向がみられ、他の国内沿岸域の時系列トレンドとは異なる傾向が認められた。中国^{22,23,25)}・フィリピン²⁶⁾・タイ²⁶⁾などのアジア諸国でも2000年代以降にPCBs濃度やフラックスの上昇を報告している事例がある。近年、中国を含むアジア諸国では、電子・電気機器廃棄物 (e-waste) のリサイクル処理活動等により、PCBsや臭素系難燃剤の環境負荷増大が指摘されている。揚子江河口域での研究²⁵⁾でも、e-wasteの処理活動が底質中PCBs濃度上昇の一因と推察されている。東アジア諸国からの物質輸送の影響を強く受ける国内の海域でも、国外由来のPCBsの長距離輸送がその環境負荷の上昇に寄与する可能性もある。現在のところ、東シナ海や日本海の沿岸・沖合域等における研究事例は非常に少なく、それら海域におけるPCBsの長距離輸送の影響に関して詳細に評価することは難しい。当該の海域を含む今後の継続的な調査やPCBsの発生源寄与に関するさらなる研究が望まれる。

PCBsの同族体組成に着目すると、全ての底質コア試料において、3~6塩素化同族体の割合が主体であった。また、主要異性体としては、CB-28, 31, 52, 66, 101, 118, 149/139, 153, 138, 180等の割合が高かった。これら異性体のほとんどは、カネクロール製剤中の主要異性体¹⁴⁾であることから、底質中に存在するPCBsの多くは、かつて利用されたPCB製剤に由来するものと考えられる。また、PCB製剤中の代表7異性体 (7IN-PCBs: CB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180) とDL-PCBs (12異性体) は、全ての底質コア試料において、総PCBsとほぼ同様の時系列トレンドを示した。加えて、スペアマン相関分析やPCAにおいて各7IN-PCBsとDL-PCBsの濃度は非常に高い相関を示した。これらの結果から、本研究で対象とした底質中のDL-PCBsの主要発生源は、PCB製剤であることが推察された。

一方、それらの解析において7IN-PCBsとの相関性が低く、異なる濃度変化を示すPCB異性体も複数認められた。それらのうちとくに代表的な異性体 (未分離ピーク含む) は、CB-11, CB-47/48/71, CB-51であった。図 (1) -4に上記の異性体の濃度の時系列トレンドを示す。CB-11 (3,3'-DiCB) は近年、有機塩素系顔料の製造過程で非意図的生成することが指摘されており、都市の大気や下水処理施設の排水等からも比較的高濃度で検出されている¹³⁾。一方、CB-47 (2,2',4,4'-TetraCB) やCB-51 (2,2',4,6'-TetraCB) は、還元的な底質中で微生物による高塩素化異性体の脱塩素化により生成することが指摘されている²⁸⁾。また、Herkert et al.²⁹⁾は、室内大気中で高濃度に検出される4塩素化CBs (CB-47, -51, -68) が、2,4-dichlorobenzoyl peroxideを製造時のイニシエーターとして用いる様々なポリマー製品に由来する可能性を指摘している。中国の大気・土壌からもこれら4塩素化CBsが高濃度で検出された事例が報告されている³⁰⁾。以上のことから、上記の4塩素化CBsは、複数の非意図的発生源や他の異性体からの脱塩素化が関連した複合的な発生源を持つと考えられる。その他、底質からの検出頻度は低いがCB-7お

よびCB-209も、相関解析における7IN-PCBsとの関連性が低く、非意図的発生源の寄与が推察される^{13, 29)}。日本の海洋・湖沼の底質において、これら異性体の時系列トレンドを明らかにした事例は本研究が初めてである。これら非意図的発生源に由来するPCBsの環境負荷は今後も継続することが考えられることから、その発生源の把握と環境負荷・リスク評価に係るさらなる調査・研究が求められる。

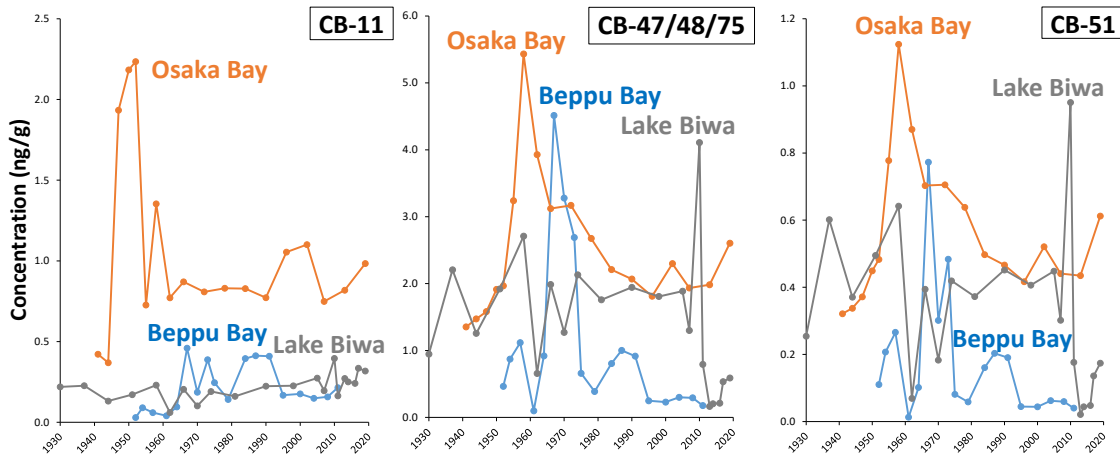


図 (1) -4 底質堆積年代に基づくCB-11, CB-47/48/71, CB-51の濃度の時系列トレンド

さらに、底質コア試料間の同族・異性体組成に着目すると、海洋底質である別府湾・大阪湾の試料と淡水湖底質である琵琶湖の試料では、組成プロファイルが異なっていることが明らかとなった。すなわち、琵琶湖の試料では、別府湾・大阪湾の試料に比べ、相対的に残留性の高い4・5・6塩素化同族体・異性体の割合が高く、クラスター分析の結果から、琵琶湖ではどの堆積年代の異性体組成もKC製剤に対する類似度が低い傾向が認められた(図(1)-5)。これらの結果は、琵琶湖北部へのPCBs負荷が、遠隔地から長距離輸送されたものや土壌など二次的発生源由来のものが主体となっていることを示唆すると考えられる。一方、別府湾・大阪湾の底質コア試料では、堆積年代によるPCB同族・異性体組成の変化が大きく、3塩素化または7塩素化同族・異性体も主要な構成成分となっていた。クラスター分析の結果、別府湾では1960年代~70年代、大阪湾では1950年代~60年代の異性体組成がKC製剤の組成に近いことが示された(図(1)-5)。

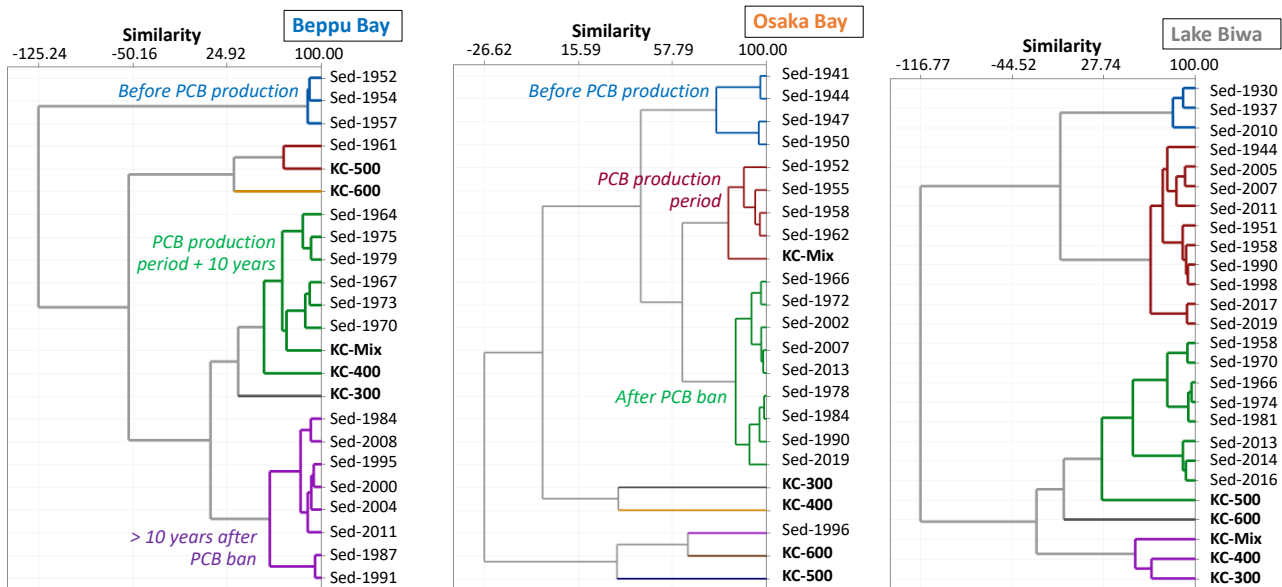
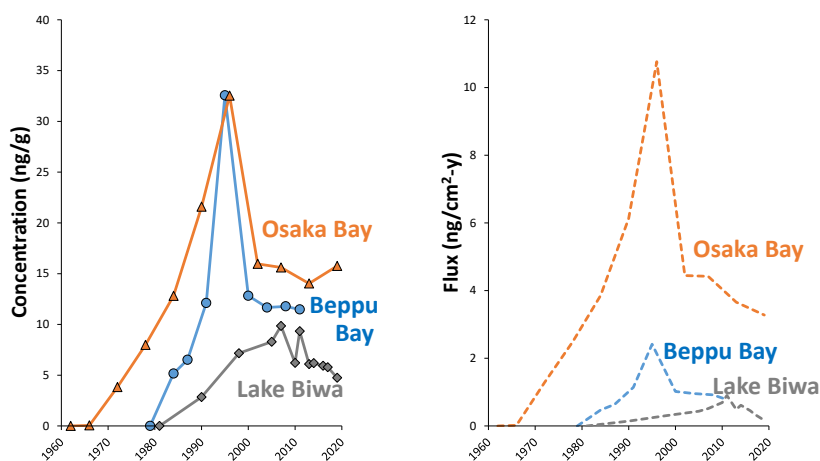


図 (1) -5 底質コア試料中の主要PCB異性体 (30異性体) 組成と各KC製剤およびその平均組成 (KC-mix) に基づくクラスター分析の結果

以上の結果から、別府湾・大阪湾の両地点では、それぞれのPCBs濃度のピーク年代において、KC製剤由来の直接的なPCBs流入の影響を強く受けていたと考えられる。加えて、大阪湾では、1996年頃の堆積層において6~8塩素化の高塩素化同族・異性体の増加が認められ、クラスター分析ではPCB製剤のKC-600の組成に類似することが示唆された。この堆積層の年代（1996±約1年）は、阪神・淡路大震災の時期を含むことから、上記のような濃度上昇や組成の変化は、震災に関連するPCBs負荷の上昇、とくにKC-600に関連する発生源からの影響を示唆するものと考えられる。

さらに、底質コア試料中のPBDEsの測定の結果、大阪湾では1972年以降、別府湾では1984年以降、琵琶湖では1990年以降の堆積層からPBDEsが検出された。全ての分析試料において、検出されたPBDEsのほとんどは10臭素化BDE（BDE-209）であった（総PBDE濃度の90%以上）。デカBDE製剤（DeBDE製剤）含むPBDEsの本格的な国内生産・利用は1980年代に入ってからであり^{4,31)}、別府湾・琵琶湖におけるPBDEsの検出時期はそれらと一致する。一方、大阪湾ではやや古い堆積層からも検出されており、上述のPCBsの解析で述べたように、大阪湾における底質堆積年代の解析誤差や堆積層のかく乱による物質の鉛直移動が推察される。別府湾、大阪湾、琵琶湖の試料における総PBDEs濃度は、それぞれ最高で33 ng/g、33 ng/g、9.9 ng/g dry wtであった。図（1）-6に各底質コア試料の堆積年代に基づくPBDEs濃度およびフラックスの時系列トレンドを示す。別府湾および大阪湾の底質コア試料中のPBDEs濃度およびフラックスは、それぞれ1995年頃および1996年頃の堆積層でピークを示した。その後両地点ともに、濃度・フラックスは減少し、2000年以降の濃度は横ばい、フラックスは漸減傾向を示している。国内のPBDEsの需要統計によると1990-1991年が必要量のピークである⁴⁾。従って、これら底質コア試料から得られたPBDEsの時系列トレンドは、概ね国内需要量の変化を反映する

結果といえる。また、Xue et al.³¹⁾は、DeBDE製剤の生産・利用に関するマテリアルフローモデルから、国内ストックの最大量は1995年となることを報告しており、本研究における上記の結果と一致する。一方、琵琶湖の底質コア試料中のPBDEs濃度およびフラックスは、ピーク年代が2000年代後半から2010年前後の堆積層にみられ、全体的な変化も緩やかであった。琵琶湖におけるこのような時系列トレンドは、PCBsと同様にその長距離輸送等を反映する結果と考えられる。



図（1）-6 底質堆積年代に基づくPBDEsの濃度およびフラックスの時系列トレンド

また、底質コア試料中のNBFRsの測定の結果、DBDPEが大阪湾の1978年以降、別府湾の1991年以降、琵琶湖の2005年以降の堆積層から検出された。DBDPEの本格的な国内生産・利用は1990年代に入ってからであり⁴⁾、別府湾・琵琶湖における検出時期と一致する。別府湾、大阪湾、琵琶湖の試料におけるDBDPE濃度は、それぞれ最高で0.85 ng/g、2.3 ng/g、1.6 ng/g dry wtであった。図（1）-7に各底質コア試料の堆積年代におけるDBDPE濃度およびフラックスの時系列トレンドを示す。PBDEsに比べ、DBDPEの濃度は1/10程度であるが、全ての底質コア試料において表層（または表層付近）で最高濃度を示すことから、今後もその環境負荷は継続すると推察される。DBDPEは、DeBDEの主要代替物として用いられ、年間需要量は2010年に7000トンに達し、以降も6000トン前後で推移している。

本研究の別府湾・大阪湾におけるPBDEsの測定・解析結果を海洋底質コア試料を用いた国内の先行研究と比較すると、東京湾の濃度・フラックス（BDE209の最高値で85 ng/g、58 ng/cm²-y）³²⁾より低い傾向にあったが、時系列トレンド（1990年代中頃の堆積層でピーク）に関してはほぼ一致した傾向であった。一方、東シナ海の外洋域²⁷⁾では、濃度レベルは低いものの、近年における濃度上昇がみられ、本研究や

東京湾の時系列トレンドとは異なる傾向が認められている。他のアジア諸国の調査事例と比較すると、中国・珠江河口域³³⁾や韓国・マサン湾³⁴⁾では、大阪湾・東京湾を超える底質中PBDEs濃度や近年の堆積層における濃度/フラックスの上昇傾向が報告されている。DBDPEについては、海洋の底質コア試料に関する情報はなく、中国の湖沼の事例³⁵⁾となるが、本研究よりも高濃度かつ近年の濃度上昇を指摘している報告例がある。PBDEsやNBFsの時系列トレンドとその発生源の把握に関しても、国外からの物質輸送の影響評価を含めた今後の継続的な調査・研究が望まれる。

堆積構造が良好に保存されている別府湾の底質コア試料について、SCCPsおよびDRCsの測定を行った。SCCPsに関しては、事前に測定条件の最適化を検証した高分解能Orbitrap GC-MSを用いて、5~10塩素化の塩素化デカン (CP-C10)・ウンデカン (CP-C11)・ドデカン (CP-C12)・トリデカン (CP-C13) を測定した。その結果、全ての検体でSCCPsは検出されなかった (すなわち、検出下限値以下、CP-C10: <1.4 ng/g, CP-C11: <5.2 ng/g, CP-C12: <1.2 ng/g, CP-C13: <2.1 ng/g)。したがって、別府湾の底質中SCCPsについては時系列トレンドの解析を行うことはできなかった。DRCsの測定の結果では、全ての堆積層 ($n=6$) からPCDDs/DFs、DL-PCBs、PBDDs/DFsが検出された。一方、MoPCDDs/DFsおよびDiBPCDDs/DFsは全ての検体で検出下限値以下であった。図 (1) -8に別府湾底質試料におけるPCDDs/DFs、DL-PCBs、PBDDs/DFs濃度の時系列トレンドを示す。PCDDs/DFsおよびDL-PCBsの濃度は、それぞれ最高で6900 pg/gおよび4000 pg/gであり、ともに1961-1970年の堆積層でピークを示した。一方、PBDDs/DFsは、PCDDs/DFsやDL-PCBsとは大きく異なった時系列トレンドを示し、PBDDsの最高濃度 (64 pg/g) は1950-59年、PBDFsの最高濃度 (35 pg/g) は1993-2002年の堆積層でみられた。TEQ換算でみた場合、1961-1970年の堆積層でピークを示し、PCDDs/DFsの寄与がどの年代においても卓越的であった。TEQは1970年代以降の堆積層では漸減傾向にあり、表層 (2004-2011年) ではピーク時期の半分程度まで低減した。とくにDL-PCBsのTEQはピーク時の2.0 pg-TEQ/gから0.29 pg-TEQ/gまで減少しており、近年のPCB規制・処理対策の効果を反映する結果と考えられた。

PCDDs/DFsの同族・異性体組成に着目すると、全ての年代において8塩素化PCDD同族体 (OCDD) が卓越的であり、とくに1961-1970年の堆積層で、濃度・組成割合とも高値を示した (図 (1) -9)。OCDDの発生源として、燃焼起源以外に、過去に除草剤や殺菌剤、木材防腐剤として多用されたペントクロロフェノール (PCP) があげられる³⁶⁾。PCPの生産・使用時期は、1955年頃から1974年頃までであり、本研究の別府湾底質コア試料におけるピーク年代と一致する。また、OCDD以外では、4塩素化PCDD同族体 (TeCDDs) も比較的高濃度で検出された。TeCDDsの濃度のピークは、1973-1982年の堆積層にあり、検出されたTeCDD異性体のほとんどは1368-TeCDD (520 pg/g) および1379-TeCDD (200 pg/g) であった (2378-TCDDは0.4 pg/g)。1368-/1379-TeCDD異性体は、水田除草剤として用いられたクロロニトロフェン (CNP) の副生成物として知られている³⁶⁾。CNPの生産・使用時期は、1965年頃から1994年頃までであり、底質コア試料におけるトレンドと一致する。一方、燃焼起源由来の寄与が大きいPCDFsの4~6塩素化同族・異性体³⁷⁾も、1973-1982年の堆積層で濃度が高くなる傾向がみられたが、PCP・CNPに由来すると考えられる同族・異性体の濃度に比べ、かなり低値であった。従って、別府湾の底質コア中のPCDDs/DFsは、PCP・CNPなどの化学薬剤が主な発生源であり、燃焼起源由来のものは相対的に少ないと考えられる。別府湾における以上の傾向は、東京湾³⁷⁾や宍道湖³⁸⁾、琵琶湖¹⁷⁾の底質における既報の結果や解析事例と一致する。

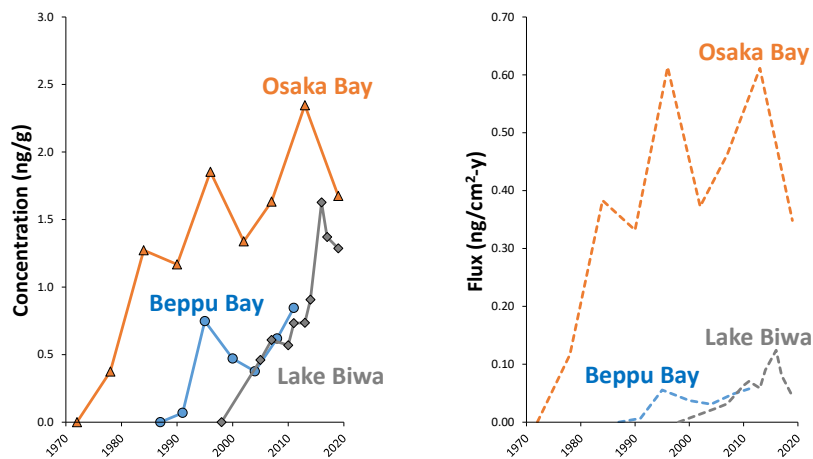
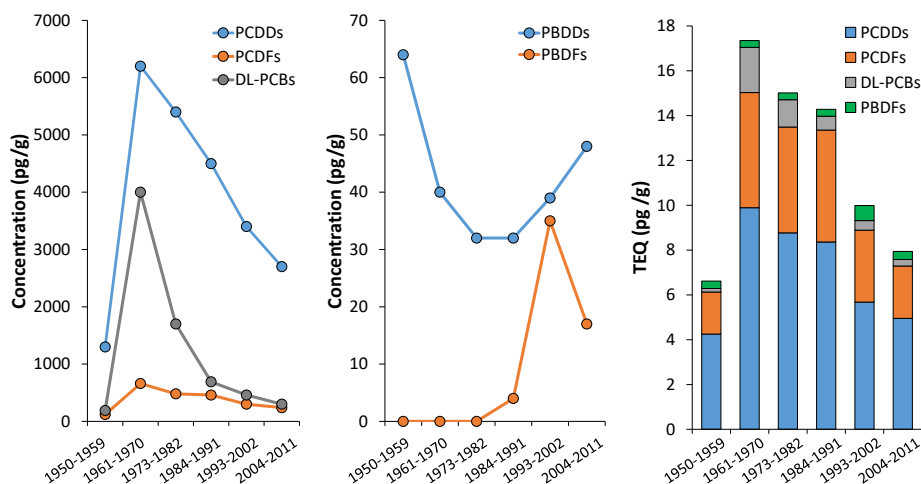
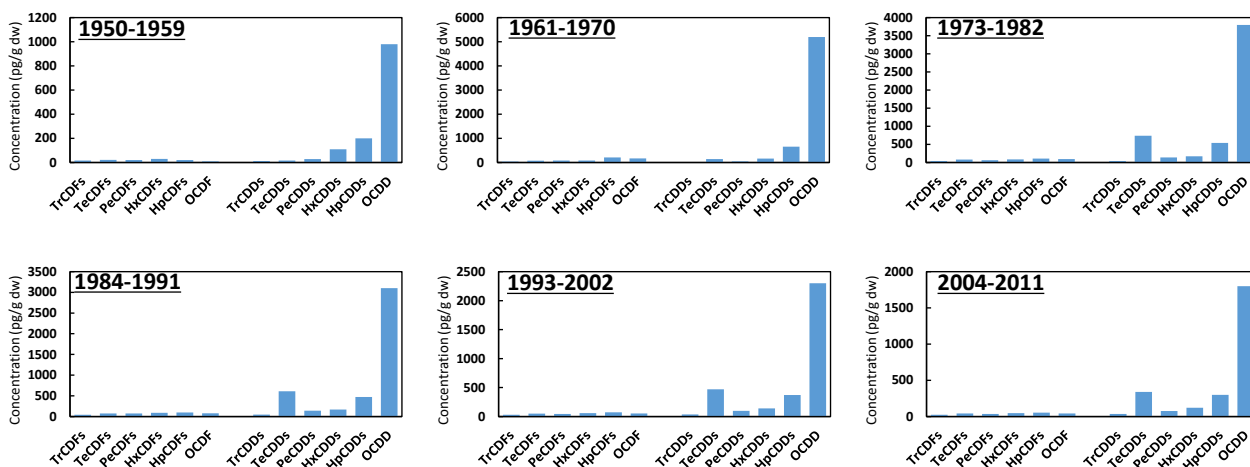


図 (1) -7 底質堆積年代に基づくDBDPEの濃度およびフラックスの時系列トレンド

また、PBDDs/DFsの組成に着目すると、検出されたPBDDsはそのほとんどが3臭素化同族体（TrBDDs）であり、PCBsやPCP/CNPなどの化学汚染が顕在化する以前の堆積層（1950-1959年）で濃度が高かった。東京湾における先行研究でも、底質中のTrBDDsは工業化以前の古い堆積層から検出され、主に自然起源由来であることが指摘されている³⁹⁾。PBDFsに関しては、1980年代以降の堆積層でのみ検出され、1993-2002年の堆積層で最も高濃度であった（35 pg/g）。このような時系列トレンドは、別府湾におけるPBDEsの結果によく一致している。また、検出された主要なPBDF同族・異性体は5~7臭素化体であった。これらPBDF同族・異性体は、BDE製剤中の副生成物やPBDEsを含む難燃樹脂製品からも検出されており、PBDEsが底質中PBDFsの主要発生源であると考えられる。別府湾における以上の傾向は、東京湾の先行研究における結果・考察と一致する³⁹⁾。以上のことから、塩素化ダイオキシン類と臭素化ダイオキシン類では、その時系列トレンドや主要発生源が大きく異なることがわかる。環境管理上も、両者それぞれの発生源・動態の違いを把握したうえで、環境負荷の予測や低減対策を検討する必要がある。



図（1）-8 別府湾の底質堆積年代に基づくDRCs・TEQの時系列トレンド



図（1）-9 別府湾の底質堆積年代に基づくPCDDs/DFs同族体パターンの変化

4.3 陸上および海洋生態系におけるPCB・POPs等の時系列トレンド解析

陸上の生態系におけるPCBs・POPsの時系列評価のため、猛禽類のトビ（肝臓試料）を対象として、PCBsおよびPBDEs・NBFRsを測定した。トビ肝臓試料の分析の結果、すべての検体からPCBsおよびPBDEsが検出された。一方、底質から検出されていたDBDPEは、トビの肝臓試料からは検出されず、その生物濃縮性は低いことが推察された。トビ肝臓中のPCBsは1977年代の検体で最も濃度が高く（65000 ng/g lipid wt）、1977年から1990年にかけて有意に濃度が減少し、1990年以降の検体では1977年の濃度の1/10以下であった（図（1）-10）（以下、鳥類肝臓・筋肉試料中の濃度は全てlipid wt当り）。従って、化審法等によるPCBsの製造・使用の全廃の後、陸上の野生生物におけるPCBsの曝露・蓄積も、かなり低減したことが

わかる。一方で、1990年以降の検体では、トビ肝臓中のPCBs濃度は有意な減少傾向を示さなかった。上述のようにPCBsの排出量推計や底質コア試料の解析からPCBsの環境負荷は近年低減傾向にあると考えられるが、トビのような栄養段階高次の野生生物では、その体内蓄積の変化は、環境負荷の変動よりもかなり遅れてあらわれると推察される。PCBs同族体ごとの経年変化に着目すると、比較的分解・代謝されやすい低塩素化の同族体 (Di-TrCBs) の低減傾向が顕著であるのに対し、生物蓄積性や残留性の高い高塩素化同族体は、2000年以降も有意な濃度変化を示さないことが確認された。PBDEsは、1977年の検体で最も濃度が低く、2001年の検体で最高濃度 (710 ng/g) が認められた。PBDEs濃度の時系列変化に着目すると、1977年から1990年にかけて濃度の上昇傾向がみられた。1990年以降は、検体によって濃度はばらつくものの、各年代間で顕著な濃度差はみられず、ほぼ横ばいの状況で推移した (図 (1) -10)。また、1977年の検体では、検出されたPBDEsのなかでもBDE-47が主要な異性体であったが、1990~2018年の検体においては、BDE-209含む高臭素化体が主要異性体となっていた。これらの傾向は、各種PBDE製剤の生産・利用時期と概ね一致しているが、近年のPBDE製剤の利用規制後も、トビの体内蓄積濃度には変化のないことが確認された。

以上のことから、陸上の生物相、とくにトビのような高次栄養段階の野生動物では、底質などの環境媒体よりも時系列的なPOPsの濃度変化が遅れて観測される傾向にあり、過去の曝露や蓄積の影響が長期化すると思われ。また、NBFRsについては、全ての検体で検出下限値以下であった。底質試料で検出されたDBDPEもトビでは検出されないことから、その生物蓄積性は低いと考えられる。本研究では、日本に生息する猛禽類のPOPs汚染の経年変化について初めて明らかにした。国内における過去の猛禽類の調査結果⁴⁰⁾と比較すると、本研究のトビ

のPCBsおよびPBDEsの濃度は、イヌワシ (PCBs : 40000 ng/g, PBDEs : 1300 ng/g) やオオタカ (PCBs : 82000 ng/g, PBDEs : 33000 ng/g) の濃度を下回っていた。イヌワシやオオタカは、小動物や小鳥を餌とする強い肉食性であるのに対し、トビは動物の死骸や生ごみなどを餌とする雑食性であるため、上記のような蓄積濃度の違いは主に鳥類種による食性の違いを反映すると考えられる。陸上の野生高等動物のなかでも猛禽類におけるPOPs汚染は比較的高いレベルで推移していると考えられることから、今後の継続的なモニタリングと鳥類種の生態学的な特性を考慮したリスク評価が必要と思われる。

さらに海洋生態系におけるPCBs・POPsの時系列評価のため、沿岸・外洋に棲息する鯨類 (脂皮試料) を対象としてPCBsおよび各種POPsを測定した。それらの結果について以下鯨種別に示す。

・カズハゴンドウ (熱帯・亜熱帯海域外洋種)

分析の結果、全検体の脂皮からPOPsが検出され、2015年に集団座礁した個体群も高濃度蓄積していたことが明らかとなった。2015年の座礁個体ではDDTs (中央値 : 10000 ng/g lipid wt.) とPCBs (10000 ng/g lipid wt) の蓄積濃度が最も高く、次いでHBCDs (8800 ng/g lipid wt) > CHLs (2800 ng/g lipid wt) > PBDEs (320 ng/g lipid wt.) > HCHs (180 ng/g lipid wt) の順であった (以下鯨類脂皮試料中の濃度は全てlipid wt当り)。

POPs濃度の時系列トレンドを解析したところ (表 (1) -2, 図 (1) -11)、CHLsを除く有機塩素化合物 (DDTs・PCBs・HCHs) の蓄積濃度は1982年から2001/2002年の個体群で有意に低減していた。この結果は、1970-1980年代における有機塩素系製剤の生産・使用実績と規制時期の差を反映したものと考

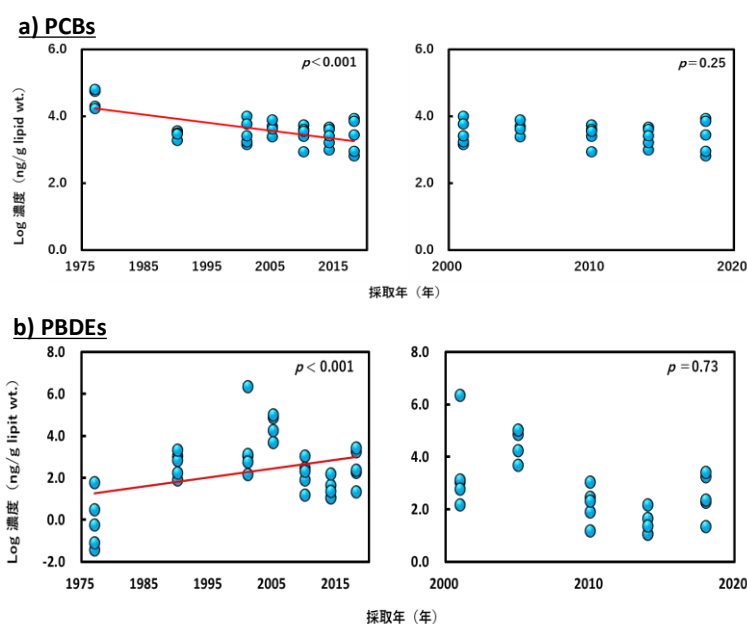


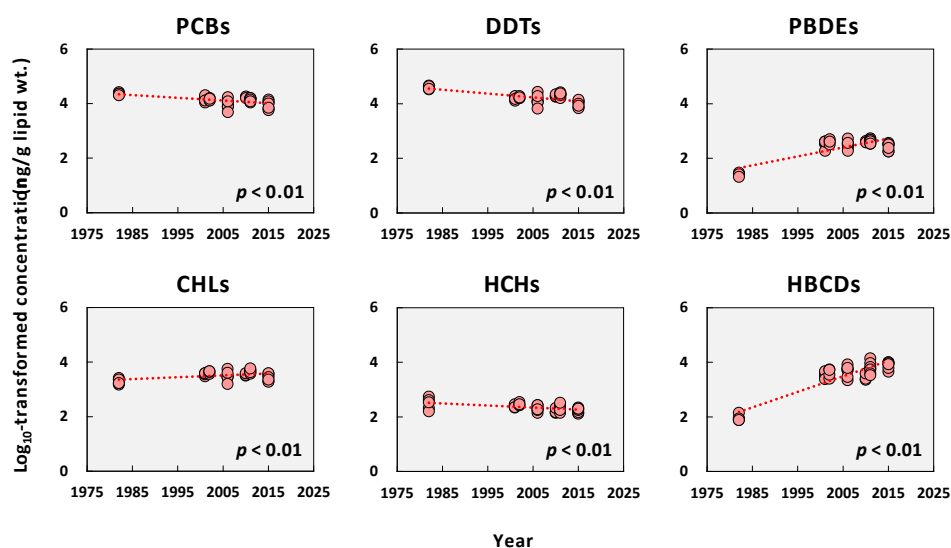
図 (1) -10 トビの肝臓試料から検出されたPCBs・PBDEs濃度の時系列変化

られる。また、2001年以降に座礁した個体群では、HCHsの蓄積濃度に有意な低減傾向が認められたことから、過去に環境放出されたHCHsが熱帯域から高緯度寒冷域に大気輸送されている可能性がある⁴¹⁾。DDTs・PCBs・CHLsの蓄積濃度は、2001年以降ほぼ定常状態にありHCHsに比べ1-2桁高値であることから、カズハゴンドウに対する相当量の曝露が継続していると推察された。一方、カズハゴンドウのPBDEsおよびHBCDsの蓄積濃度は、有機塩素化合物のパターンとは異なり、1982年から2001/2002年の個体群で明らかに上昇し、その後PBDEsは定常状態を示したが、HBCDsは有意に増加していることが判明した(表(1)-2, 図(1)-11)。この結果は、これらBFRsによる熱帯・亜熱帯外洋域への移動拡散が継続しており、とくに近年規制されたHBCDsの沈着量が多いことを示唆している。カズハゴンドウなど外洋域の野生生物に対するHBCDsの曝露と影響については今後も注視する必要がある。

表(1)-2 POPs濃度の時系列変化と鯨種間比較

year	カズハゴンドウ		ネズミイルカ		イシイルカ		スナメリ
	1982-2015	2001-2015	1985-2017	2001-2017	1980-2019	2000-2019	2000-2016
PCBs	減少**	変化なし	減少**	変化なし	減少*	変化なし	変化なし
DDTs	減少**	変化なし	減少**	変化なし	減少*	変化なし	減少**
CHLs	上昇**	変化なし	減少**	変化なし	変化なし	変化なし	減少*
HCHs	減少**	減少**	減少**	減少*	変化なし	変化なし	減少**
PBDEs	上昇**	変化なし	変化なし	変化なし	上昇**	変化なし	変化なし
HBCDs	上昇**	上昇**	上昇**	変化なし	上昇**	上昇*	変化なし

アスタリスクは統計学的な有意性を示す (*: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$)



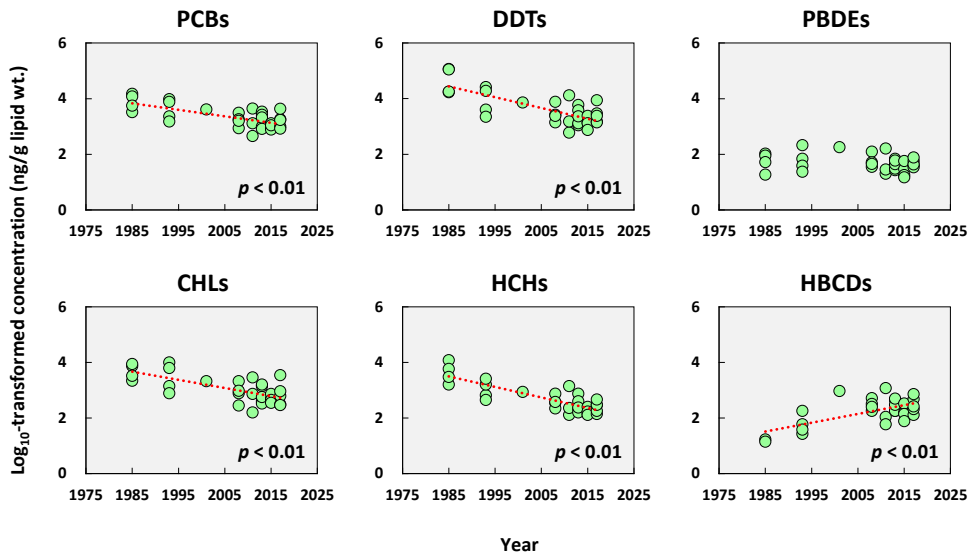
図(1)-11 カズハゴンドウの脂皮から検出されたPOPs濃度の時系列変化

・ネズミイルカ(寒冷海域沿岸種) ・イシイルカ(寒冷海域外洋種)

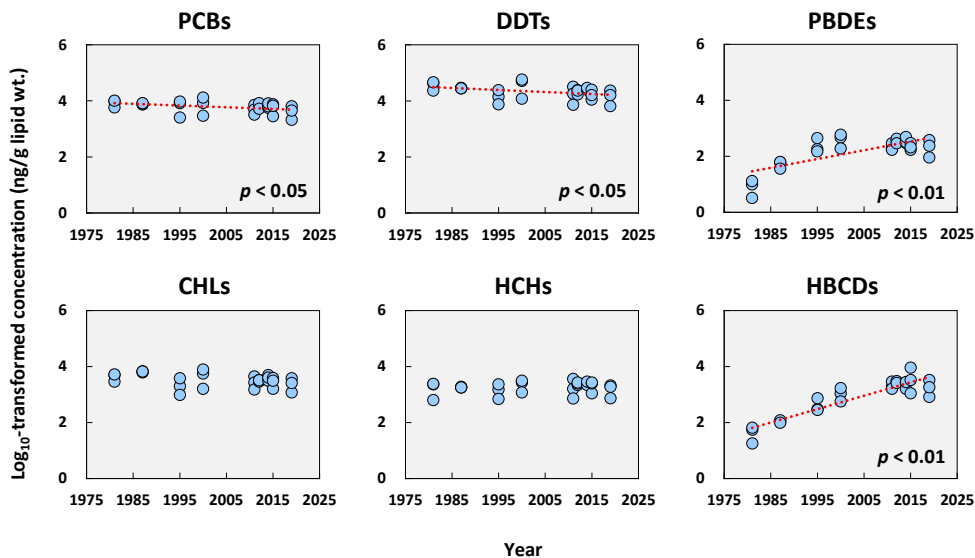
分析に供試した全ての脂皮試料からPOPsが検出され、寒冷沿岸・外洋域における普遍的なPOPs汚染が確認された。また、近年(2015年以降)座礁した両鯨種のPOPs濃度は、沿岸種のネズミイルカより外洋種のイシイルカで明らかに高く、中央値で比較するとDDTs(1500 vs. 14000 ng/g) > PCBs(1100 vs. 5500 ng/g) > CHLs(500 vs. 2300 ng/g) ≒ HBCDs(210 vs. 2600 ng/g) > HCHs(180 vs. 1600 ng/g) > PBDEs(36 vs. 230 ng/g)の順であった。この結果は、主に後述する食性の差に起因するものと考えられるが、外洋の野生高等動物におけるPOPs汚染は現在も継続していることを示唆している。また興味深いことに、イシイルカの脂皮中HCHs濃度は先述したカズハゴンドウに比べ1桁高値であったことから、相当量のHCHsが高緯度寒冷外洋域に移動・集積していると推察された。

時系列トレンドの解析の結果、ネズミイルカのDDTs・PCBs・CHLs・HCHs濃度は1980年代から有意に低減していた(表(1)-2, 図(1)-12)。同様の傾向は、イシイルカに蓄積していたDDTsとPCBsにお

いても観測されたが、CHLs と HCHs は 2000 年代以降も定常状態を示した（表（1）-2，図（1）-13）。CHL 製剤における製造・使用の禁止は 1986 年と他の Legacy POPs に比べ遅かったことから、外洋性鯨種（イシイルカ）に対する規制効果は未だ反映されていないものと推察された。HCHs については上述のように、寒冷外洋域への大気輸送と沈着による汚染の継続が主要因と考えられる。一方、PBDEs と HBCDs の蓄積濃度は 1980 年代から上昇傾向を示しており、イシイルカの HBCDs 濃度については 2000 年以降も有意な上昇が認められた。この結果は、PBDE および HBCD 製剤の規制時期に加え、両鯨種における食性の差に起因するものと考えられた。両鯨種の胃内容物に関する調査から、ネズミイルカは主に表層を回遊する群集性小型魚類を摂餌するのに対し、イシイルカは中深層の頭足類を好んで捕食することが報告されている。そのため今後は、外洋生態系の継続的な HBCDs モニタリング調査に加え、生息域や食性を考慮した詳細な曝露源解析とリスクの評価が必要である。



図（1）-12 ネズミイルカの脂皮から検出された POPs 濃度の時系列変化



図（1）-13 イシイルカの脂皮から検出された POPs 濃度の時系列変化

・スナメリ（温帯海域沿岸種）

分析の結果、瀬戸内海系群のスナメリ全検体から POPs が検出され、PCBs 濃度（中央値：14000 ng/g）が最も高く、次いで DDTs（4200 ng/g）> CHLs（1700 ng/g）> PBDEs（270 ng/g）> HCH（98 ng/g）> HBCDs（73 ng/g）の順であった。スナメリの脂皮中 POPs 濃度に基づいて、2000 年以降の時系列変化を解析したところ（表（1）-2，図（1）-14）、DDTs・CHLs・HCHs は有意に低減していたが、PCBs と BFRs（PBDEs・

HBCDs) は定常状態を示した。近年まで利用の続いたBFRsは、今なお沿岸性鯨類のスナメリに対する曝露と蓄積が継続していると推察される。一方、PCBsに関しては、上述のように沿岸域における環境負荷は低減傾向にあると考えられるが、スナメリの体内蓄積レベルには低減が認められなかった。スナメリは栄養段階高次の野生動物であり、推定寿命も20~30年と長いことから、POPsの体内蓄積の変化は、環境負荷の変動よりもかなり遅れて現れると推察される。実際、スナメリでは2013-2016年の個体群からもPCBsが高濃度で検出されており、とくに大阪湾など瀬戸内東部沿岸で座礁した個体では200,000 ng/gを超える蓄積濃度が認められた。同時期に座礁・漂着した4鯨種(カズハゴンドウ・ネズミイルカ・イシイルカ・スナメリ)でPCBs濃度を比較すると、スナメリが最も高値を示した。従って、瀬戸内海系群のスナメリに対するPCBs曝露は今なお深刻な状況にあると考えられる。水棲哺乳動物の*in vivo*試験で免疫毒性が認められたPCBs濃度(17,000 ng/g lw)⁴²⁾を閾値と仮定すると、瀬戸内海系群のスナメリにおける蓄積濃度(2900-290,000 ng/g)は、35%の検体でこの閾値を超過していた。スナメリなどの栄養段階高次の野生生物種については、今後もPCBs蓄積レベルの推移や餌生物のモニタリング含む詳細な曝露リスク評価が必要である。

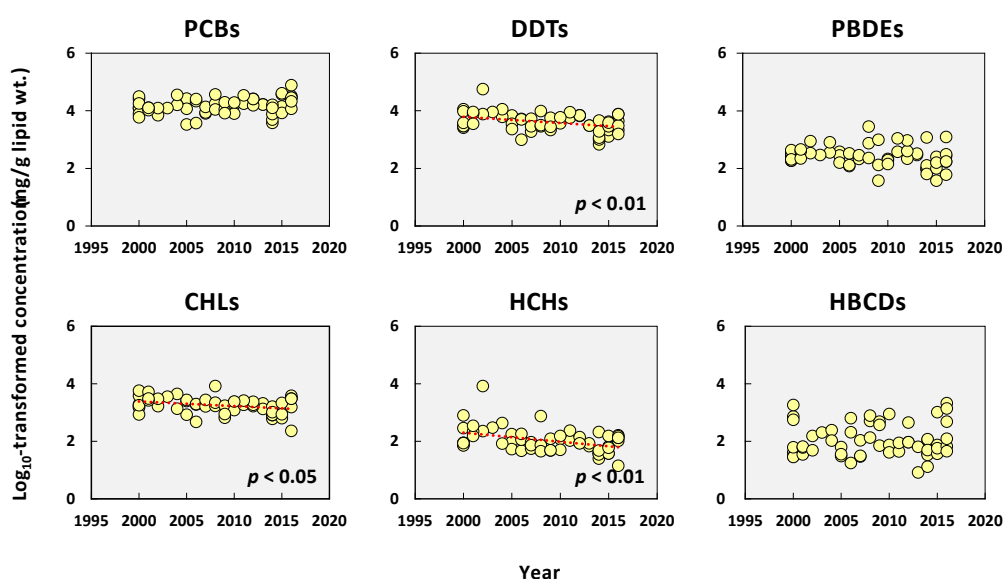
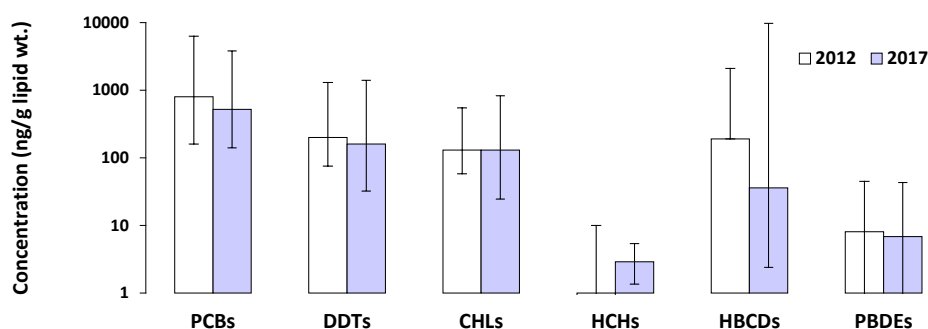


図 (1) -14 スナメリの脂皮から検出されたPOPs濃度の時系列変化

上記のスナメリで比較的高濃度のPCBs・POPs汚染が認められたことから、瀬戸内海域の魚介類におけるPCBs・POPsの地理的分布や時系列変化についても解析・評価した。二枚貝(イガイ・カキ・ヒバリガイ等)の分析の結果、2017年と2019年に採取した二枚貝の全試料からPOPsが検出された。各有機ハロゲン化合物の濃度を中央値と比較すると、PCBs(670 ng/g lipid wt)が最も高く、次いでDDTs(200 ng/g lipid wt) > CHLs(160 ng/g lipid wt) > HBCDs(24 ng/g lipid wt) > PBDEs(8.5 ng/g lipid wt) > HCHs(3.8 ng/g lipid wt)の順であった(以下魚介類試料中のPOPs濃度はとくに明記しない限り全てlipid wt当り)。本研究のデータを愛媛大学が2005年に実施した瀬戸内海の二枚貝モニタリングの結果と比較したところ⁴³⁾、HBCDsを除くすべてのPOPs濃度に有意差は認められなかった。さらに、2012年と2017年に瀬戸内海の同一15地点で採取した二枚貝においても、両年代間のPOPs濃度に有意差はなく同程度であった(図(1)-15)。また、2017年と2019年に採取した二枚貝中PCBs濃度の地理的分布パターンを解析した結果、大阪府が最も高く(中央値:1500 ng/g)、次いで兵庫県>香川県>広島県>岡山県>愛媛県の順であった。この地理的分布パターンは、近年座礁したスナメリの結果と類似しており、とくに瀬戸内海東岸域ほどPCBs汚染の負荷が大きいことを支持している。

さらに、2008年と2019年に採取した瀬戸内海産のマアジ(筋肉試料)の分析の結果、全検体からPOPsが検出され、その濃度順位はPCBs(520 vs. 940 ng/g) > DDTs(120 vs. 73 ng/g) > CHLs(63 vs. 42 ng/g) > HBCDs(15 vs. 2.0 ng/g) > HCHs(3.2 vs. 3.2 ng/g) > PBDEs(3.8 vs. 2.4 ng/g)であった(括弧内の前の数値が2008年、後の数値が2019年の検体の中央値)。PCBsを除くPOPsの残留濃度は2008

年と比べ2019年の検体で低値もしくは同等であったのに対し、PCBs濃度は有意に高値を示した($p < 0.05$)。以上の結果は、瀬戸内海の低次海洋生物においてもPCBs曝露が継続していることを示唆している。またスナメリや二枚貝で観測された結果と同様に、瀬戸内海東部沿岸のマアジほど筋肉中PCBs濃度は高い傾向を示した。以上の結果を考慮すると、スナメリでみられたPCBsの蓄積は、その長期的な体内蓄積に加え、餌生物を介した曝露も関与している可能性が考えられる。また、摂餌経路によるPCBsの曝露リスクを評価したHickieらの先行研究では⁴⁴⁾、鯨類の餌生物のPCBs濃度が5.1 ng/g wet wtを超過した場合、免疫毒性を引き起こす可能性を指摘している。瀬戸内海のマアジから検出されたPCBs濃度(最大200 ng/g wet wt)は85%の検体で上記の閾値を超過しており、スナメリ等野生高等動物の生態リスクに関する詳細な研究が求められる。



図(1) -15 瀬戸内海の同一15地点で観測された二枚貝中POPs濃度の経年比較

さらに本研究では、POPsを分析した同一の二枚貝・魚類試料についてPFRsを測定した。分析の結果、2017年と2019年に採取した二枚貝から、TCIPP (100%)、TMPP (94%)、TDCIPP (74%)、TBOEP (74%)、EHDPP (58%)、TPHP (55%)、TNBP (48%)、IPPP (35%)、TPEP (10%)が検出された(括弧内は検出率)。検出濃度の中央値は、TMPP (1.0 ng/g wet wt)が最も高く、次いでTCIPP (0.73 ng/g wet wt) > TPHP (0.30 ng/g wet wt) > TDCIPP (0.27 ng/g wet wt) > TBOEP (0.042 ng/g wet wt) > EHDPP (0.011 ng/g wet wt)の順であった。二枚貝から高頻度かつ相対的に高濃度で検出されたTMPP・TCIPP・TPHPに着目すると、これら3物質はとくに河口域に生息するカキで相対的に濃度の高いことが示された。これらのPFRsは難燃剤/可塑剤としての使用に加え、油圧作動油やエンジンオイルへの添加剤としても利用されている。とくに河口域や潮間帯上部に定着するカキについては、船舶由来のエンジンオイルや海表面を滞留する油膜を介して特定のPFRsに直接曝露されている可能性がある。さらに2012年と2017年に同一地点で採取した二枚貝中PFRs濃度を比較した結果、TCIPPの濃度は全調査地点で上昇していたことが判明した(2012年: <LOD=0.29 ng/g wet wt vs. 2019年: 0.65-1.3 ng/g wet wt)。国内ではTCIPP製剤(TMCP)の製造や、DEG-BDCIPPを主成分とするCR-504L製剤にTCIPPが不純物として混在することが知られており、大気やダスト等の環境媒体からも検出されている⁴⁵⁾。またTCIPPは、本研究で分析した瀬戸内海のマアジからも検出された(中央値: 0.26 ng/g wet wt)。本研究は、瀬戸内海の魚介類におけるPFRs汚染の実態と特徴について調査・解析した初めての事例である。今後、PFRsの排出源に関する詳細な調査や多様な野生生物種に対する曝露や生態リスクの評価が課題である。

4.4 PCB・POPsに関する環境管理方策の評価・検討と今後の課題

底質コア試料におけるPCBsのフラックスの解析結果から、その環境負荷は2000年代以降も漸減傾向にあり、PCB特措法などによる近年のPCB廃棄物等の処理対策の効果はあらわれていると推察される。DL-PCBs含む塩素化ダイオキシン類の環境負荷も低減傾向にあり、各種管理方策の効果によるものと評価される。一方、比較的近年においても、大阪湾や琵琶湖では震災の影響や原因不明のPCBs負荷上昇も示唆された。したがって、災害・その他の要因によるPCBsの環境排出については、今後の監視の継続とともに、災害時を想定した管理・対策の導入や負荷上昇時の要因の把握等に関する調査体制の整備が求められる。また、CB-11のような非意図的生成のPCBsについては、その発生源や排出インベントリーに関する情報がほとんどなく、今後のそれらの実態把握が課題である。さらに、国内外の広域的なPCBsの時空間分

布を検証した結果、東アジア諸国や隣接する国内海域では、近年の環境負荷の上昇を示唆する事例もみられた。よって、国外からの物質輸送の影響を受ける海域等において、継続的なモニタリングを実施し、今後の汚染の推移や国外からのPCBsの輸送等について検証、評価する必要がある。また、野生生物の長期保管試料を用いた時系列評価からは、生態系におけるPCBsの蓄積や曝露は長期化していることが示唆された。陸上の猛禽類や沿岸および外洋性の鯨類に今なおPCBsは高蓄積しており、とくに瀬戸内海のスナメリにおいては、PCBsによる免疫毒性が懸念されるレベルの体内蓄積や曝露が続いている。PCBsの排出抑制や環境負荷の低減が、生物相における蓄積や生態リスクの低減に反映するまでには、相応の時間がかかると考えられる。今後も生態系におけるPCBsの蓄積と曝露については、長期的な監視と影響評価が必要である。

PCBs以外のPOPsに関しては、近年生産・利用が規制されたPBDEsは、底質コア試料の解析から、その環境負荷は2000年代以降概ね低減傾向にあると考えられる。また、底質中の臭素化ダイオキシン類、とくにPBDFsの主要な発生源はPBDE製剤や難燃樹脂にあり、PBDEsに対する使用規制は、臭素化ダイオキシン類の発生抑制にも一定の効果を与えていると推察される。但し、臭素化ダイオキシン類の時系列評価に関する情報は極めて少なく、今後の調査においてその時系列トレンドや発生源に関する検証を重ねる必要がある。生態系におけるPOPsの蓄積濃度は、DDTsなどLegacy POPsの一部は低減傾向にあるが、新規POPsであるPBDEsやHBCDsについては、陸上・海洋ともに低減傾向は認められず、とくに外洋の鯨類ではHBCDsの蓄積レベルの上昇が続いている。よって、これら新規POPsの環境拡散と生態系における汚染の推移については、今後も継続的なモニタリングを実施し、注視する必要がある。さらに本研究により、PBDEs・HBCDs等の代替難燃剤等として利用されるDBDPEやTCIPP等PFRsの環境負荷の増加も明らかとなった。後述のII-3においても、PFRsのTIPPPの環境負荷の上昇が指摘されている。よって、TCIPPやTIPPPは、今後優先的なモニタリング調査やリスク評価が求められる“要検討物質”であると考えられる。

5. 研究目標の達成状況

以上、本研究では「2. 研究目標」に掲げた目標について、全てを達成した。すなわち、本研究では、別府湾、大阪湾および琵琶湖から採取した底質コア試料を用いて、1950年代以降のPCB・POPsの環境負荷に関する時系列変化を解析、評価した。加えて、1970年代以降の野生高等動物の長期保管試料を用いて、日本の内陸・沿岸・外洋の生態系におけるPCB・POPs汚染の時空間分布を明らかにした。さらに関連する研究全体を総括して、PCB・POPsに関する包括的な環境管理方策について検討し、基礎情報を提示した。

また、上記の目標の達成に加えて、詳細なPCBsの発生源寄与非意図的生成PCBs等に関する新たな知見を得た。NBFRsやPBDDs/DFs含むDRCsに関する時系列評価も実施しており、目標に掲げた以上の成果を得たと考えている。生態系におけるPCB・POPsの蓄積・曝露の長期化や外洋生態系におけるHBCDsの汚染進行、魚介類を用いたPFRsの広域モニタリングと環境負荷の増加を示唆した点も、新規性・重要性の高い研究成果といえる。PCB・POPsに関する環境管理方策についても、本研究で得られた成果に加え、可能な限りの情報収集を行って包括的な評価・検討を行っており、当初設定した研究目標を超える成果をあげることができたと考えている。

6. 引用文献

- 1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル（第3版）」平成23年5月
- 2) 宮内 佑子ら, 2019, 環境試料中のPCB全異性体分析のための簡便・迅速精製法. 環境化学 29, 31-39.
- 3) Takahashi S. et al., 2020, Characterization of mono- to deca-chlorinated biphenyls in a well-preserved sediment core from Beppu Bay, Southwestern Japan: historical profiles, emission sources, and inventory. Sci Total Environ 743, 140767.
- 4) Anh Q.H. et al., 2021, Contamination levels and temporal trends of legacy and current-use brominated flame retardants in a dated sediment core from Beppu Bay, southwestern Japan. Chemosphere 266, 129180.
- 5) Takahashi S, et al., 2006, An intercalibration study on organobromine compounds: results on polybrominated

diphenylethers and related dioxin-like compounds. *Chemosphere* 64, 234-244.

- 6) 松村千里ら, 2002, キャピラリーカラム(HT8-PCB)によるPCB全209異性体の溶出順位. *環境化学* 12, 855-865.
- 7) Isobe T, et al., 2009, Organohalogen contaminants in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from Japan: present contamination status, body distribution and temporal trends (1978-2003). *Mar Pollut Bull* 58, 396-401.
- 8) Sakai S, et al. 2003, Polychlorinated biphenyls in sediments of Osaka Bay and Lake Biwa, Japan. *Fresenius Environ Bull* 12, 112-117.
- 9) 環境省水・大気環境局水環境課「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」平成21年3月
- 10) 環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室「ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法」平成19年3月
- 11) Mukai Y, et al., 2020. Coastal biomonitoring survey on persistent organic pollutants using oysters (*Saccostrea mordax*) from Okinawa, Japan: geographical distribution and polystyrene foam as a potential source of hexabromocyclododecanes. *Sci Total Environ* 739, 140049.
- 12) Kunisue T, et al., 2021. Anthropogenic and natural organohalogen compounds in melon-headed whales (*Peponocephala electra*) stranded along the Japanese coastal waters: Temporal trend analysis using archived samples in the environmental specimen bank (es-BANK). *Chemosphere* 269, 129401.
- 13) Anh HQ, et al., 2021, Unintentionally produced polychlorinated biphenyls in pigments: An updated review on their formation, emission sources, contamination status, and toxic effects. *Sci Total Environ* 755, 142504.
- 14) 姉崎克典ら, 2008, HT8-PCBキャピラリーカラムを用いたカネクロール中のPCB異性体組成の検討. *北海道環境科学研究センター所報* 第34号, 46-53.
- 15) Koshiba J, et al., 2019, Historical and future polychlorinated biphenyl emission trends in Japan. *Chemosphere* 232, 387-395.
- 16) Robbins JA, et al., 1977, Radioactivity in sediments of the great lakes: Post-depositional redistribution by deposit-feeding organisms. *Earth Planet Sci Lett* 36, 325-333.
- 17) 酒井伸一ら, 2002, 日本の底質に含有されるポリ塩化ダイオキシン類とポリ塩化ビフェニルの歴史トレンドと堆積フラックスに関する比較論的研究. *環境科学会誌* 15, 361-376.
- 18) Yamashita N, et al., 2000. Vertical profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, naphthalenes, biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, and alkylphenols in a sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environ Sci Technol* 34, 3560-3567.
- 19) Takeda Y, et al., 2003. Contamination of dioxins and PCBs in sediment core in Tokyo Bay. *Journal of Environmental Chemistry* 13, 397-407 (in Japanese).
- 20) Okumura Y, et al., 2004. Historical trends of PCDD/Fs and CO-PCBs in a sediment core collected in Sendai Bay, Japan. *Water Res.* 38, 3511-3522.
- 21) Kim YS, et al., 2008. Historical distribution of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in sediment core of Ariake Bay, Japan. *Arch Environ Contam Toxicol* 54, 395-405.
- 22) Pan J, et al., 2012. Comparison of historical record of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs, and PCNs in sediment cores from Jiaozhou Bay and coastal Yellow Sea: Implication of different sources. *Bull. Environ Contam Toxicol* 89, 1240-1246.
- 23) Zhang R, et al., 2014. Historical sediment record and distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from tidal flats of Haizhou Bay, China. *Mar Pollut Bull* 89, 487-493.
- 24) Kaiser D, et al., 2016. Profiles and inventories of organic pollutants in sediments from the central Beibu Gulf and its coastal mangroves. *Chemosphere* 153, 39-47.
- 25) Yang HY, et al., 2012. Distribution, historical trends and inventories of polychlorinated biphenyls in sediments from Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea. *Environ Pollut* 169, 20-26.
- 26) Kwan CS, et al., 2014. Historical occurrences of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in Manila Bay, Philippines, and in the upper Gulf of Thailand. *Sci Total Environ* 470-471, 427-437.

- 27) 渡邊奈保子ら, 2011. 沖合海域におけるPOPs の汚染実態解明に関する研究. 環境省地球環境等試験研究費(平成20~22年度)最終報告書.
- 28) Magar VS, et al., 2005. Long-term recovery of PCB contaminated sediments at the Lake Hartwell Superfund site: PCB dechlorination. 1. End-member characterization. *Environ Sci Technol* 39, 3538–3547.
- 29) Herkert NJ, et al., 2018. Emissions of tetrachlorobiphenyls (PCBs 47, 51, and 68) from polymer resin on kitchen cabinets as a non-Aroclor source to residential air. *Environ Sci Technol* 52, 5154–5160.
- 30) Mao S, et al., 2021. The occurrence and sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils across China with an emphasis on unintentionally produced PCBs. *Environ Pollut* 271, 116171.
- 31) Xue M, et al., 2017. Decabromodiphenyl ether (DecaBDE) in electrical and electronic equipment in Japan: stock, emission, and substitution evaluation. *Environ Sci Technol* 51, 13224–13230.
- 32) Minh NH, et al., 2007. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environ Pollut* 148, 409–417.
- 33) Chen SJ, et al., 2007. Time trends of polybrominated diphenyl ethers in sediment cores from the Pearl River Estuary, South China. *Environ Sci Technol* 41, 5595–5600.
- 34) Hong SH, et al., 2010. Temporal trend, spatial distribution, and terrestrial sources of PBDEs and PCBs in Masan Bay, Korea. *Mar Pollut Bull* 60, 1836–1841.
- 35) Wu F, et al., 2012. Polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenylethane in sediments from twelve lakes in China. *Environ Pollut* 162, 262–268.
- 36) 益永茂樹, 2002. 農薬のダイオキシン類不純物. *廃棄物学会誌* 13, 247-254.
- 37) 益永茂樹ら, 2001. 東京湾のダイオキシン汚染: 組成と汚染源推定. *地球化学* 35, 159-168.
- 38) Masunaga S, et al. 2001. Identifying sources and mass balance of dioxin pollution in Lake Shinji Basin, Japan. *Environ Sci Technol* 35, 1967-1973.
- 39) Goto A., 2017. Spatio-temporal trends of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in archived sediments from Tokyo Bay, Japan. *Sci Total Environ* 599-600, 340-347.
- 40) Kunisue T, et al., 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* 154, 272–282.
- 41) Wania F, et al., 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 22, 10-18.
- 42) Kannan K, et al., 2000. Toxicity reference values for the toxic effects of polychlorinated biphenyls to aquatic mammals. *Hum. Ecol Risk Assess* 6, 181-201.
- 43) Ueno D, et al., 2010. Spatial distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in bivalves from Japanese coastal waters. *Chemosphere* 78, 1213-1219.
- 44) Hickie BE, et al., 2013. Modeling PCB-bioaccumulation in the bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*): estimating a dietary threshold concentration. *Environ Sci Technol* 47, 12314-12324.
- 45) Matsukami H, et al., 2015. Compositional analysis of commercial oligomeric organophosphorus flame retardants used as alternatives for PBDEs: concentrations and potential environmental emissions of oligomers and impurities. *Environ Sci Technol* 49, 12913-12921.

II-2 PCB・POPsの環境負荷解析と生態リスク評価に関する研究

国立大学法人新潟大学

自然科学系

半藤逸樹

自然科学系

奈良間千之

[要旨]

持続可能性の指標となっているPlanetary Boundaries（地球の限界）において、化学汚染の制御変数は未だに定量化されていない。この背景には、化学種別・生物種別の局所的なリスク評価や、暴露量予測か毒性評価に偏った研究事例が多く、生態リスク評価手法が統合に至っていないことがある。本研究では、POPsに関するストックホルム条約で規制されている化合物を対象に、全球多媒体モデルFATE (Finely-Advanced Transboundary Environmental model)による環境負荷解析（暴露量予測）と、毒性データのメタ分析を行い、高次消費者の全球生態リスクマップを作成することで、化学汚染のリスク評価手法の革新を狙った。このため、i) 全球多媒体モデルFATEによるPCBs動態予測と不確実性解析、ii) POPsの観測・分析結果や生態毒性に関するデータの収集、iii) 海洋生態系における生態リスク評価の統合の3つを到達目標として、次の研究開発に取り組んだ：①全球多媒体モデルFATEの改良、②（PCBs以外の）POPsの仮想排出量のシナリオ策定、③オンラインプラットフォームChemTHEATREの利活用、④深海におけるPCBs動態と雪氷圏プロセスの検証、⑤QSPR-QSARモデリング、⑥FATEによるPCBs動態の検証と不確実性解析と高次消費者の生態リスクマップの作成。ChemTHEATREを軸にオープンサイエンスを推進し、全球多媒体モデルの検証・改良に必要なモニタリングデータを継続的に収集し、POPsの環境負荷予測と生態リスク評価を行った結果、全球多媒体モデルによる深海におけるPCBsフラックスの推定や、分子記述子から神経毒性等価係数（NEF）を推定する方法論を開発できた。FAOSTATの社会経済統計データから他のPOPsの仮想排出量を策定することは断念したが、この副産物として国際条約の有効性の評価手法を開発した。また、ChemTHEATREにFATEによる暴露量予測結果を公開するウェブインターフェイスFate Output Visualiser (FOV)を実装し、生態リスクマップ作成によるリスク評価の可視化とともにサイエンスコミュニケーションを促進した。この生態リスクマップは、海産硬骨魚類だけでなく、任意の栄養段階における生物種にも応用可能である。また、仮想排出量シナリオを設定することで多種多様なPOPsに対する高次消費者の生態リスク評価を統合する基盤となる。

1. 研究開発目的

最新のPCBs排出量インベントリデータを用いて全球多媒体モデル「FATE」によるPCBs動態の再検証を行い、地球規模環境負荷予測手法を確立する。また、全球インベントリデータのないPCBs以外のPOPsの仮想排出量のシナリオ策定のために、FAOSTAT社会経済統計の収集および解析を行う。さらに深海におけるPCBs動態の検証に向けて、FATEの海洋プロセスを改良し、排出量インベントリデータが整っているPCBs（同族異性体22種）について深海への環境負荷を解析する。また以上の手法開発と並行して、環境モニタリングデータのプラットフォームであるChemTHEATREを利活用し、FATEによるPCBsの環境負荷予測結果との比較や、環境・生態系のPOPs濃度のデータ収集・登録を進める。また、POPsに関するストックホルム条約のANNEX Dには、POPsの4属性（暴露量に関わる残留性・長距離移動性・生物濃縮性および毒性）について個別に注意書きがあるものの、リスク（=暴露量×毒性）に関する項目（ANNEX E）は抽象的な表現にとどまっている。本研究ではPOPsに対する生態リスクの定量化のために、暴露量の観測・分析データや毒性データのメタ分析と全球多媒体モデルFATEによる暴露量予測を行う。これにより、化学種別・生物種別に行われてきた局所的なリスク評価に代わる生態リスクマップを作成して化学汚染のリスク評価を革新することで、ストックホルム条約に関わる国内外の環境政策（例えば、環境省の「POPs条約に基づく改定国内実施計画」等）の基礎資料の作成に資することを目的とする。

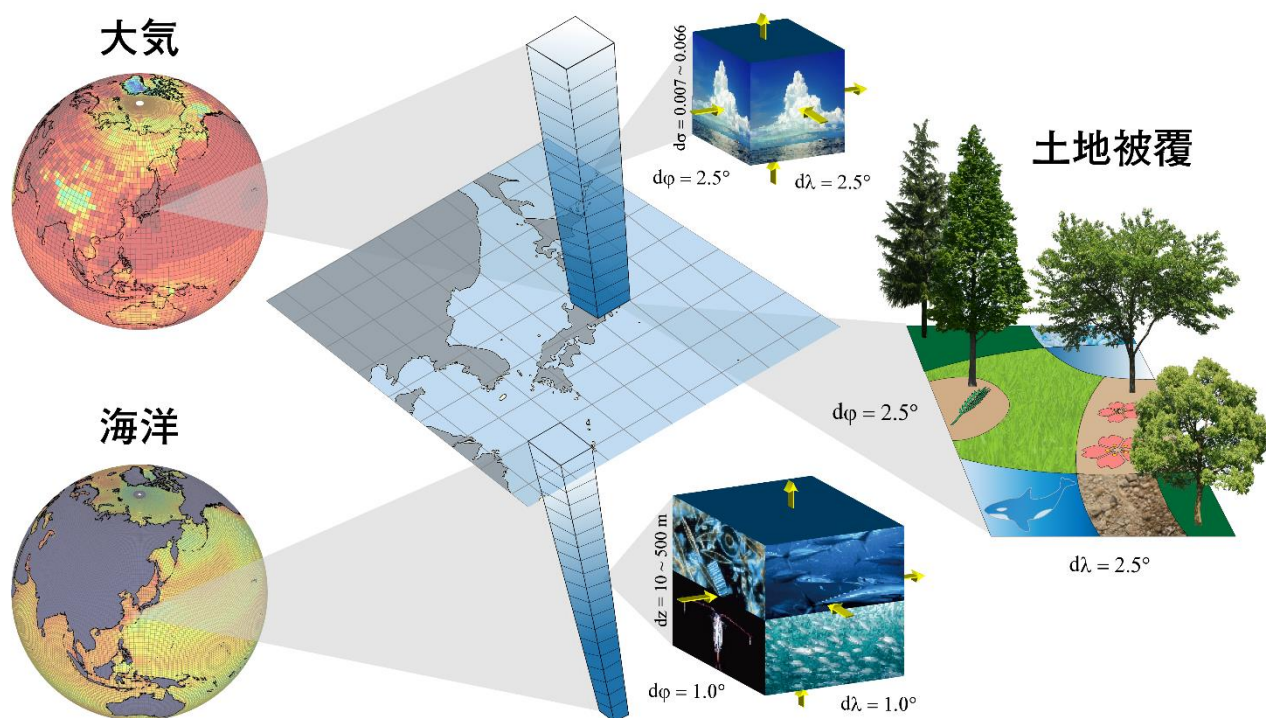
2. 研究目標

- i) 全球多媒体モデルFATEのシミュレーション結果とQSPR-QSARモデリングに基づき、生態系の高次消費者に対する各種POPの地球規模生態リスクマップを作成する。
- ii) ChemTHEATREを通じて上記の成果を公開するとともに、他サブテーマと協働してストックホルム条約に対応した環境モニタリング・モデリング研究を推進する。
- iii) 新規物質の導入（化学汚染）のPlanetary Boundariesの定量化や汎用的生態リスクマップの提案など、政策提言に向けた基礎資料を提示する。

3. 研究開発内容

3.1 全球多媒体モデルFATEの改良

FATEの構成と諸プロセスの概略を図(2)-1と図(2)-2に示す。大気は、 $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ の水平空間解像度を持ち、鉛直方向には σ 座標系で対流圏（地表から圏界面まで）を20層とした。これに対し、海洋の水平空間解像度は $1.0^\circ \times 1.0^\circ$ で、鉛直方向を51層（最小10m、最大500m）に分割している。土地利用は9区分（海洋、陸水、雪氷、土壌、植物機能型5種（落葉広葉樹林、落葉針葉樹林、常緑広葉樹林、常緑針葉樹林、草原））で、水平空間解像度は大気と同様に $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ である。



図(2)-1 全球多媒体モデルFATEの構成

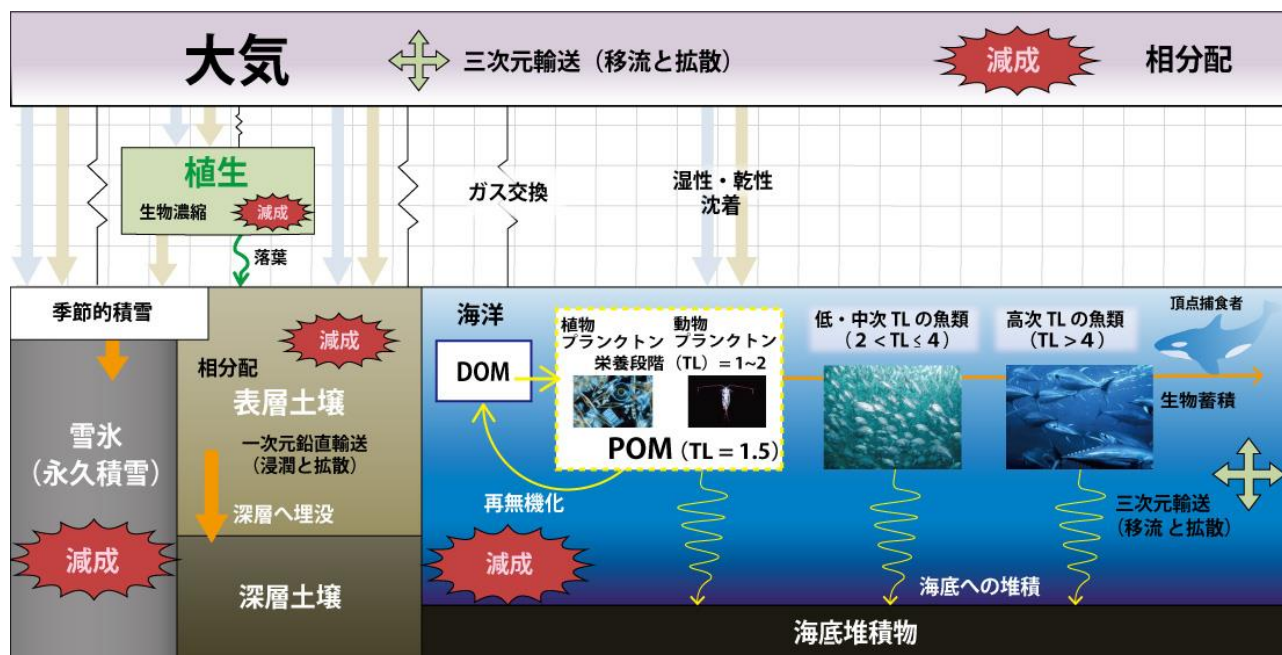


図 (2) -2 FATEに含まれる諸プロセスの概念図

E-wasteの影響を加味しているPCBs排出量シナリオデータ¹⁾をFATEの入力データとした。Kawai *et al.*²⁾やHandoh and Kawai³⁾の再検証を行う一方で、新潟大学に設置している計算機サーバによってこれを行った。FATEによる環境動態のシミュレーションを行う上で、PCBs排出量シナリオデータ以外に必要な気候変動シナリオデータについては、World Climate Research Programme (WCRP) のCoupled Model Intercomparison Project Phase 6⁴⁾における、Experiment ID = historical (1850~2014年) およびShared Socioeconomic Pathways (SSP)のなかから、SSP1-2.6とSSP1-8.5 (2015~2100年) を使用した。後者のSSPについては、Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 5th Assessment Report (AR5)における、Representative Concentration Pathway (RCP)におけるRCP2.6とRCP8.5に相当する。CMIP6のこれらのシナリオについては、UK Earth System Model (UKESM1-0-LL)のシミュレーション結果を採用した。これは、数ある地球システムモデルのなかで、そのシミュレーション結果がFATEの入力データとして比較的移植可能であったためである。しかしながら、土壤炭素については、FATEは鉛直方向に層を持つ構造である一方、UKESMはプール式 (鉛直方向に関係なく、分解性の質によって土壤を区分) であるため、FATEへの採用を断念し、Kawai *et al.*²⁾のままとした。

大気物理・化学データ (気温、風速、降水量、OHラジカル濃度など)、海洋物理データ (水温、塩分、密度、流速など)、および海洋生物地球化学データ (基礎生産量、クロロフィル濃度、植物プランクトンのバイオマスなど) は、FATEの仕様に合わせて適宜変換を行った (これらすべてのデータを各年 (大気物理・化学データは内挿により6時間毎、海洋物理データは月別) で用意した結果、1シナリオ当たり、入力データは500GB程度となった)。

本研究における動態予測の対象期間は、1930~2100年に統一にした。

3.2 (PCBs以外の) POPsの仮想排出量のシナリオ策定

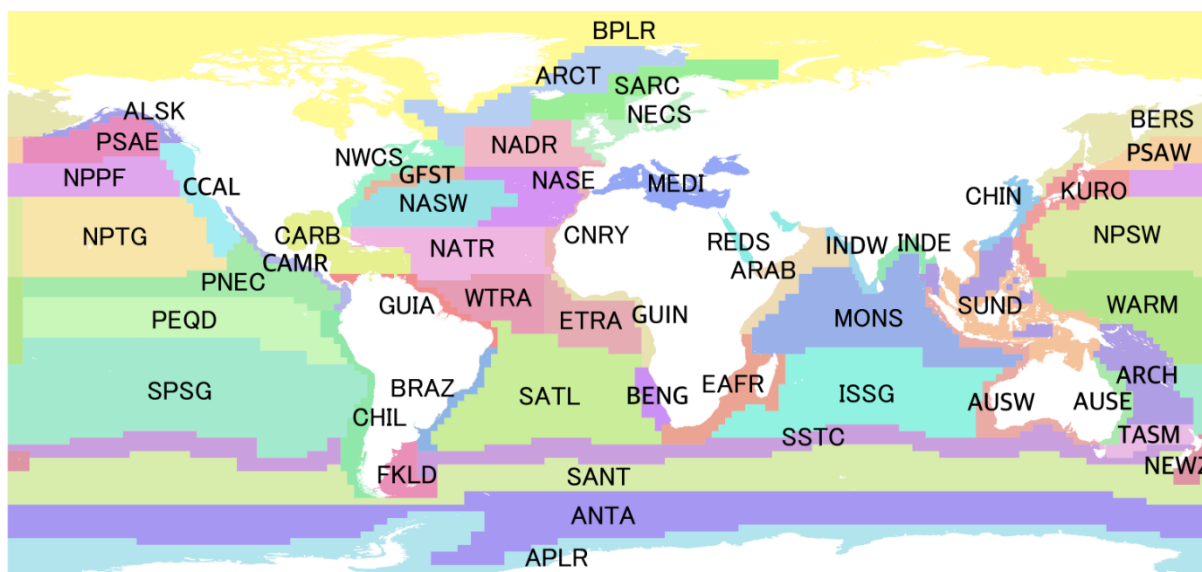
上述の動態予測に必要な排出量のインベントリデータが完備されているPOPsは、PCBsの同族異性体22種に限られる。排出量インベントリデータが存在しない多くのPOPsのために、FAOSTATにまとめられている社会経済統計データのなかで、Pesticides Trade (33 items) とPesticides Use (52 items)から貿易輸入額・輸出額と使用量を用いてitem毎に国別の仮想排出量のシナリオに利用できるデータを収集した。

Item毎の各国の貿易輸入額・輸出額の時系列データを作成し、netcdf形式に納めた。Mann-Kendall の

傾向検定⁵⁾によって、各国におけるロッテルダム条約およびストックホルム条約の署名後の、農薬の貿易額・消費量の単調傾向について評価を行った。ただし、各国各農薬の時系列データにはAR(1)過程を適応し、モンテカルロ法⁶⁾によって国毎に3,000本のダミー時系列を生成して仮説検定を行うための帰無分布を作成した。

3.3 オンラインプラットフォームChemTHEATREの利活用

ChemTHEATREへのデータ集積を推進した。PCBs濃度の観測・分析データおよび海洋生態系構成種の栄養段階（TL）については、計56区のLonghurst Provinces⁷⁾の区分毎（図（2）-3）に既往の研究からデータを収集した。



図（2）-3 Longhurst Provincesの56区分

また、ChemTHEATREの拡張機能として、FATEの出力結果を可視化するwebインターフェイスとしてFate Output Visualiser (FOV)を開発した。この際、FOVはPythonとJavaScriptで実装した。FOVは、Plot Animator (<https://psl.noaa.gov/data/animation/>)などのウェブインターフェイスを参考にした。

ChemTHEATREは、オープンサイエンスの促進の意図もあり、本プロジェクトのアウトリーチ活動としてのサイエンスコミュニケーションイベントのコンテンツとして採用した。

3.4 深海におけるPCBs動態と雪氷圏プロセスの検証

FATEの海洋プロセスは最深部で5,500~6,000mに設定されており、マリアナ海溝のような超深海域におけるPCBs濃度予測はできない仕様になっている。そこで、FATEの海底におけるPCBsフラックスを算出した。一方、Dasgupta *et al.*⁸⁾の堆積物データ（堆積物中のPCBs濃度や堆積率など）を編集して、FATEとは独立のフラックス推定を行った。

研究分担者の奈良間千之准教授が、雪氷圏研究の専門家を集めてFATEとGrannas *et al.*⁹⁾およびGokul *et al.*¹⁰⁾などを検証するワークショップを2020年12月1日に行い、FATEに入力可能な雪氷圏の時空間データとFATEの雪氷圏モジュールに導入可能なパラメタリゼーションについて検討した。

3.5 QSPR-QSARモデリング

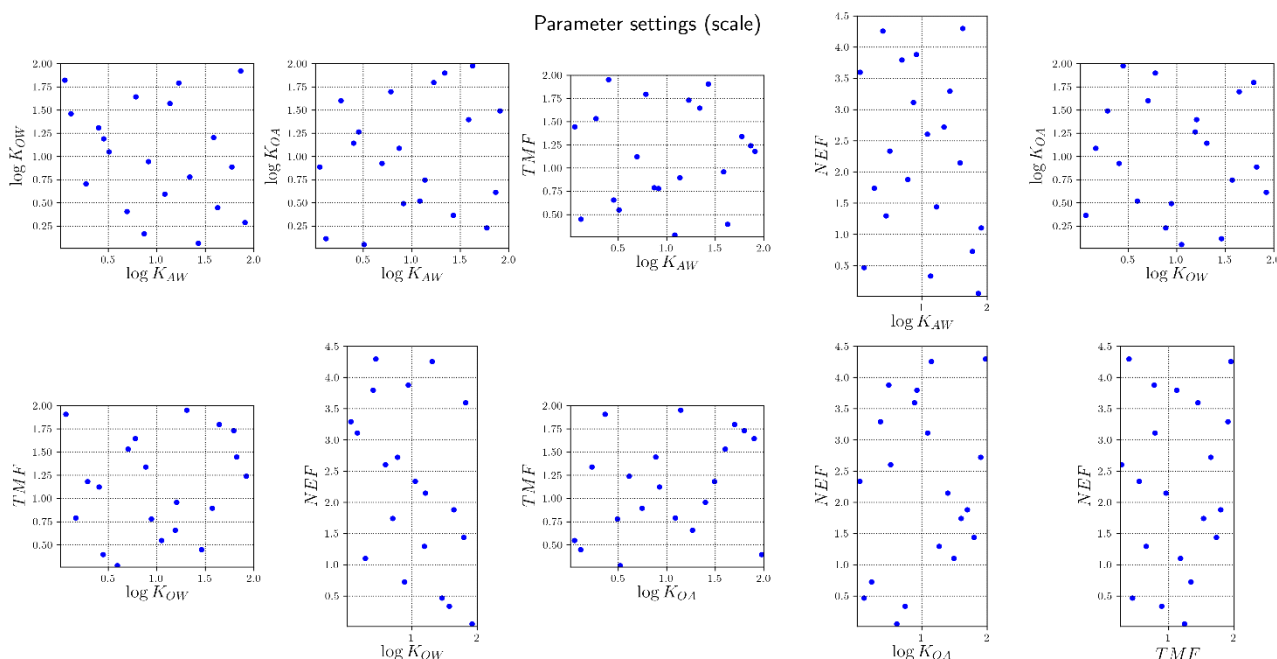
FATEは、PCBsおよびHgの動態予測に特化して開発された全球多媒体モデルである。これを他の物質に拡張する際、対象物質の物理化学特性が必要になる。また、PCBsの各同族異性体における毒性等価係数を導出するために、Pradeep *et al.*¹¹⁾を再検証した。Kawai *et al.*²⁾で確立されたQSPRの15種の説明変数を利用して、Pradeep *et al.*¹¹⁾で得られた神経毒性等価係数（NEF）と毒性等価係数（TEF）を目的変

数として線形回帰、サポートベクター回帰、k近傍法、ランダムフォレスト法を用いて機械学習を行い、最適なモデルを推定した。

3.6 FATEによるPCBs動態の検証と不確実性解析と高次消費者の生態リスクマップの作成

FATE を統計学的に模倣してPCBs 曝露量を予測するベイジアン・エミュレーターを開発し、Handoh and Kawai³⁾の方法に則り、不確実性解析を行った。その際、不確実性解析に用いる曝露量およびリスク (=曝露量 x 毒性) を支配するパラメータは、 $\log K_{OW}$ 、 $\log K_{OA}$ 、 $\log K_{AW}$ 、TMF、NEFの5種に限定した。図(2)-4は、ラテン格子法による不確実性解析のための数値実験デザインの一例を示す。本研究では、PCB同族異性体毎に、5種のパラメータについて20回の数値実験(FATEのシミュレーション)を行った。これにより、各パラメータの平均と分散(不確実性)を設定し、それがFATEの予測結果に伝播する規模を推定した。

生態リスク(FATEによる曝露量予測結果と神経毒性等価係数の積)の全球マップ(1.0° x 1.0°)を作成のために、FATEによる海産魚類(硬骨魚類、沿岸性軟骨魚類、外洋性硬骨魚類)へのPCBsの曝露量(水深200mまでの負荷量 ng/m^2)を算出した。11種の同族異性体の曝露量と各NEFの総和($\text{ng}\text{-NEF}/\text{m}^2$)を生態リスクの基本とした。



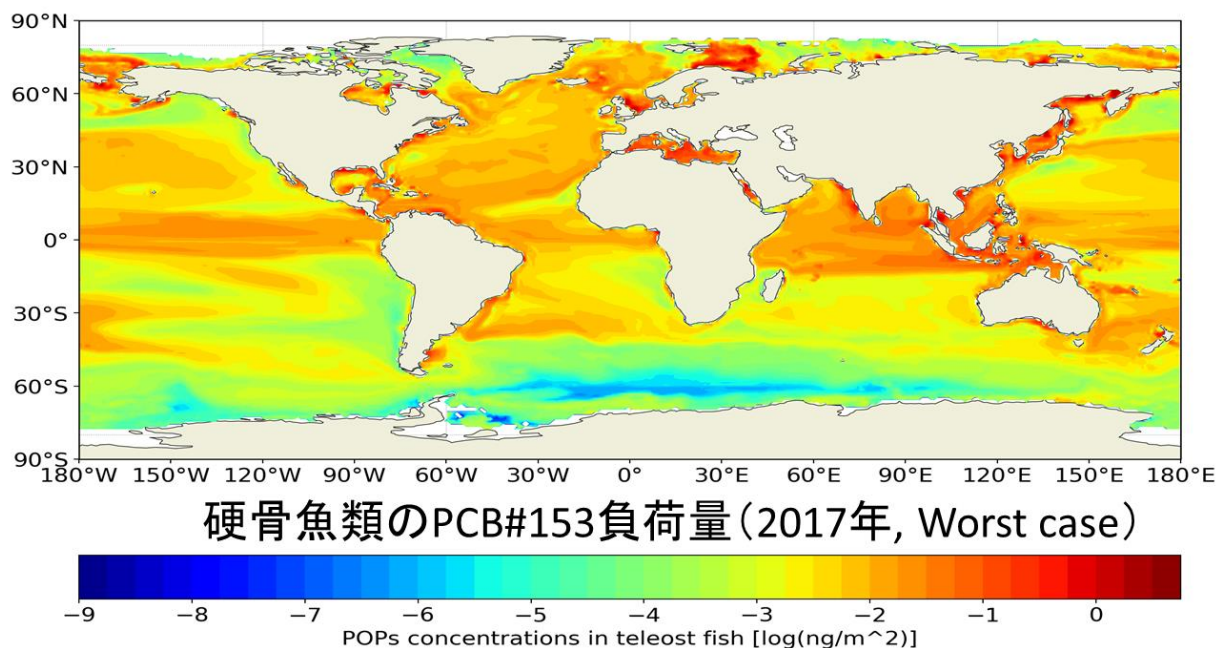
図(2)-4 ラテン格子法による不確実性解析のための数値実験デザイン

4. 結果及び考察

4.1 全球多媒体モデルFATEの改良とPCBs動態予測

最新版PCBs排出量インベントリデータ¹⁾を用いてFATEによるPCBs同族異性体22種 x 排出量3シナリオ(66ケース)を解析し、モデルの再検証を行った。図(2)-1はFATEによって予測された2017年の(平均栄養段階における)海産硬骨魚類のPCB#153負荷量である。概して南半球よりも北半球に負荷がかかっている。いわゆるPCBs汚染のホットスポットは、北半球の沿岸域、とくに地中海や北海、北極海などにみられるが、日本近海では日本海や東シナ海などにもみられ、その他アジア沿岸や外洋域の赤道付近や亜熱帯循環帯にも比較的負荷量の高い海域が確認できた。他の異性体も時空間分布の傾向は似ているものの、空間分布がHandoh and Kawai³⁾とは異なっている。これは、生物濃縮・食物網過程の計算方法の違いによるもので、本研究がより現実に近い推定を行っているためであると考えられる。また、本研究でFATEの入力データとして使用したPCBs排出量¹⁾がe-wasteからの排出効果を含むため、発展途上国付近の海域の負荷量が従来の推定よりも大きくなっている。これは、e-wasteの効果を含まないbaselineシナリオ¹⁾を採用したときの動態予測結果とは顕著な差があった。この傾向は図(2)-3のCHIN(東シナ海)やKURO

(黒潮流域)にもみられ、サブテーマ2-1の東アジア沿岸のPCB堆積フラックス等に関する文献調査や外洋性鯨類のPCBs濃度の2000年代以降の観測傾向と整合的であった。したがって、このような最新の知見を取り入れたPCBs動態予測は、今後の環境政策の基礎情報の一つとなる。なお、FATEによる大気のPCBs濃度および水平フラックスの予測結果については、サブテーマ3-1と共有し、日本列島上における経年変化の検証を行っている。



図(2)-5 硬骨魚類のPCB#153負荷量 (排出量シナリオにおけるWorst caseの解析結果)

4.2 仮想排出量シナリオ策定と国際条約の有効性を評価する方法

表(2)-1は農薬に関するFAOSTAT¹²⁾のデータの有無を確認したものである。大枠の区分(殺虫剤・殺菌剤など)では、貿易額・量のほうが消費量よりもデータとして使える期間が長い。一方、POPsとして単独で貿易額・量や消費量を把握できるものは、ディルドリンとペンタクロロフェノール(PCP)等に限定されることがわかった。これらのデータから直接仮想排出量を推定することは現実的ではなく、Breivik *et al.*¹⁾のように、間接的なデータから排出量シナリオを構築する方法を検討したが、代替データが不十分でシナリオの作成には至らなかった。

表(2)-1 FAOSTAT¹²⁾におけるPOPs関連のデータの存在(期間)。貿易(Trade)と使用量(Use)実績のデータを、Item毎に表示。

Item code	Item	Trade	Use
1309	Insecticides		1990-2018
1320	Herbicides		1990-2018
1331	Fungicides&Bactericides		1990-2018
1351	Disinfectants		1990-2018
1416	Insecticides	1976-2018	
1417	Fungicides	1976-2018	
1418	Herbicides	1976-2018	
1419	Disinfectants,etc	1976-2018	
1425	HCH (mixed isomers) / Lindane	2007-2018	
1426	Aldrin, Chlordane, Heptachlor	2007-2018	
1427	DDT, Hexachlorobenzene	2007-2018	
1428	Pentachlorophenol	2007-2018	
1429	Salts of Pentachlorophenol	2007-2018	
1433	Dieldrin	2007-2018	

これらのデータからストックホルム条約の有効性を評価する方法論として検討した結果を図(2)-6に

示す。ストックホルム条約署名後、農薬全般の消費量では、モザンビークを除くアフリカ諸国、東半球の赤道域の諸国、およびロシアなどの国家では、単調減少傾向がみられた。カナダ、オーストラリア、サウジアラビア、カザフスタン、南米諸国（ベネズエラとチリを除く）では、単調増加傾向が確認できた。一方、貿易収支額（輸出額-輸入額）で、POPsの輸出入（HCH/Lindane, Aldrin, Chlordane, Heptachlor, DDT, Haxachlorobenzene）を評価すると、一貫して単調減少傾向を確認できた。

このように、ストックホルム条約において、とくに付属書A（廃絶）に含まれるPOPsは¹³⁾、消費量データの有無とは関係なく、貿易額の変化から条約の有効性を検討することが可能となった。しかしながら、FAOSTATの分類では、ディルドリンなどの一部のPOPs以外は、複数のPOPsをまとめて社会経済統計として扱っており、本研究で得られた評価方法の精緻化のためには、各国の環境政策データを個別に入手するなどの対応が課題となる。

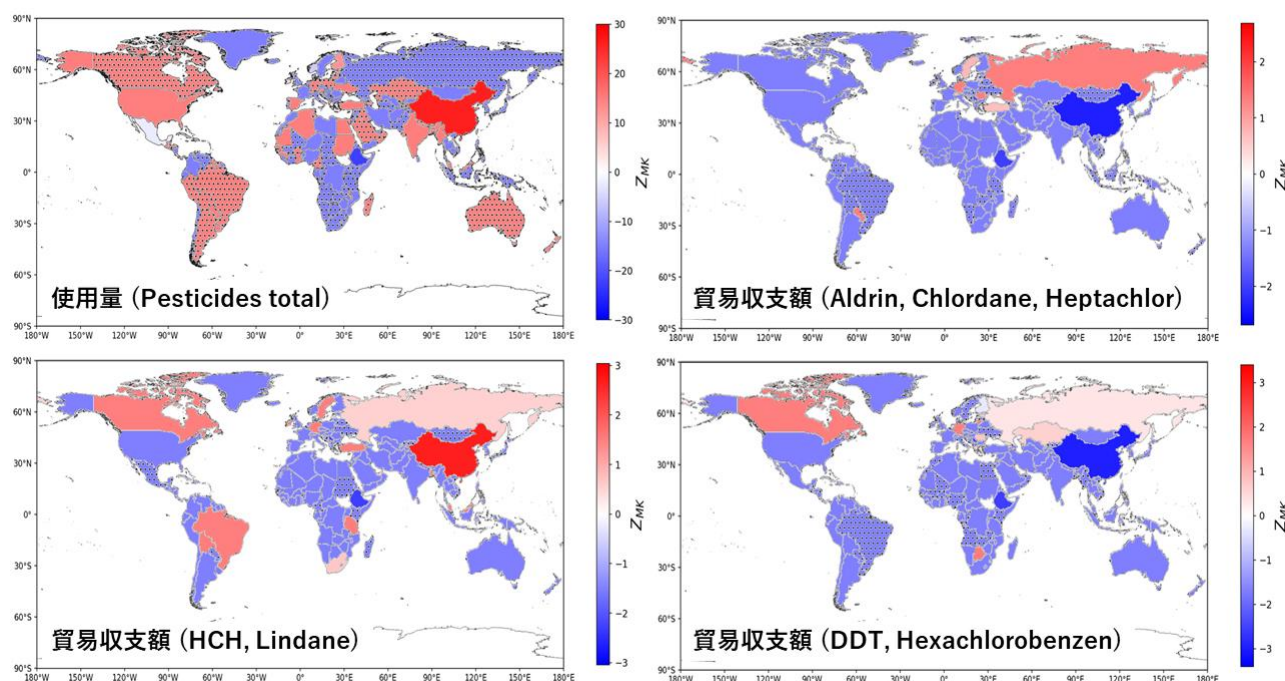


図 (2) -6 POPsに関するストックホルム条約の有効性の評価。農薬の使用量や貿易額が減少傾向（あるいは増加傾向）にある国を寒色（暖色）で表す。検定統計量は Z_{MK} で、ドット柄は有意な傾向がある国を示す ($p < 0.10$)。

4.3 ChemTHEATRE収録データ等で検証したFATEの暴露量予測

FATEのPCBs暴露量予測結果（排出量シナリオでWorst case）とPCBs同族異性体のモニタリングデータの比較結果を図 (2) -7に示す。海水中のPCBs濃度の予測結果 ($R^2 = 0.428$, $p < 0.05$) は、モニタリングデータを1桁程度下回っていた。この傾向は、高次消費者（鰭脚類およびハクジラ類のみを検討; $R^2 = 0.322$, $p < 0.05$) にも確認できた。また、バイズ不確実性解析の結果、FATEによる予測結果の不確実性は1~1.5桁ほどあり（図 (2) -7右）、この主な起源はTMFであることが示せた。

この不確実性を考慮すると、FATEによる高次消費者のPCBs濃度の予測はHandoh and Kawai³⁾の推定を支持すると言える。本研究は、Wagner *et al.*¹⁴⁾が検証した4種の同族異性体よりも6種多い10種の予測結果を検証できており、ChemTHEATREをさらに推進することでデータの蓄積が効率的になれば、FATEで予測できるPCBs同族異性体22種すべてに適応でき得る。なお、FATEが予測する栄養段階1.5のPOMとハクジラ類などの高次消費者をつなぐ海洋生態系構成種については、収集できたデータがLonghurstの区分（図 (2) -3）の北極海域（BPRL）と北東大西洋沿岸域（NECS）に偏ったことから、同族異性体毎のPCBsのTMFを定めることよりも、不確実性解析を活用することが実用的であるという結論に至った。

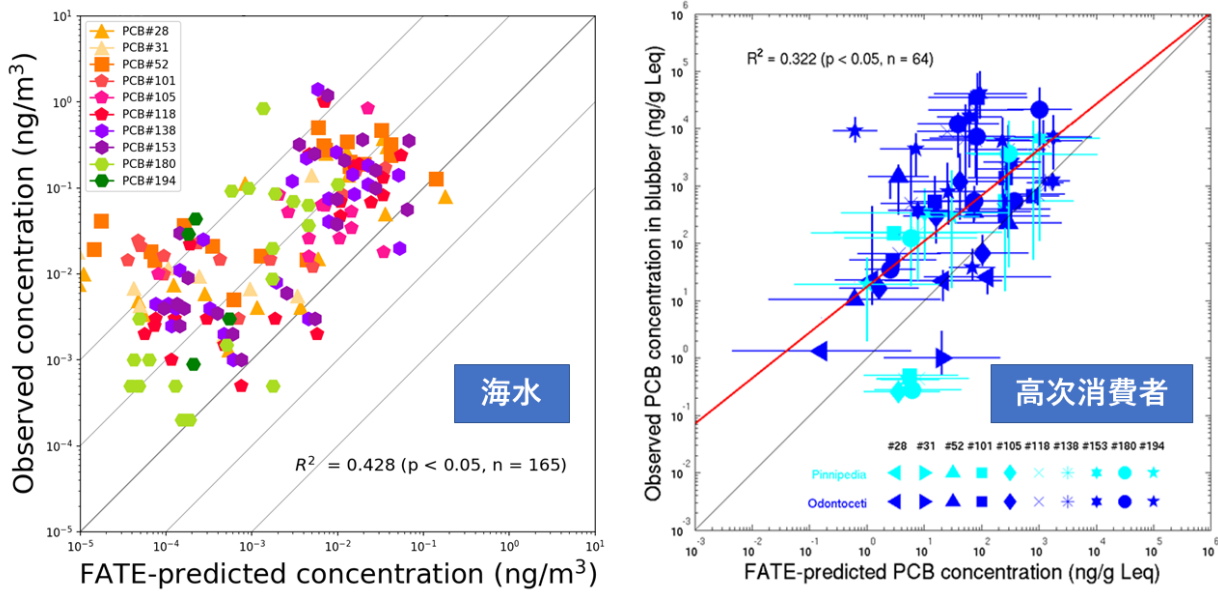


図 (2) -7 PCBs同族異性体のモニタリングデータ (縦軸) とFATEによる予測 (横軸) の比較結果。(左) 海水中の濃度¹⁴⁾と (右) 高次消費者 (鰭脚類とハクジラ類)。エラーバーは不確実性 (標準偏差) を示す。

図 (2) -8は海底におけるPCBsフラックスの予測結果である。FATEの予測結果は、マリアナ海溝付近におけるPCBsフラックス (魚類の死骸を起源とするものが99%でその他はPOM (FATEの変数としてはPOC) 起源) が1970~80年代を境に概ね減少傾向であることを示した。一方、POM起源のPCBsフラックスは2040年頃から減少傾向を示した。PCB#8は他の異性体よりも著しく低い値を示した。一方、モニタリングデータから推定したフラックスの規模は、FATEの予測の最大値と比較できる程度であった ($10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ ng/m}^2/\text{year}$) が、水深による系統的な差はなかった。PCBs同族異性体の中で、堆積フラックスが最も小さいのはPCB#8、最も大きいのはPCB#153であり、この差は2~3桁程度であった。この傾向は、モニタリングデータからの推定では確認できなかった。

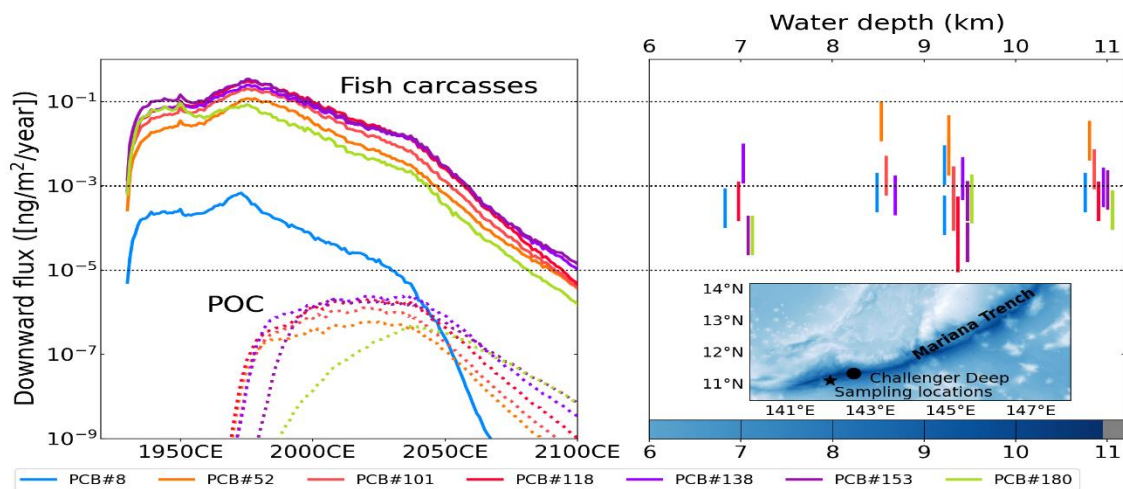


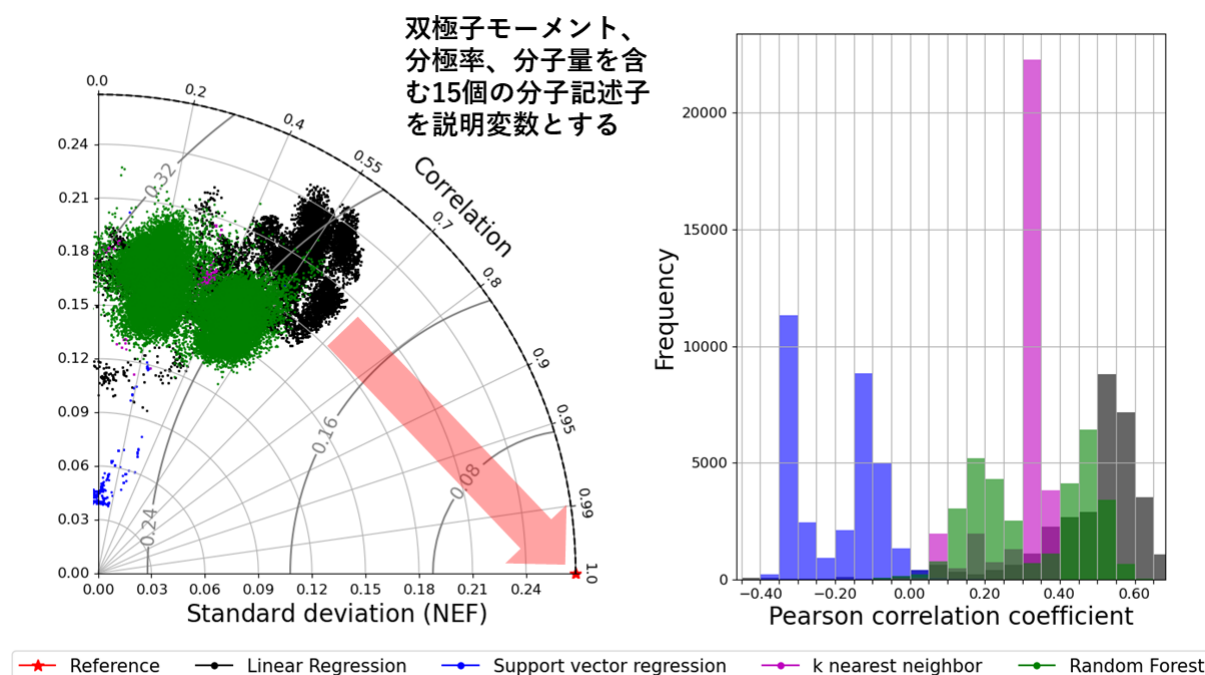
図 (2) -8 マリアナ海溝付近の海底におけるPCBsフラックス (堆積フラックス) の比較。(左) FATEによる予測 (排出量シナリオはWorst case) と (右) Dasgupta *et al.*⁸⁾のデータから推定した値 (最小値と最大値は堆積率 (速度) にも依存する)。

Dasgupta *et al.*⁸⁾のデータにおける堆積物中のPCBs濃度は年代区分をつけることができないことと、FATEのプロセス (図 (2) -2) では海産魚類の死骸に含まれるPCBsが直接海底に到達するという大きな

仮定があるため、堆積フラックスに至る各同族異性体の挙動について考察することは困難である。モニタリングデータは、PCBsが排出された1920年代から堆積物コアが採取された時点までの平均的なフラックスを示す一方、FATEの予測結果は過大評価傾向にあると言える。しかしながら、POM起源のPCBsフラックスが2040年代まで上昇傾向にあることは、（国際条約以前の）POPsの規制が深海に効果を与えるまでに70年程度の時間がかかることを示唆している。深海における堆積フラックスの比較検証を行った研究は、本研究が初であり、環境中におけるPCBsの収支を把握する上で大きな知見を得たと言える。なお、マリアナ海溝の端脚類がPCBsに暴露されている規模¹³⁾は、端脚類の栄養段階が既知であればFATEによる検証が可能となる。

4.4 QSPR-QSARモデリング

Kawai *et al.*²⁾およびSosnowska *et al.*¹⁶⁾によって確立された塩素・臭素系POPs1,436種に対応するQSPRで用いた分子記述子15種から、PCBsのNEFを推定する機械学習を検討した結果を図(2)-9に示す。左のTaylorダイアグラムは、87種のPCBs同族異性体のNEFの推定値¹¹⁾をReferenceとしたときに、15種の分子記述子から2つ以上を説明変数とする組み合わせ32,752通りのうち、どのような説明変数の組み合わせ（=モデル）が実測値に近いかを表している。4つの機械学習方法のうち、最も実測値に近いパフォーマンスを示したのは線形重回帰で、その分子記述子は双極子モーメント、分極率および分子量（この3つの分子記述子は、推定値に最も近い5つのモデルに共通していた）を含む計5つであった。サポートベクター回帰モデルは、推定値から最も遠いものとなった。ピアソンの積率相関係数のヒストグラムからもこれは明らかであった。



図(2)-9 4つの機械学習方法と15種の分子記述子から2つ以上を説明変数とする組み合わせ32,752通りによるNEF推定のパフォーマンスを要約する(左) Taylorダイアグラムと(右) ヒストグラム。

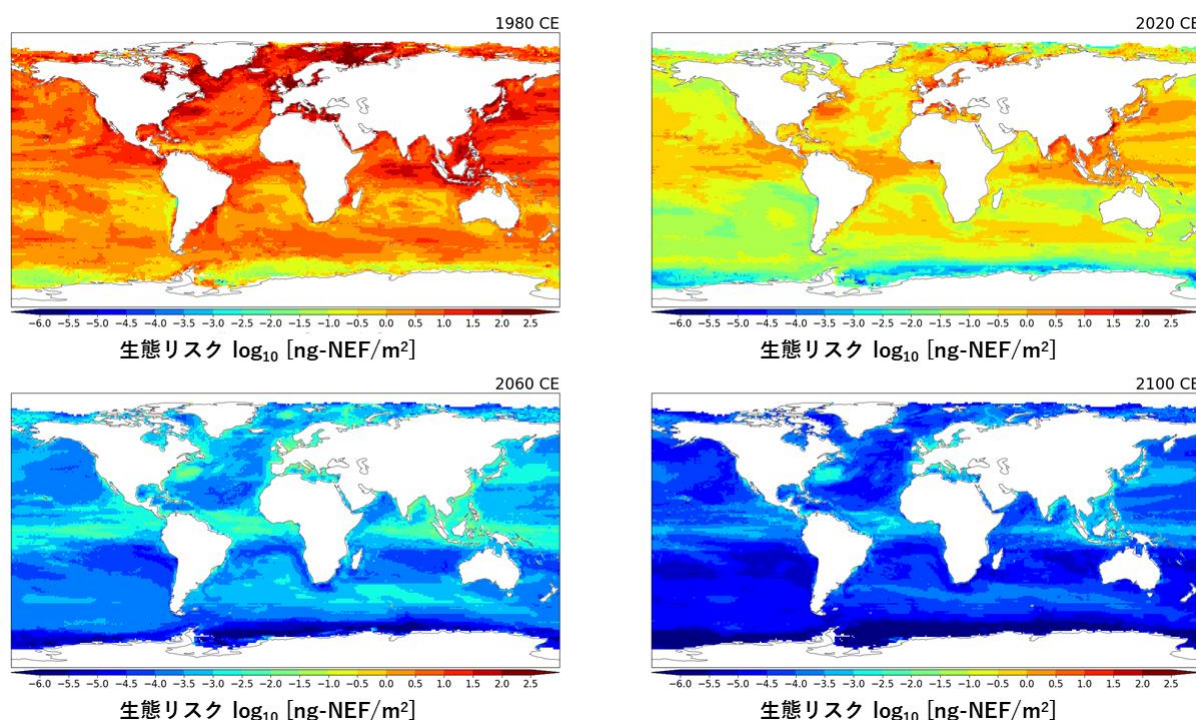
ここで得られた線形重回帰モデルは、ピアソンの積率相関係数とRMSEの点で、Pradeep *et al.*¹¹⁾による1D分子記述子（塩素置換の数など）のみの線形重回帰モデルを一貫して卓越するものとなっている。この方法により、Kawai *et al.*²⁾で適応されたQSPRのスキームを、NEFをターゲットとしたQSARに拡張することができた。なお、同様の解析を \log_{10} TEF（ダイオキシン様PCBs29種のみ）にも適応したところ、相関係数が0.9を超える線形重回帰モデルを得た。このときの有力な分子記述子は、水素結合塩基度と気体-ヘキサデカンの分配係数であった。原理的には、本研究で確立した線形重回帰モデルを、塩素・臭素系POPs1,436種のNEFとTEF推定に応用することが可能である。

4.5 生態リスクマップ

4.2のFATEによる暴露量予測と4.3で確立したNEFの推定方法から、生態リスクの時空間分布を算出した(図(2)-10)。PCBsによる生態リスクは、1980~2100年を通じて、沿岸域、赤道域および北半球の極域で相対的に大きな値を示した。

図(2)-8における深海でのPCBsフラックスの時系列データやHandoh and Kawai³⁾からも推察できる通り、PCBsの暴露量は1970年代にピークを迎え、その後は減少傾向となる。図(2)-10の空間分布は、PCBsの長距離輸送特性だけでなく、硬骨魚類のバイオマスの分布を反映していると考えられる。暴露量予測の結果を負荷量から濃度に換算すると、Handoh and Kawai³⁾の予測に近い空間分布になる。しかしながら、本研究でFATEの入力データとしたUKESM1-0-LLのシミュレーション結果は、沿岸域のPOMが低い値を示しており、衛星観測データを使用したHandoh and Kawai³⁾とはバイオマスの観点で大きく異なる。本研究でFATEの入力データとして使用したPCBs排出量¹⁾がe-wasteの効果を含まため、発展途上国付近の海域の負荷量が従来の推定よりも大きくなっている。

暴露量分布と生態リスクの時空間分布が似るのは、同族異性体間のNEFの分散が小さいためである(TEFのそれよりも2桁程度小さい)。Desforges *et al.*¹⁷⁾やHall *et al.*¹⁸⁾のように、生態リスクではなく、暴露量の総和(疑似リスク)のみでリスク評価をしてきた研究は多くある¹⁹⁾。Huang *et al.*²⁰⁾が報告しているように、水産物の貿易からも人体へのPCBs暴露量を推定する方法も確立されつつある。しかしながら、全球多媒体モデルによる暴露量予測とQSARモデリングを組み合わせて生態リスク評価手法を提示したのは、本研究が初である。このような最新の知見を取り入れたリスク評価および生態リスクマップが、今後の環境政策の基礎情報の一つとなることを期待する。



図(2)-10 作成した海産硬骨魚類(水深200m以浅)の生態リスクマップの一例(1980~2100年までの40年毎のスナップショット)。PCBs同族異性体11種の総和(ng-NEF/m²)。

4.6 今後の課題

本研究では、ChemTHEATREを軸にオープンサイエンスを推進し、全球多媒体モデルの検証・改良に必要なモニタリングデータを継続的に収集し、POPsの環境負荷予測と生態リスク評価を行った。全球多媒体モデルによる深海におけるPCBsフラックスの推定、NEFに対するQSARモデリングから生態リスクマップの作成は、前人未踏の領域である。しかしながら、FAOSTATの社会経済統計データから他のPOPs

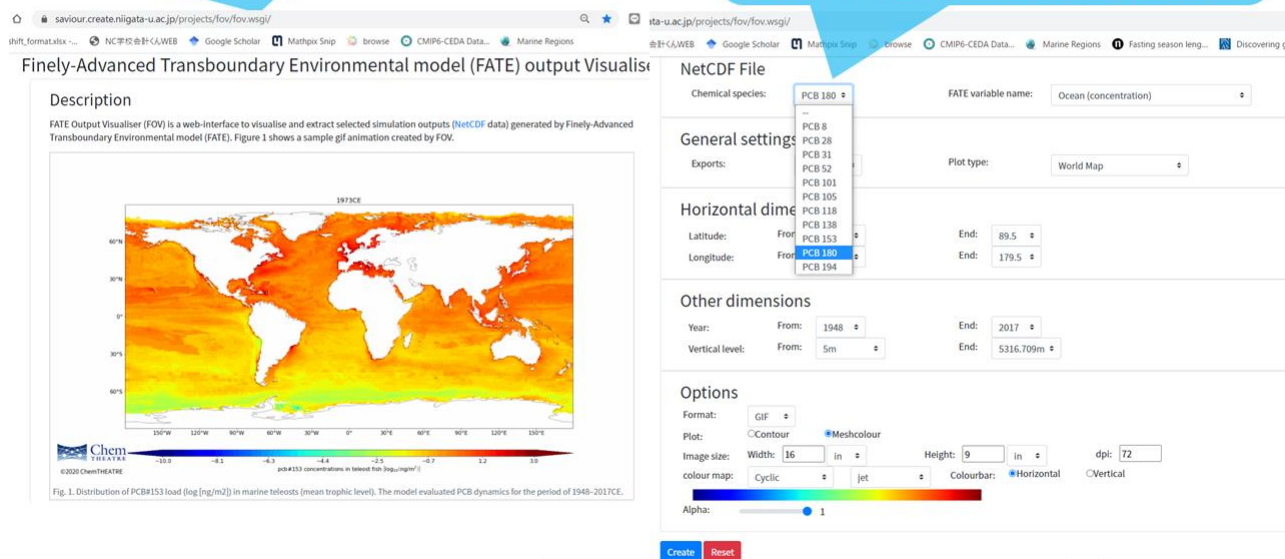
の仮想排出量を策定しきれなかったことは、今後、ストックホルム条約で規制され続ける他のPOPsのモデリングを行う上で積み残された課題となる（副産物として、国際条約の有効性の評価手法を開発できた）。とくに、未だに定量化されていない化学汚染のPlanetary Boundaries²¹⁻²³については、概念検討²⁴に並行して生態リスク評価の統合推進²⁵が期待される。

また、FATEによる暴露量予測および生態リスク推定の不確実性を縮減する努力、すなわちそれを可能とするChemTHEATREでのモニタリングデータ収集の継続も重要となる。雪氷圏のデータはChemTHEATRE内外でも皆無である。雪氷圏ワークショップを通じて、雪氷圏の研究者との継続的な協力体制を構築した。ストックホルム条約や水俣条約に明記されているモニタリングやモデリングの努力は、国連持続可能な開発目標（SDGs）で169のターゲットに記載されている化学汚染に関する4つの項目（3.9、6.3、12.4、14.1）にも大きく関与する。

ChemTHEATREの拡張機能として開発したFOVは、本研究の成果公開を含むサイエンスコミュニケーションを促進する可視化ツールとしてインターネット上に実装したものである（図（2）-11）。ChemTHEATREをサイエンスコミュニケーションのコンテンツとして、化学汚染に関するサイエンスコミュニケーションイベントをYouTubeおよびZoomで2020年5月23日に開催したところ、事前登録者数135名、当日は2,000回を超える視聴回数を得た（2021年5月20日現在で3,471回）。そのイベントのフィードバックとして、POPsに限らず、プラスチック以外の環境汚染問題は、一般市民には伝わり難い内容であることは、そこに参画した研究者全員で共有できた。政策提言に向けた最先端研究の成果を提示するだけでなく、データを可視化する工夫をしてオープンサイエンスやサイエンスコミュニケーションを推進することは、結果的にSDGsの達成につながっていくのではないだろうか。

ChemTHEATREからリダイレクトされるFOVのURL

ユーザは、PCBs同族異性体の種類、FATEの変数（各媒体の濃度、負荷量、フラックス）、出力形式（イメージ、アニメーション、NetCDFデータ）、緯度・経度・期間、作図時の詳細設定を選択することで、暴露量予測結果を得る。



図（2）-11 開発したFATE Output Visualiser (FOV)のユーザインターフェイス。PCBs同族異性体11種の暴露量（FATEの各構成要素の濃度と負荷量）の可視化とデータの切り抜き機能を実装している。

5. 研究目標の達成状況

本研究の研究目標は達成できたと考えている。全球多媒体モデルにFATEの改良を達成し、深海のPCBsフラックスの推定や生物蓄積過程を含む地球規模のPCBs暴露量予測が可能となった。PCBs以外のPOPsの仮想排出量シナリオの策定は、FAOSTATを利用しても代替えデータが入手困難であることから断念したが、副産物としてPOPsに関する国際条約の有効性の評価手法を開発することができた。雪氷圏ワー

クシヨップも開催し、POPsの雪氷圏プロセスに関する新たな知見と継続的な協力体制も得た。ChemTHEATREを活用してサブテーマ1の成果含むPOPsのモニタリングデータを収集し、FATEのPCBs動態予測の検証を海水、高次消費者、堆積フラックスについて行うことができた。Longhurst Provincesの区分毎に収集したPCBsのモニタリングデータは、対象生物種の栄養段階のデータと同様にデータベース化を進めた。さらにQSPR-QSARモデリングを行い、NEFに関する独自のモデルを構築し、塩素系・臭素系POPs1,436種のNEFを推定するスキームを開発した。以上により、研究目標のi)とii)は100%達成したと言える。

全球多媒体モデルFATEによるPCBsの暴露量予測とQSPR-QSARモデリングを組み合わせることで、世界初の全球生態リスクマップを作成することができた。これは、本研究で作成した海産硬骨魚類だけでなく、任意の栄養段階における生物種にも応用可能であり、なんらかの仮想排出量シナリオを設定することで多種多様なPOPsに対する高次消費者の生態リスク評価を統合することにつながる。以上により、新規物質の化学導入（化学汚染）のPlanetary Boundariesの定量化が可能な汎用的生態リスクマップの提案がなされ、政策提言に向けた基礎資料として活用が可能となった。したがって、研究目標iii)も十分に達成したと判断できる。

6. 引用文献

- 1) Breivik, K., Armitage, J.M., Wania, F., Sweetman, A.J., & Jones, K.C. (2016). Tracking the global distribution of persistent organic pollutants accounting for e-waste exports to developing regions. *Environmental Science & Technology*, 50, 798-805.
- 2) Kawai, T., Jagiello, K., Sosnowska, A., Odziomek, K., Gajewicz, A., Handoh, I.C., Puzyn, T., & Suzuki, N. (2014). A new metric for long-range transport potential of chemicals. *Environmental Science & Technology*, 48, 3245-3252.
- 3) Handoh, I.C., & Kawai, T. (2014). Modelling exposure of oceanic higher trophic-level consumers to polychlorinated biphenyls: Pollution ‘hotspots’ in relation to mass mortality events of marine mammals. *Marine Pollution Bulletin*, 85, 824-830.
- 4) O'Neill, B.C., Tebaldi, C., Vuuren, D.P.V., Eyring, V., Friedlingstein, P., Hurtt, G., ... & Sanderson, B.M. (2016). The scenario model intercomparison project (ScenarioMIP) for CMIP6. *Geoscientific Model Development*, 9, 3461-3482.
- 5) Hamed, K.H. (2008). Trend detection in hydrologic data: the Mann–Kendall trend test under the scaling hypothesis. *Journal of Hydrology*, 349, 350-363.
- 6) Handoh, I.C., Matthews, A.J., Bigg, G.R., & Stevens, D.P. (2006). Interannual variability of the tropical Atlantic independent of and associated with ENSO: Part I. The North Tropical Atlantic. *International Journal of Climatology*, 26, 1937-1956.
- 7) Reygondeau, G., Longhurst, A., Martinez, E., Beaugrand, G., Antoine, D., & Maury, O. (2013). Dynamic biogeochemical provinces in the global ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 27, 1046-1058.
- 8) Dasgupta, S., Peng, X., Chen, S., Li, J., Du, M., Zhou, Y.H., ... & Ta, K. (2018). Toxic anthropogenic pollutants reach the deepest ocean on Earth. *Geochemical Perspectives Letters*, 7, 22-26.
- 9) Grannas, A.M., Bogdal, C., Hageman, K.J., Halsall, C., Harner, T., Hung, H., ... & Wania, F. (2013). The role of the global cryosphere in the fate of organic contaminants. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 3271-3305.
- 10) Gokul, J.K., Hodson, A.J., Saetnan, E.R., Irvine-Fynn, T.D., Westall, P.J., Detheridge, A.P., ... & Edwards, A. (2016). Taxon interactions control the distributions of cryoconite bacteria colonizing a High Arctic ice cap. *Molecular Ecology*, 25, 3752-3767.
- 11) Pradeep, P., Carlson, L.M., Judson, R., Lehmann, G.M., & Patlewicz, G. (2019). Integrating data gap filling techniques: A case study predicting TEFs for neurotoxicity TEQs to facilitate the hazard assessment of polychlorinated biphenyls. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 101, 12-23.

- 12) FAO (2018). *FAOSTAT Statistical databases*. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- 13) Fång, J., Nyberg, E., Winnberg, U., Bignert, A., & Bergman, Å. (2015). Spatial and temporal trends of the Stockholm Convention POPs in mothers' milk—a global review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 8989-9041.
- 14) Wagner, C. C., Amos, H.M., Thackray, C.P., Zhang, Y., Lundgren, E.W., Forget, G., ... & Sunderland, E.M. (2019). A global 3-D ocean model for PCBs: Benchmark compounds for understanding the impacts of global change on neutral persistent organic pollutants. *Global Biogeochemical Cycles*, 33, 469-481.
- 15) Jamieson, A.J., Malkocs, T., Piertney, S.B., Fujii, T., & Zhang, Z. (2017). Bioaccumulation of persistent organic pollutants in the deepest ocean fauna. *Nature Ecology & Evolution*, 1, 0051.
- 16) Sosnowska, A., Barycki, M., Jagiello, K., Haranczyk, M., Gajewicz, A., Kawai, T., ... & Puzyn, T. (2014). Predicting enthalpy of vaporization for Persistent Organic Pollutants with Quantitative Structure–Property Relationship (QSPR) incorporating the influence of temperature on volatility. *Atmospheric Environment*, 87, 10-18.
- 17) Desforges, J.P., Hall, A., McConnell, B., Rosing-Asvid, A., Barber, J.L., Brownlow, A., ... & Dietz, R. (2018). Predicting global killer whale population collapse from PCB pollution. *Science*, 361, 1373-1376.
- 18) Hall, A.J., McConnell, B.J., Schwacke, L.H., Ylitalo, G.M., Williams, R., & Rowles, T.K. (2018). Predicting the effects of polychlorinated biphenyls on cetacean populations through impacts on immunity and calf survival. *Environmental Pollution*, 233, 407-418.
- 19) Undeman, E., Brown, T.N., McLachlan, M.S., & Wania, F. (2018). Who in the world is most exposed to polychlorinated biphenyls? Using models to identify highly exposed populations. *Environmental Research Letters*, 13, 064036.
- 20) Huang T., Ling, Z., Ma, J., Macdonald, R. W., Gao, H., *et al.* (2020) Human exposure to polychlorinated biphenyls embodied in global fish trade. *Nature Food*, 1, 292–300.
- 21) Rockström, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, Å., Chapin, F. S., Lambin, E. F., ... & Foley, J. A. (2009). A safe operating space for humanity. *Nature*, 461, 472-475.
- 22) Steffen, W., Richardson, K., Rockström, J., Cornell, S. E., Fetzer, I., Bennett, E. M., ... & Sörlin, S. (2015). Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, 347, 1259855.
- 23) Downing, A.S., Bhowmik, A., Collste, D., Cornell, S.E., Donges, J., Fetzer, I., ... & Mooij, W.M. (2019). Matching scope, purpose and uses of planetary boundaries science. *Environmental Research Letters*, 14, 073005.
- 24) Diamond, M.L., de Wit, C.A., Molander, S., Scheringer, M., Backhaus, T., Lohmann, R., ... & Zetzsch, C. (2015). Exploring the planetary boundary for chemical pollution. *Environment International*, 78, 8-15.
- 25) Baum, S.D., & Handoh, I.C. (2014). Integrating the planetary boundaries and global catastrophic risk paradigms. *Ecological Economics*, 107, 13-21.

II-3 環境中に存在するPCB・POPs関連物質の一斉／網羅分析と時空間分布の解明

佐賀大学農学部 上野大介

[要旨]

環境中や生体内には、個別物質を対象とした従来のモニタリングでは見落とされる可能性のある多様なPOPs関連物質が残留・蓄積している可能性がある。本サブテーマでは、近年開発された分析化学的手法である一斉／網羅分析手法の活用し、多様なPOPs関連物質を検索・同定するとともに、それら物質の時空間分布や生物蓄積の特徴について解明することを目的とした。研究手法としては、おもに「自動同定・定量データベースシステム（AIQSターゲットスクリーニング法）」に基づく一斉／網羅分析手法をPOPs関連物質の測定に活用した。別府湾、琵琶湖、大阪湾の底質コア試料を一斉／網羅分析に供試した結果、過去から近年にかけて上昇傾向を示す物質として、PAHs、ステロール類、工業系物質、パーソナルケア医薬品（PPCPs）が抽出された。それら物質を対象としてPBT特性（環境残留性：Persistence、生物濃縮性：Bioaccumulation、毒性：Toxicity）を検証したところ、Anthracene、Chrysene、Fluoranthene、Tris (isopropylphenyl) phosphate (TIPPP) がPBT特性を持つ物質であった。とくに有機リン系難燃剤であるTIPPPsは調査例が少なく、優先的な調査が要される「要検討物質」であることが結論付けられた。

1. 研究開発目的

環境中や生体内には、個別物質を対象とした従来のモニタリングでは見落とされる可能性のある多様なPOPs関連物質が残留・蓄積している可能性がある。サブテーマ3では、近年開発された分析化学的手法である一斉／網羅分析手法の活用し、多様なPOPs関連物質を検索・同定するとともに、それら物質の時空間分布や生物蓄積の特徴について解明する。研究手法としては、第一に「自動同定・定量データベースシステム（AIQSターゲットスクリーニング法）」に基づく一斉／網羅分析手法をPOPs関連物質の測定に活用する。AIQSターゲットスクリーニング法とは、ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）および液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析装置（LC-TOFMS）に登録された化合物データベース（マススペクトル、クロマトグラム保持時間、検量線）を活用して定性定量する一斉／網羅分析法の一つであり、すでにPCBおよびPOPs濃度を含む約2,000種の人為起源化学物質の情報が登録され、定性定量が可能な状態となっている。本サブテーマでは、対象となるPOPs関連物質（未登録のBFRsやPFRsなど）のデータベース登録数を増やし、検出物質の範囲を広げる。一方で、AIQSターゲットスクリーニング法の限界として、データベースに登録されていない物質に関しては、クロマトグラム上にピークがあっても検出ができない。そのような物質をより網羅的に検出することを目的として、第2の技術として「GC-MSマスキング・プロファイリング解析法」の適応を検討する。本手法はこれまでもメタボローム解析等で利用されてきた技術であり、より幅広いPOPs関連物質の検出を目指す。また、サブテーマ3で利用する環境・生物試料は、サブテーマ1との共有を図る。すなわち、愛媛大学の生物環境試料バンク（es-BANK）に長期保管されている野生動物の臓器・組織試料および日本沿岸・近海で採取した海洋堆積物の柱状試料を活用する。これら試料の一斉／網羅分析に基づいて、過去の汚染状況を復元し、検出された物質レベルの時系列トレンドを評価することで、近年において上昇傾向が認められる物質や、生物濃縮傾向がみられる物質を検索する。これら取り組みにより、本サブテーマでは、従来のモニタリングやリスク評価では見落とされてきたPOPs関連物質の検出に組み込み、他のサブテーマの研究成果とあわせ、今後優先的に評価・対策を進めるべき「要検討物質」のリストアップと基礎データの提供を目指す。

2. 研究目標

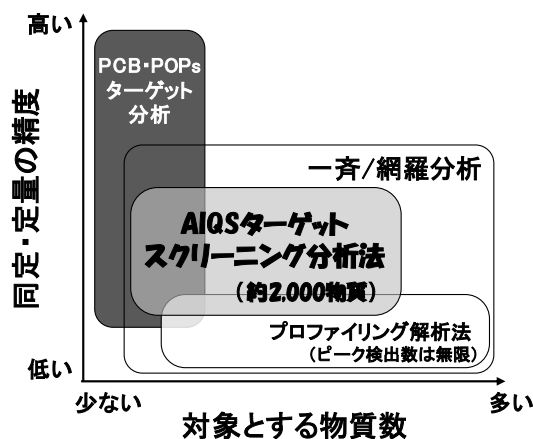
サブテーマ1でPCB等を測定した堆積物柱状試料を対象に、新規に構築した一斉／網羅分析法を用いて、環境化学物質約1500種のスクリーニングを行う。検出された物質群についてその時系列変化を解析し、

経時的な濃度上昇を示すような「要検討物質」を特定する。以上の結果を総括し、化審法やPOPs条約等において今後優先的に評価・対策すべき候補物質の選定に資する基礎情報を提示する。

3. 研究開発内容

3.1 自動同定・定量データベースシステムのデータ拡充

自動同定・定量データベースシステム（AIQSターゲットスクリーニング分析法）は、GC-MSおよびLC-TOFMSにデータベース自動定量ソフトを組み合わせ、一斉/網羅分析法の一つである（図(3)-1）。本システムには、すでにPCBsおよびPOPsを含む約2,000種の人為起源化学物質の情報（マススペクトル、クロマトグラム保持時間、検量線）がデータベースに登録されているが、本研究では未登録のPOPs関連物質、とくにPFRs関連物質を新たにデータベースに登録した（表(3)-1）。AIQSターゲットスクリーニング法による一斉/網羅分析の運用については既報に従いつつ¹⁻²⁾、本分析法を開発者である門上希和夫・特命教授（北九州市立大学）に研究協力者として技術的支援を得た。本研究に用いたGC-MS（島津製作所製、TQ8040）はSCAN・SIM・SRMモードで、LC-TOF-MS（SCIEX社製 X500R）はSwathモードで測定し、それぞれで得られたデータをもとに、AIQSターゲットスクリーニング分析法により同定・定量を行った。



図(3)-1 一斉/網羅分析法の概念図。本課題で主要な分析技術となる「AIQSターゲットスクリーニング分析法」はPCBsおよびPOPsを含む約2,000種の化学物質を対象に同定・定量が可能である。

表(3)-1 一斉/網羅分析に用いた機器条件設定

GC-MS

GC-MS: Shimadzu GCMS-TQ8040

Column: J&W DB-5 ms (5% phenyl-95% methylsilicone), 30 m X 0.25 mm i.d., 0.25 mm film

Temperature :

Column: temperature programmed: 2 min at 40° C, 8° C/min to 310° C, 2 min at 310° C

Injector: 250° C

Transfer line: 300° C

Ion source: 200° C

Injection method: splitless, 1 min for purge-off time

Carrier gas: He

Linear velocity: 40 cm/s, constant flow mode

Ionization method: EI

Tuning method: target tuning for US EPA method 625

Measurement method: SIM/Scan mode; selected reaction monitoring [SRM] mode

Scan range: 45 amu to 600 amu

Scan rate: 0.3 s/scan

LC-TOF-MS

instrument	Sciex X500R QTOF system
column	GL Science ODS-4 HP (150 mm, 2.1 mm, 3 μ m)
column temp.	40 $^{\circ}$ C
flow rate 0.3 mL min ⁻¹	0.3 mL min ⁻¹
mobile phase	(A) 5 mM CH ₃ COONH ₄ in H ₂ O (B) 5 mM CH ₃ COONH ₄ in CH ₃ OH
gradient profile	time, min 0 30-40 40.01-50 B, % 5 95 5
injection volume	2 μ L
ion source	TurbolonSpray
ionization	ESI-positive
measurement mode	Swath
TOF-MS (scan range)	50-1000 Da, 0.1 s
TOF-MS/MS	50-1000 Da, 22 ranges, 0.07 s each
collision energy ramp	20-50 V
mass resolution	30 000
total cycle time	1.768 s

3.2 環境試料の前処理法の検討

環境試料（底質コアや生物）の一斉/網羅分析の際には、なるべく幅広い物質を対象しつつも、良好なマスキング法を得ることが必要となる。そのため底質コアと生物試料を対象として抽出およびクリーンアップ法の最適化を検討した。一斉/網羅分析の抽出・クリーンアップについては既報に従い³⁻⁵⁾、宮脇崇・主任研究員（福岡県保健環境研究所）に研究協力者として支援を得つつ改良を加えた。またAIQSターゲットスクリーニング法の分析確度および精度を確認するため、認証標準試料（Organics in Marine Sediment: SRM1941b, NIST）を分析に供試した。本試料を3連で分析し、認証値と比較することでその分析確度および精度を確認した。

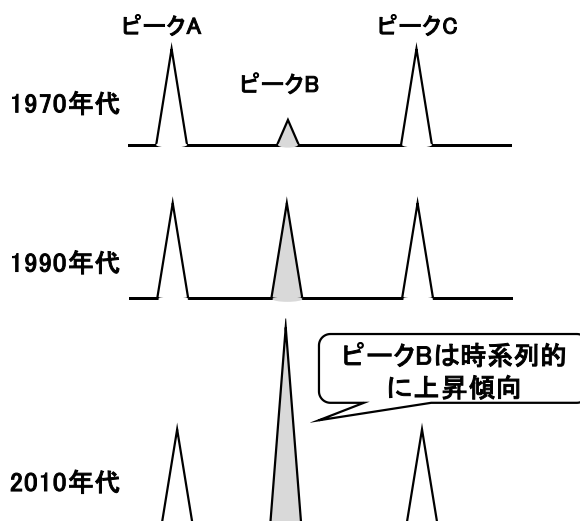
3.3 一斉/網羅分析法による環境試料の化学分析

一斉/網羅分析法（AIQSターゲットスクリーニング法およびマスキング法・プロファイリング解析法）をもちいて、生物試料および底質コア試料の化学分析を行った（試料はサブテーマ1と共有）。生物試料は、瀬戸内海で採取した魚類および鯨類を対象とした。底質コア試料は別府湾および大阪湾から採取したものを対象とした。各年代の堆積層（1cm厚）から当量の試料を採取し、5~8つの年代層となるように各試料をまとめ、均一化後、化学分析に供試した。

3.4 GC-MSマスキロマトグラム・プロファイリング解析法の検討

本研究で主要な分析技術となるAIQSターゲットスクリーニング法の限界は、データベースに「登録されていない物質」は、たとえクロマトグラム上にピークがあっても検出することができないということである。そのような物質をより網羅的に検出する手法として、「GC-MSマスキロマトグラム・プロファイリング解析法」の適応を検討した（図(3)-2）。

本手法はマスキロマトグラムを比較することによって特異的ピークを発見する手法であり、これまでもメタボローム解析等で利用されてきた技術である。本手法を環境分析に応用し、底泥コア試料を対象として環境中濃度が時系列的に上昇している物質の検索の手法を検討する。解析ソフトウェアとしてGC-Analyzer（MsMetrix社）を用いた。



図(3)-2 「GC-MSマスキロマトグラム・プロファイリング解析法」の概念図。マスキロマトグラムを時系列的に比較することで、環境中濃度が上昇傾向にある物質を検索する。

4. 結果及び考察

4.1 自動同定・定量データベースシステムのデータ拡充

自動同定・定量データベースシステム「AIQSターゲットスクリーニング法」にはPCBsおよびPOPsを含む約2,000種の人為起源化学物質の情報（マススペクトル、クロマトグラム保持時間、検量線）が既存データベースに登録されている。本研究ではデータベースの拡充に向け、サブテーマ1やプロジェクト内の他の関連研究者と連携をとり、データベースに優先的に登録すべき化学物質の物理化学的特性や利用実態について検討した。その結果、今後BFRsの代替物質として利用量の増加が推定され、かつ新規POPsとなる可能性の高い含ハロゲン化合物が含まれる物質群として、有機リン系難燃可塑剤（PFRs）を選択し、新たにデータベースに追加した（表(3)-2）。

表(3)-2 新規登録した有機リン系難燃剤（PFRs）の一覧

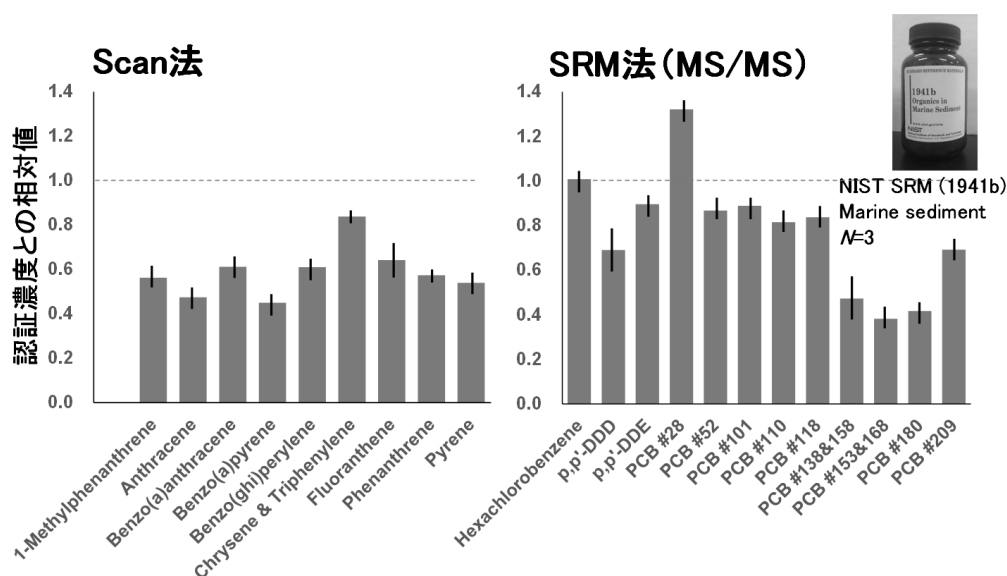
工業製品・標準物質名	略称
リン酸トリフェニル	TPHP
リン酸メチルフェニルジフェニル	MPDPP
リン酸トリス（2,6-ジメチルフェニル）	2,6-TDMPP
リン酸トリス（3,5-ジメチルフェニル）	3,5-TDMPP
リン酸トリス（2-イソプロピルフェニル）	2-TIPPP
リン酸トリス（3-イソプロピルフェニル）	3-TIPPP
リン酸トリス（4-イソプロピルフェニル）	4-TIPPP
リン酸トリス（n-ブチル）	TNBP
リン酸トリス（イソブチル）	TIBP
リン酸トリス（n-オクチル）	TNOP
リン酸トリス（2-クロロエチル）	TCEP
リン酸トリス（2-クロロイソプロピル）	TCIPP
リン酸トリス（2,3-ジブロモプロピル）	TDBPP
Antiblaze V6	BCMP-BCEP
ビスフェノールA ビス（ジフェニルホスフェート）	BDP
レゾルシノール ビス（ジフェニルホスフェート）	RDP
テトラキス（2-クロロエチル）ジクロロイソペンチルジホスフェート	V6

リン酸トリス (トリブロモネオペンチル)	TTBNPP
CR-733S	混合製剤
CR-741	混合製剤
PX-200	混合製剤
CR-504L (ポリオキシアルキレンビス (ジクロロアルキル) ホスフェート)	混合製剤
リン酸トリス (2-クロロエチル) -d12	TCEP-d12
リン酸トリス (2-エチルヘキシル) -d51	TEHP-d51
リン酸トリフェニル-d15	TPHP-d15
リン酸トリス (p-メチルフェニル) -d21	p-TMPP-d21
リン酸トリス (3,5-ジメチルフェニル) -d9	3,5-TDMPP-d9
リン酸トリエチル-d15	TEP-d15
リン酸トリブチル-d27	TNBP-d27
リン酸トリス (1,3-ジクロロ-2-プロピル) -d15	TDCIPP-d15

4.2 環境試料の前処理法の検討

一斉/網羅分析法に適した試料前処理法を確立するため、各種抽出法や精製法を検討した。その結果、GC-MS向けの試料前処理として、試料をアセトン/ジクロロメタンで超音波抽出し、内部標準を添加し、NaCl水溶液で液液分配した後に最終溶液とする処理フローを確立した。LC-MS向けの試料前処理は、試料をアセトン/水で超音波抽出し、内部標準を添加し、NaClで塩析した後に最終溶液とする処理フローを確立した。

本前処理法が底質試料に適応可能であることを検証するため、認証標準試料を用いたバリデーションを実施した。バリデーションには底質分析の認証標準試料として一般的であるOrganics in Marine Sediment: SRM1941b (NIST, USA) を用いた。GC-MS分析の結果、Scan法では、認証値が得られている物質のうち比較的濃度の高いPAHsは検出されたが、濃度の低いPCBsやPOPs系農薬は検出されなかった (図(3)-3)。検出された物質の濃度を対象として認証値と比較すると0.3~2.4 (平均0.9) の範囲であり、3連分析の結果のばらつき (CV%) は1~29% (平均11%) の範囲であった。また、SRM法では、データベースに登録されているPCBsおよびPOPs系農薬はほぼすべて検出され、底泥試料の主要なPCBsであるPCB-52、110、118の濃度は認証値と比較して0.4~1.3 (平均0.8) の範囲にあった。またSRM法のCV% は5~17% (平均8%) であった。SIMの結果については、Scan法とSRM法の間隔的な結果であった。SRM法、Scan法ともに認証値の±50%の測定精度が確認され、その精度も約10%と良好な再現性が得られた。



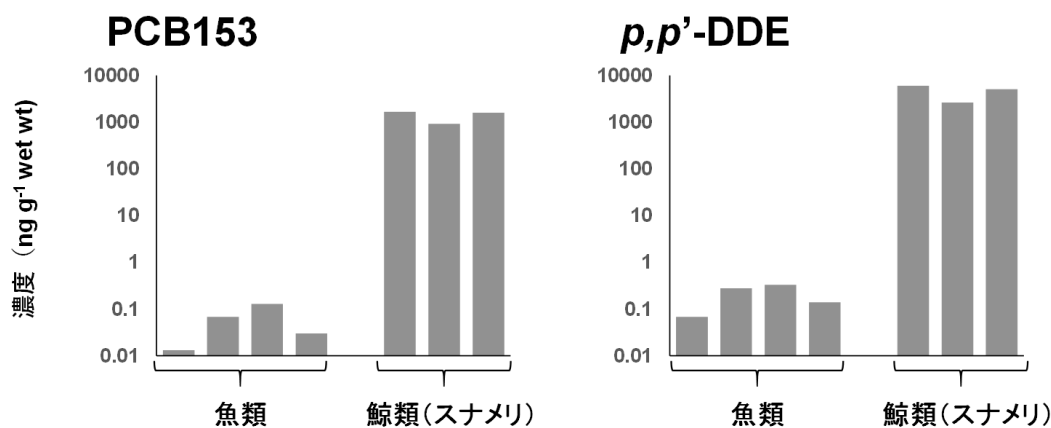
図(3)-3 一斉/網羅分析法 (GC) による認証標準試料の分析結果。

以上の結果から、これら3つの手法の利点と課題について以下のようにまとめられる。すなわち、Scan法は、ほぼ無限に登録物質数を増やすことができ、また後から新規物質を検索するレトロスペクティブ法も可能であるという有利な面をもつ反面、検出感度が相対的に低く、濃度の低いPOPs等を検出することができない。SIM法は、MSスペクトルは得られず、レトロスペクティブ法も不可能であるが、Scan法よりも低濃度の物質が検出可能となる。さらにSRM法は、MSスペクトルは得られず、レトロスペクティブ法も不可能であるが、もっとも高い検出感度を持ち、底泥中のPCBsやPOPs系農薬のようや比較的低濃度の物質を検出することが可能である。またSIM法とSRM法の場合、データベース登録できる物質数に限りがあることから、すでに要検討物質として把握している物質を優先的に登録していく必要があるといえる。以上の結果から、それぞれの手法の利点を活かすことで、本研究で確立した試料前処理法とGC-MSを用いて、実試料（底質）に含まれるPOPs関連物質を一定の測定確度と精度を維持しつつ、一斉/網羅分析することが可能であることが示された。

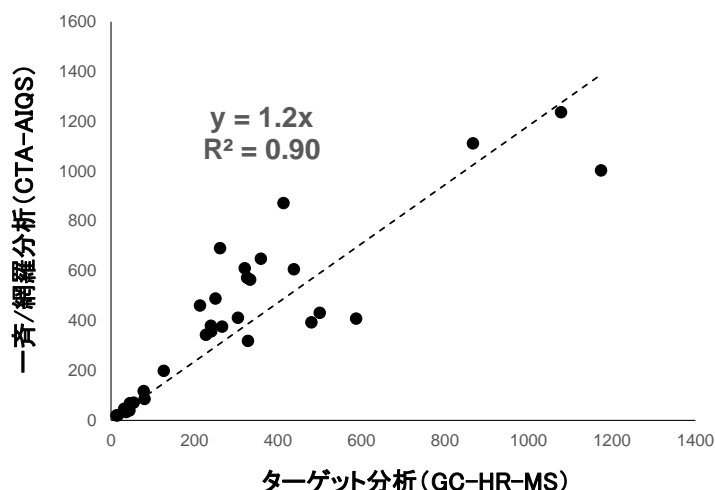
4.3 底質コア試料および生物試料の妥当性検証

日本沿岸で採取された魚類および鯨類の抽出液を一斉/網羅分析し、生物濃縮傾向のある物質を検索することを試みた。分析の結果、魚類および鯨類試料からはSRMモードにおいて、主要なPCB異性体とDDEのみが検出された（図(3)-4）。それら物質の生物濃縮係数を算出したところ、PCB153は23,000（7,100～130,000）、*p,p'*-DDEは22,000（8,000～87,000）であり、これまで報告されている値と同程度であった⁶⁾。一方で、PCBsおよびDDTs以外の物質は不検出であった。

次に、鯨類試料を対象として、一斉/網羅分析法（SRM法）で得られた結果と、サブテーマ1によってターゲット分析（高分解能GC-MS）された結果を比較し、一斉/網羅分析法の結果の妥当性を検証した。一斉/網羅分析法とターゲット分析法それぞれから得られた結果の相関関係を図示したところ（図(3)-5）、傾きは1.2（ $R^2=0.90$ ）という極めて良好な相関関係が得られた。



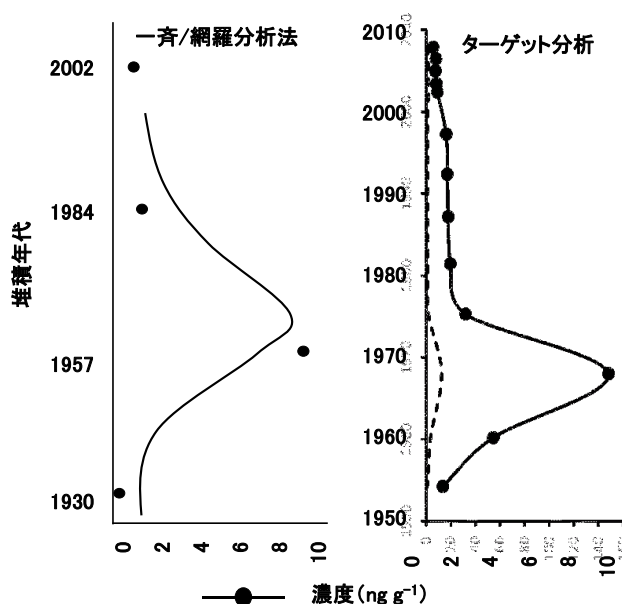
図(3)-4 一斉/網羅分析法（GC）によって魚類および鯨類試料から検出されたPOPs濃度および生物濃縮係数



図(3)-5 鯨類試料を対象とした一斉/網羅分析法 (GC) とターゲット分析法 (高分解能GC-MS) で得られた結果の相関関係

次に、別府湾底質コア試料を対象として、一斉/網羅分析法 (SRM法) で得られた結果と、サブテーマ①によってターゲット分析 (高分解能GC-MS) された結果を比較し、一斉/網羅分析法の結果の妥当性を検証した。それぞれの分析法で得られたPCBs濃度の垂直プロファイルと比較したところ (図(3)-6)、いずれの分析法でも1970年代にPCBs濃度が最高値を示すという一致したプロファイルがえられた。一方で、その総濃度を比較すると、一斉/網羅分析法でえられた濃度はターゲット分析で得られた濃度の約1/10程度と低濃度であった (表(3)-3)。その要因として、一斉/網羅分析法の前処理ではクリーンアップをしていないため、低濃度のPCBs分析において妨害物質の影響を受けていることが考えられた。

これら検証結果をまとめると、底質認証試料および鯨類試料をもちいた一斉/網羅分析法とターゲット分析の間では良好な結果の一致がみられた。比較的高濃度の化学物質を含む試料であれば、一斉/網羅分析法はスクリーニング法として十分な精度が得られていると結論付けられた。別府湾底質試料をもちいた検証では、底質コアの濃度プロファイルは良好な一致がみられたものの、一斉/網羅分析法では濃度が低く見積もられる傾向がみられた。比較的低濃度試料の場合は定量値に誤差がでることを考慮した上であれば、大まかな傾向をつかむためのスクリーニングツールとして利用できると結論付けられた。



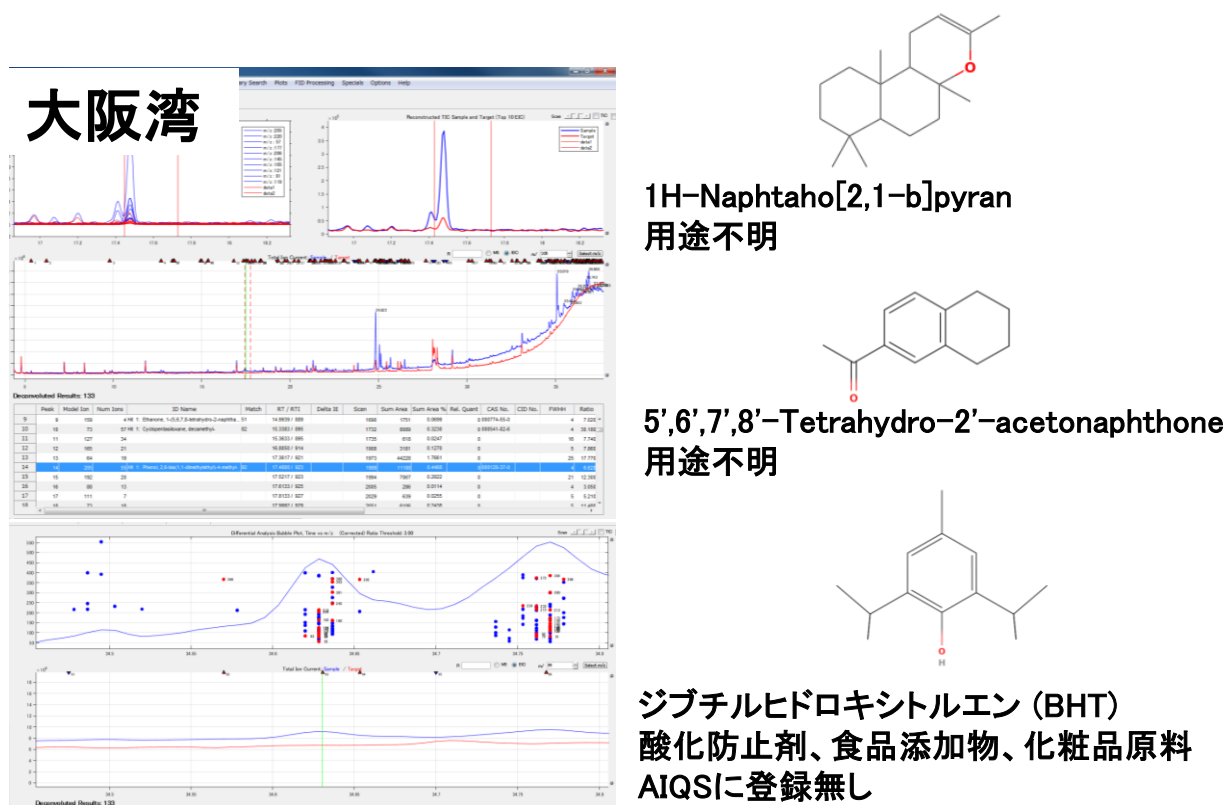
図(3)-6 一斉/網羅分析法 (CTA-AIQS) およびターゲット分析 (GC-HR-MS) により別府湾の底質コア試料から検出されたPCBsの濃度プロファイルの比較

表(3)-3 一斉/網羅分析法 (CTA-AIQS) およびターゲット分析 (GC-HR-MS) により別府湾の底質コア試料から検出されたPCBsの濃度の比 (CTA-AIQS/GC-HR-MS)

層	CB-28	CB-70	CB-118
1	0.19	0.10	0.15
2	0.18	0.15	0.12
3	0.32	0.51	0.18
4	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND

4.4 底質コア試料のGC-MSマスキロマトグラム・プロファイリング解析

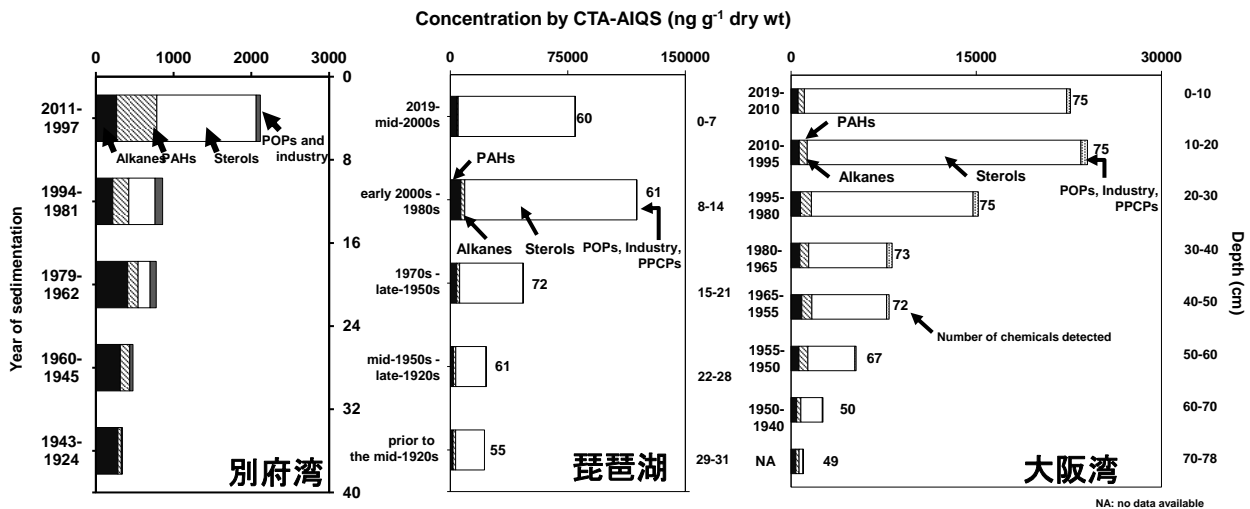
本研究ではAIQSデータベース未登録の化学物質について網羅的に検出することを目的として、「GC-MSマスキロマトグラム・プロファイリング解析法」を大阪湾底質コア試料に適用した。マスキロマトグラムのうち赤色がコア深層（過去）、青色が表層（現在）を示している（図(3)-7）。解析の結果、クロマトグラム上でいくつかのピークが深層から上層に向けて大きくなる傾向がみられた。そのピークのマススペクトルをNISTライブラリ検索にかけたところ、1H-Naphtaho[2,1-b]pyran、5',6',7',8'-Tetrahydro-2'-acetonaphthone、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）が検出された。BHTは酸化防止剤、食品添加物、化粧品原料であるが、AIQSデータベースには登録されていない物質である。いずれの物質も化学構造等から考えて、POPs様の性質は持たないと推察された。本ソフトウェアではトータルイオンクロマトグラム上では目視できない小さなピークを検出することが可能である。一方で、クロマトグラムのベースラインの乱れが激しい試料に対してや、GC-MSに対して感度の低い物質に対しては、有効な手法とは言えない。本手法を未知微量汚染物質の検出に活用するためには、高感度かつ高分解能でFull ScanのMSスペクトルを取得可能な、GC-HRTOFMSやGC-Orbitrap-HRMS測定に基づくデータ解析法を開発する必要があると考えられる。



図(3)-7 一斉/網羅分析法（GC）によって分析した大阪湾底質コア試料を対象としたGC-MSマスキロマトグラム・プロファイリング解析の結果。表層と深層のマスキロマトグラムを比較し、表層で高いピークを検索した。

4.5 底質コア試料の一斉/網羅分析

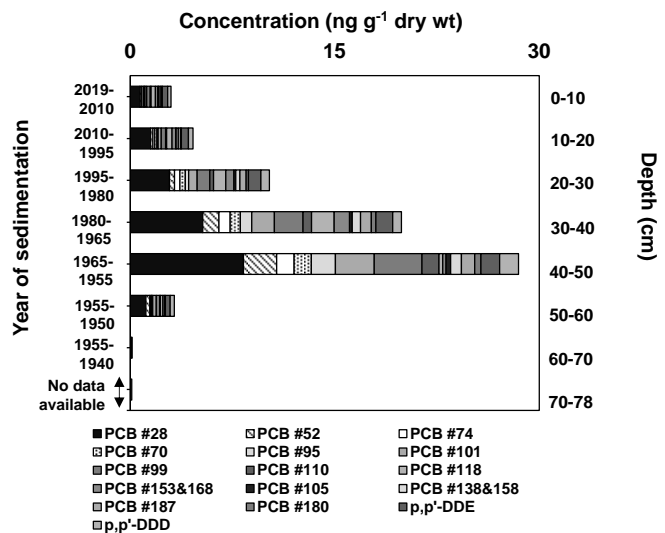
堆積年代が特定された別府湾、大阪湾、琵琶湖の底質コア試料（サブテーマ1と共有）を対象にAIQSターゲットスクリーニング分析法による一斉/網羅的分析を行った。その結果、別府湾底質コア試料から約80種の微量環境汚染物質が同定・定量された。検出された物質の総濃度について時系列的な傾向を解析したところ、いずれの底質コア試料でも底層から表層に向けて上昇する傾向がみられた（図(3)-8）。次に個別の物質濃度を対象として時系列的な傾向を解析したところ、（1）特定のトレンドを示さない、（2）過去のある時期に濃度ピークを示す、（3）近年ほど濃度上昇を示す、という3パターンに分類することができた。



図(3)-8 一斉/網羅分析法により別府湾、琵琶湖、大阪湾の底質コア試料から検出された物質の総濃度プロファイル

(1) の例としてはアルカン類があげられ、多様な発生源から連続的な流入があることが示唆された。(2) の例としてはPCBsやDDTsなどの既知のPOPsがあげられた（図(3)-9）。これら物質群の特徴として、使用量の多かった1957～1984年の層で比較的高い濃度が検出され、生産使用が禁止された1984年以降の層では濃度が低減する傾向がみられた。このような傾向は従来の国内における底質コア試料を対象としたPOPs調査の結果と一致していた。つぎに、過去から近年にかけて上昇傾向を示す物質(3)としては、PAHs、ステロール類、工業系物質、パーソナルケア医薬品（PPCPs）が抽出された。抽出された物質の一覧にまとめ（表(3)-4）、大阪湾において上昇傾向を示した代表的な物質を図(3)-10にまとめた。

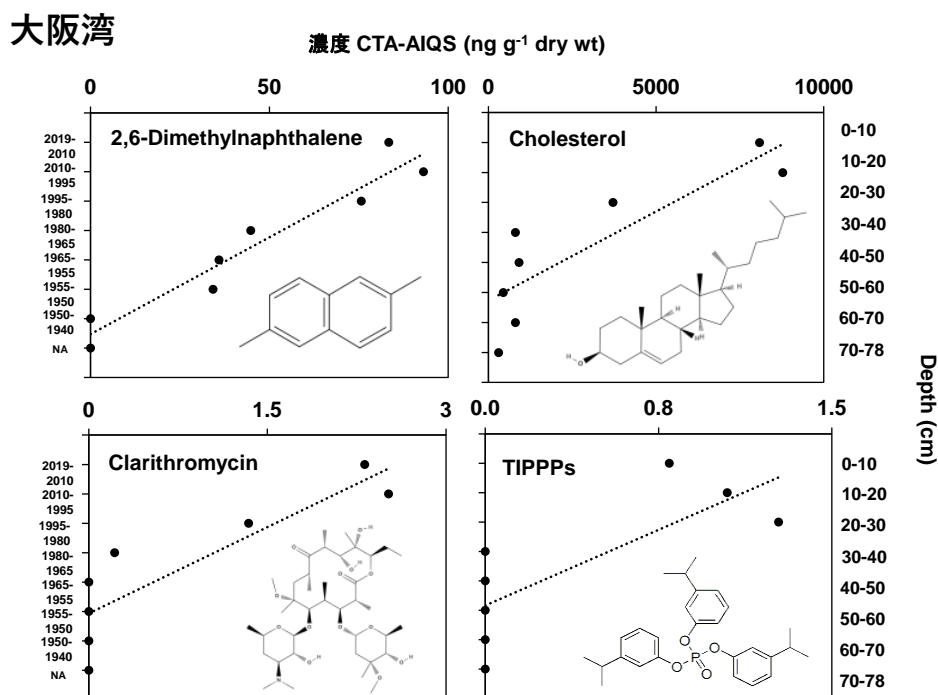
大阪湾



図(3)-9 一斉/網羅分析法により大阪湾の底質コア試料から検出されたPCBs濃度プロファイル

続いて(3)の傾向を示したそれら物質を対象として、既存の情報に基づきPBT特性（環境残留性：Persistence, 生物濃縮性：Bioaccumulation, 毒性：Toxicity）を精査した。その結果、Anthracene、Chrysene、Fluorantheneが別府湾において、Tris (isopropylphenyl) phosphate (TIPPP) が別府湾と大阪湾の試料において上昇傾向を示し、かつPBT特性を持つ物質⁷⁻¹⁰⁾であることが明らかとなった（表(3)-

4)。これらの検討から、Anthracene、Chrysene、Fluoranthene、TIPPPは、“要検討物質”であると結論付けられた。



図(3)-10 一斉/網羅分析法により大阪湾底泥コア試料から検出された濃度が近年にかけて上昇傾向を示す物質

表(3)-4 底質コアの一斉/網羅分析によって検出された要検討物質の上昇傾向、PBT特性の一覧

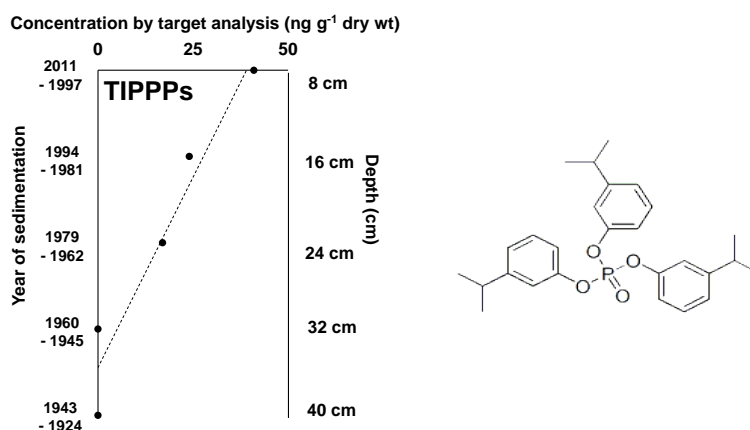
	物質	地点	上昇傾向	PBT*	CECs
PAHs	1-Methylnaphthalene	別府湾	○	×	×
	2-Phenylnaphthalene	別府湾	○	×	×
	2,6-Dimethylnaphthalene	大阪湾	○	?	△
	Acenaphthylene	別府湾	○	×	×
	Anthracene	別府湾	○	○	○
	Chrysene	別府湾	○	○	○
	Fluoranthene	別府湾	○	○	○
Sterol	Cholesterol	別府湾	○	×	×
	Cholesterols	大阪湾	○	×	×
	Beta-sitosterol	大阪湾	○	×	×
	Stigmasterol	大阪湾	○	×	×
	Campesterol	大阪湾	○	×	×
	Cholestanol	大阪湾	○	×	×
	Stigmastanol	大阪湾	○	×	×
	Industry	TIPPP	別府湾・大阪湾	○	○
TDMPP		大阪湾	○	×	×
4-Bromophenol		別府湾	○	×	×
BHT		大阪湾	○	×	×
PPCPs	Fexofenadine	大阪湾	○	?	△
	Diphenhydramine	大阪湾	○	?	△
	Clarithromycin	大阪湾	○	?	△

*PBT: Persistent (P), Bioaccumulative (B), and Toxic (T) nature

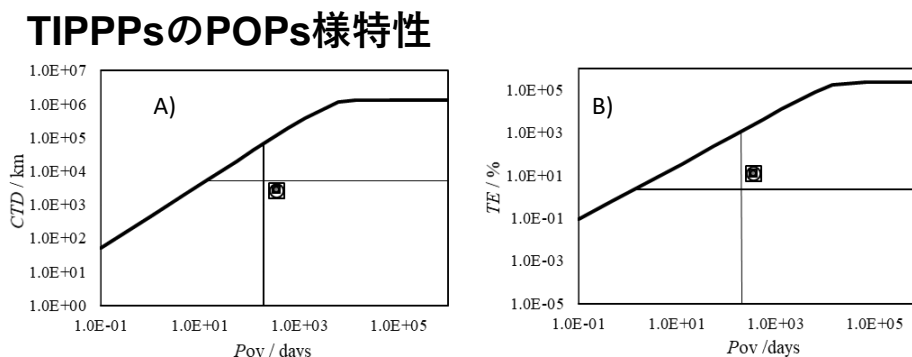
CECs: 要検討物質

△: 今後PBT等に係る物理化学的・毒性学的な評価試験が望まれる物質群

要検討物質とされた4物質のうち、PAHs (Anthracene、Chrysene、Fluoranthene) は底質試料から検出されたことが報告されていたが、TIPPPは底質試料からの検出例がみられなかった。一斉／網羅分析法は数多くの物質を検出できる反面、検出感度やその確度には不安が残る。そこでTIPPPをふくむ有機リン系難燃剤 (PFRs) をLC-MS/MSによるターゲット分析に供試した。PFRsのターゲット分析はSII-3-1と試料を共有することにより実施し、分析法は既報に従った¹¹⁾。ターゲット分析の結果、TIPPPは深層から表層にかけて濃度が上昇傾向を示していることが確認された(図(3)-11)。TIPPPは有機リン系難燃可塑剤(PFRs)の一種であり、臭素系難燃剤(BFRs)の使用が規制されたことによりその使用量の増加が指摘されている物質群である。ベトナムの電気電子機器廃棄物処分場を調査した研究事例においても、土壤中PFRs濃度が経年的に上昇していることが報告されている¹¹⁾。一方、日本国内の環境調査事例は少ない。またSII-3-1との連携をとり、TIPPPの物理化学特性をもちいたモデル計算から、POPs様の性質について評価した。TIPPPを対象としたモデル計算による環境残留性(Pov)、長距離輸送性(CTD)、輸送効率(TE)の関係を検討したところ、TIPPPsはPOPs様の長距離輸送性をもつことが推算された(図(3)-10)。実際、TIPPPの関連物質であるPIP(3:1)について、米国EPAが最近TSCA規制対象物質に指定した¹²⁾。これら結果を総合すると、TIPPPは優先的な調査が要される“要検討物質”であると結論付けられた。TIPPPに類するPFRsやPBT特性が示唆されるPAHsについては、今後さらなる汚染実態の把握と詳細なリスク評価に基づく環境管理方策の検討が望まれる。



図(3)-11 LC-MS/MSターゲット分析によって別府湾底質コア試料から検出されたTIPPP濃度プロファイル



図(3)-10 TIPPPsを対象としたモデル計算による環境残留性(Pov)、長距離輸送性(CTD)、輸送効率(TE)の関係図

5. 研究目標の達成状況

サブテーマ3では、概ね予定通りに研究が進捗し、研究目標が達成された。具体的には、初年度に既存のAIQSターゲットスクリーニング法のデータベースに含まれていないPOPs関連物質等として有機リン系難燃剤（PFRs）を新規登録し、一斉分析可能な物質種の拡充を図った。また、環境・生物試料の前処理法について最適条件を検討するとともに、未知物質の網羅的検出と時系列評価を目的とした「GC-MSマスキングクロマトグラム・プロファイリング解析法」の開発と実環境試料への適用を検討した。その結果、一斉分析可能な物質種が拡充されるとともに試料前処理法が最適化され、さらにプロファイリング法の有効性が示された。初年度以降は、確立した一斉/網羅分析法をもちいて、サブテーマ1と対象試料を共有しながら、沿岸・湖沼の底質コア試料および魚類・鯨類の一斉/網羅分析を行った。また、一斉/網羅分析で得られたPCBsや一部POPsの測定結果をサブテーマ1で得られた結果と比較し、相互検証を進めた。その結果、底質コア試料および鯨類試料において一斉/網羅分析とターゲット分析の結果に良好な一致がみられ、一斉/網羅分析による測定結果の妥当性が示された。一方、生物試料の分析に関しては、濃度レベルの低い試料や脂肪含量の高い試料などでは分析困難なケースが多く、要検討物質の検索には底質試料を利用することが望ましいと結論付けられた。底質コア試料を対象としたGC-MSマスキングクロマトグラム・プロファイリング解析法では、深層よりも表層で高濃度を示す物質として3物質を同定した。さらにサブテーマ1と連携した底質コア試料の一斉/網羅分析を進め、約1500物質の時系列における汚染トレンドを解析し、PAHs、ステロール類、PPCPs、PFRs等の上昇傾向を把握した。最終年度で、環境試料から検出された物質の時系列トレンドを整理し、今後の更なる調査・評価が望まれる「要検討物質」をリストアップするとともに、新規に検出された物質については、LC-MS/MSを用いたターゲット分析により物質同定を行った。以上の結果とあわせ、POPs様の物理化学特性や毒性について精査した結果、PAHsの一部やPFRsの一種であるTIPPPが“要検討物質”として結論された。以上の研究成果から、化審法やPOPs条約等において今後優先的に評価・対策すべき候補物質の選定に資する基礎情報を提示することができ、本研究の目標は達成されたと判断した。

6. 引用文献

- 1) Kadokami, K., Tanada, K., Taneda, K., Nakagawa, K. (2005) Novel gas chromatography–mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *J. Chromatogr. A*, 1089, 219–226.
- 2) Kadokami, K., Ueno, D. (2019) Comprehensive target analysis for 484 organic micropollutants in environmental waters by the combination of tandem solid-phase extraction and quadrupole time-of-flight mass spectrometry with sequential window acquisition of all theoretical fragment-ion spectra acquisition. *Ana. Chem.*, 91, 7749-7755.
- 3) Miyawaki, T., Tobiishi, K., Takenaka, S., Kadokami, K. (2018) A rapid method, combining microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry with a database, for determining organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments. *Soil Sediment Contam.*, 27, 31-45.
- 4) Miyawaki, T., Tobiishi, K., Takenaka, S., Kadokami, K. (2015) Development of rapid screening method of organic pollutants in soil by LC/MS- study of extraction method and the optimization of the conditions-. *Bunseki Kagaku*, 64, 533-541 (in Japanese).
- 5) Miyawaki, T., Tobiishi, K., Kadokami, K. (2019) Development of a rapid screening method of organic Pollutants in soil by liquid chromatography/mass spectrometry (2) —study of the clean-up method—. *Bunseki Kagaku*, 68, 427-433 (in Japanese).
- 6) Tanabe, S. Tanaka, H., Tatsukawa, R. (1984) Polychlorobiphenyls, Σ DDT, and hexachlorocyclohexane isomers in the western North Pacific ecosystem. *Arch. Environ. Contam. and Toxicol.*, 13, 731–738.
- 7) Environment Agency UK (2009) Environmental risk evaluation report: Isopropylated triphenyl phosphate. Science Report, (Accessed May 2021), https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290854/sc

ho0809bqug-e-e.pdf.

- 8) ECHA (2008) (European Chemicals Agency), Support document for identification of anthracene. As a substance of very high concern, <https://echa.europa.eu/documents/10162/d8a15879-895d-4342-8a3e-b0c2f32d8c02>.
- 9) ECHA (2017) (European Chemicals Agency), Support document for identification of chrysene. As a substance of very high concern, <https://echa.europa.eu/documents/10162/f7ad4353-565c-a1bb-66e7-98a14bdd4daa>.
- 10) ECHA (2018) (European Chemicals Agency), Support document for identification of fluoranthene As a substance of very high concern, <https://echa.europa.eu/documents/10162/38239a0c-706c-0b6a-3117-38fbd0794c39>.
- 11) Matsukami, H., Suzuki, G., Someya, M., Uchida, N., Tue, N.M., Tuyen, L.H., Viet, P.H., Takahashi, S., Tanabe, S., Takigami, H. (2017) Concentrations of polybrominated diphenyl ethers and alternative flame retardants in surface soils and river sediments from an electronic waste-processing area in northern Vietnam, 2012–2014. *Chemosphere*, 167, 291-299.
- 12) Phenol, Isopropylated Phosphate (3:1) (PIP 3:1); Regulation of Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Chemicals Under TSCA Section 6(h). A Rule by the Environmental Protection Agency on 01/06/2021. <https://www.federalregister.gov/documents/2021/01/06/2020-28692/phenol-isopropylated-phosphate-31-pip-31-regulation-of-persistent-bioaccumulative-and-toxic>.

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- 1) Anh, Q.H., Aono, D., Watanabe, I., Tsugeki, N.K., Kuwae, M., Takahashi, S. (2021) Historical record of polychlorinated biphenyls in a sediment core from Lake Biwa, Japan: Significance of unintentional emission and weathering signals revealed by full congener-specific analysis. *Science of the Total Environment*, 788, 147913. (IF: 6.551)
- 2) Anh, Q.H., Aono, D., Kawashima, A., Hamada, N., Falahudin, D., Watanabe, I., Tsugeki, N.K., Kuwae, M., Takahashi, S. (2021) Determination of brominated flame retardants including polybrominated diphenyl ethers, pentabromoethylbenzene, hexabromobiphenyl, and decabromodiphenyl ethane in sediment samples: Validation of a rapid and efficient clean-up method and application to a sediment core from Lake Biwa, Japan. *Chemosphere*, 281, 130867 (IF: 5.778)
- 3) Kunisue, T., Goto, A., Sunouchi, T., Egashira, K., Ochiai, M., Isobe, T., Tajima, Y., Yamada, T. K., Tanabe, S. (2021) Anthropogenic and natural organohalogen compounds in melon-headed whales (*Peponocephala electra*) stranded along the Japanese coastal waters: Temporal trend analysis using archived samples in the environmental specimen bank (*es*-BANK). *Chemosphere*, 269, 129401 (IF: 5.778)
- 4) Anh, Q.H., Aono, D., Watanabe, I., Kuwae, M., Kunisue, K., Takahashi, S. (2021) Contamination levels and temporal trends of legacy and current-use brominated flame retardants in a dated sediment core from Beppu Bay, southwestern Japan. *Chemosphere*, 266, 129180. (IF: 5.778)
- 5) Anh, H.Q., Watanabe, I., Minh, T.B., Takahashi, S. (2021) Unintentionally produced polychlorinated biphenyls in pigments: An updated review on their formation, emission sources, contamination status, and toxic effects. *Science of the Total Environment*, 755, 142504. (IF: 6.551)
- 6) Takahashi, S., Anh, H.Q., Watanabe, I., Aono, D., Kuwae, M., Kunisue, T. (2020) Characterization of mono- to deca-chlorinated biphenyls in a well-preserved sediment core from Beppu Bay, Southwestern Japan: Historical profiles, emission sources, and inventory, *Science of the Total Environment*, 743, 140767. (IF: 6.551)
- 7) Anh, H. Q., Watanabe, I., Tomioka, K., Minh, T. B., Takahashi, S. (2019) Characterization of 209 polychlorinated biphenyls in street dust from northern Vietnam: Contamination status, potential sources, and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 652, 345-355. (IF: 6.551)

【サブテーマ3】

- 1) Nishimuta, K., Ueno, D., Takahashi, S., Kuwae, M., Tsugeki, N. K., Kadokami, K., Miyawaki, T., Matsukami, H., Kuramochi, H., Miyamoto, H., Haraguchi, T., Ryuda, N., Sakai, S.-I. (2021) Contaminants of emerging concern detected by comprehensive target analysis in a sediment core collected from Osaka Bay, Japan. *Journal of Pollution Effects & Control*, 9(4), 283. (IF: 0.48)
- 2) Nishimuta, K., Ueno, D., Takahashi, S., Kuwae, M., Kadokami, K., Miyawaki, T., Matsukami, H., Kuramochi, H., Higuchi, T., Koga, Y., Matsumoto, H., Ryuda, N., Miyamoto, H., Haraguchi, T., Sakai, S.-I. (2021) Use of comprehensive target analysis for determination of contaminants of emerging concern in a sediment core collected from Beppu Bay, Japan. *Environment Pollution*, 272, 115587. (IF: 6.792)
- 3) Matsuo, Y., Nakai, K., Tatsuta, N., Inanami, O., Yamamoto, K., Mizukawa, H., Nagasaka, H., Mizutani, F., Chisaki, Y., Aiba, T., Ohba, T., Watanabe, I., Nabeshi, H., Higuchi, T., Koga, Y., Matsumoto, H., Nishimuta, K., Miyamoto, H., Haraguchi, T., Ryuda, N., Ueno, D. (2021) Using the larvae of caddisfly as a biomonitor to assess the spatial distribution and effective half-life of radiocesium in riverine environments in Fukushima, Japan. *Physics Open*, 6, 100060.
- 4) 西牟田昂, 門上希和夫, 宮脇崇, 松尾友貴, 古賀夕貴, 樋口汰樹, 龍田典子, 上野大介 (2020) 網羅

的自動同定定量システム (AIQS) を用いた油流出事故時における土壤汚染対策の有効性の検証. 環境化学, 30, 57-65.

- 5) 松尾友貴, 仲井邦彦, 宮脇崇, 長坂洋光, 門上希和夫, 佐藤克久, 松元美里, 古賀夕貴, 樋口汰樹, 西牟田昂, 松本英顕, 龍田典子, 上野大介 (2020) 東日本大震災後に災害廃棄物一次仮置場となった農地土壤の網羅的自動同定定量システム (AIQS) および元素分析による化学汚染の評価. 環境化学, 30, 107-114.
- 6) Matsuo, Y., Nakata, H., Agusa, T., Miyawaki, T., Kadokami, K., Sato, K., Matsumoto, M., Higuchi, T., Nishimuta, K., Ryuda, N., Miyamoto, H., Haraguchi, T., Ueno, D. (2020) Comprehensive target analysis of micropollutants in soil at debris storage sites of the Kumamoto earthquake. *Soil Sediment Contamination*, 29, 452-463. (IF: 1.25)
- 7) Matsuo, Y., Nakai, K., Sakuma, I., Akutsu, K., Tatsuta, N., Ishiyam, M., Higuchi, T., Ryuda, N., Ueno, D. (2019) Estimation of polychlorinated biphenyls intake through fish oil-derived dietary supplements and prescription drugs in the Japanese population. *J. Food Quality and Hazard Control*, 6, 146-152. (IF: 0.422)
- 8) Matsuo, Y., Miyawaki, T., Kadokami, K., Nakai, K., Tatsuta, N., Nakata, H., Matsumura, T., Nagasaka, H., Nakamura, M., Sato, K., Tobo, K.-i., Kakimoto, R., Someya, T., Ueno, D. (2019) Development of a novel scheme for rapid screening for environmental micropollutants in emergency situations (REPE) and its application for comprehensive analysis of tsunami sediments deposited by the great east Japan earthquake. *Chemosphere*, 224, 39-47. (IF: 5.778)
- 9) Koyano, S., Ueno, D., Yamamoto, T., Kajiwara, N. (2019) Concentrations of POPs based wood preservatives in waste timber from demolished buildings and its recycled products in Japan. *Waste Management*, 85, 445-451. (IF: 5.448)

<その他誌上発表 (査読なし) >

【サブテーマ1】

- 1) 国末達也, 高橋 真 (2018) 【特集: 残留性有機汚染物質 (POPs) 対策の方向性】アーカイブ試料を活用した POPs 汚染の時系列評価と今後の課題. 廃棄物資源循環学会誌, 29(6), 423-432.

(2) 口頭発表 (学会等)

【サブテーマ1】

- 1) 高橋 真, Hoang Quoc Anh, 青野大地, Dede Falahudin, 渡邊 功, 水川葉月, 加 三千宣, 槻木玲美, 国末達也: 第29回環境化学討論会 (2021) (登録受理・発表予定6月1-3日)
「別府湾および琵琶湖底質柱状試料を用いた PCBs・POPs 汚染の時系列評価」
- 2) 渡辺桃加, 水川葉月, 一瀬貴大, 石塚真由美, 池中良徳, 中山翔太, 高橋 真: 第29回環境化学討論会 (2021) (登録受理・発表予定6月1-3日)
「野生鳥類における POPs 汚染の時系列評価と安定同位体比に基づく蓄積特性の解析」
- 3) 高橋 真, Hoang Quoc Anh, 青野大地, 渡邊 功, 加 三千宣, 槻木玲美, 国末達也: 東京大学大気海洋研究所 共同利用研究集会「人新世国際標準模式地認定に向けた我が国の古環境研究者の取り組み」(2021)
「別府湾および琵琶湖底質柱状試料における PCBs・POPs 残留濃度・フラックスの時系列解析」
- 4) 渡辺桃加, 水川葉月, 高橋 真: 環境化学オンライン研究発表会 (2020)
「野生鳥類における残留性有機汚染物質の蓄積と経年変化」
- 5) 国末達也: 化学物質の内分泌かく乱作用に関する公開セミナー, 環境省(2020) (招待講演)
「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」
- 6) Shin Takahashi, Daichi Aono, Hoang Quoc Anh, Isao Watanabe, Keidai Tomioka, Michinobu Kuwae, Tatsuya Kunisue, Shinichi Sakai: Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2019)

“Historical profile of polychlorinated biphenyls in a dated sediment core from Beppu Bay, southwestern Japan”

- 7) Daichi Aono, Hoang Q. Anh, Isao Watanabe, Keidai Tomioka, Hazuki Mizukawa, Michinobu Kuwae, Shin Takahashi: 3rd Chemical Hazard Symposium. Sapporo, Japan (2019)

“Temporal trends and congener profiles of PCBs in a dated sediment core from Beppu Bay, Japan”

- 8) Shin Takahashi, Shinsuke Tanabe: 3rd International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules, Caparica, Portugal (2019) (招待講演)

“Persistent Organic Pollutants in the Asia-Pacific Region: Its Spatio-temporal Trends and Emerging Issues”

- 9) 高橋 真: 第28回環境化学討論会 (2019) (招待講演)

「消えない「うたかた」残留性有機汚染物質のゆくえと課題」

- 10) 青野大地、高橋 真、渡邊 功、富岡恵大、Hoang Quoc Anh、濱田典明、川嶋文人: 第28回環境化学討論会 (2019)

「魚肉試料中のPCB 全異性体および主要PBDE 異性体の一斉・迅速 精製法」

- 11) 須之内朋哉、後藤哲智、落合真理、田島木綿子、山田 格、田辺信介、国末達也: 第28回環境化学討論会(2019)

「鯨類の脂皮に蓄積する有機ハロゲン化合物のプロファイル解析と鯨種間比較」

- 12) 須之内朋哉、後藤哲智、落合真理、田島木綿子、山田 格、田辺信介、国末達也: 日本セトロロジー研究会第29回福岡大会 (2018)

「鯨類の脂皮に蓄積する有機ハロゲン化合物のプロファイル解析」

- 13) 川邊 陸、後藤哲智、落合真理、山田 格、田島木綿子、塩崎 彬、天野雅男、田辺信介、国末達也: 日本セトロロジー研究会第29回福岡大会 (2018)

「瀬戸内海および大村湾のスナメリにおける有機ハロゲン化合物汚染と経年変化」

【サブテーマ 2】

- 1) 酒井理衣、半藤逸樹、河合徹、仲山慶: トーゴーの日2020シンポジウム (オンライン) (2020)

「オンラインプラットフォームChemTHEATREで化学汚染のシミュレーションを可視化する」

- 2) Sakai, R., Handoh, I.C. (2019). Exploring “Abyssal Recipes” in the context of global dynamics and sinks of persistent organic pollutants (POPs). 39th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs (DIOXIN 2019), Kyoto, Japan, August.

- 3) Minekawa, T., Handoh, I.C. (2019). On the effectiveness of multilateral environmental agreements on chemicals management: an inconvenient truth hidden in the FAOSTAT. 39th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs (DIOXIN 2019), Kyoto, Japan, August.

- 4) Handoh, I.C., Sakai, R., Kawai, T., Isobe, T., Ohno, N., Nakayama, K. (2019). Quantifying the relative importance of chemical versus noise pollution to marine mammal stranding/mortality events. 9th International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology, Hong Kong SAR, China, June.

- 5) Nakayama, K., Lin, B.L., Isobe, T., Uno, S., Handoh, I.C., Ohno, N., Kunisue, T. (2019). Integrated use of ChemTHEATRE and AIST-MeRAM for rapid and cost-effective risk assessment of environmental contaminants. 9th International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology, Hong Kong SAR, China, June.

- 6) Nakayama, K., Lin, B.L., Isobe, T., Uno, S., Handoh, I.C., Ohno, N., Kunisue, T. (2019). Utilization of a web-based tool ChemTHEATRE in exposure and risk assessment for chemicals. SETAC North America 40th Annual Meeting, Toronto, Canada, November.

- 7) 峰川拓人, 半藤逸樹 (2019). 化学汚染に関する国際条約の有効性の検討: 農薬貿易統計とロッテルダム条約. 日本環境化学会 第28回環境化学討論会 (埼玉)

- 8) 高橋千鶴, 半藤逸樹 (2019). エルニーニョ・南方振動にตอบสนองする農薬貿易額の経年変動. 日本環境化学会 第28回環境化学討論会 (埼玉)

- 9) 酒井理衣, 半藤逸樹, 磯部友彦, 仲山慶, 宇野誠一, 大野暢晃, 国末達也 (2019). 環境モニタリングデータのプラットフォーム“ChemTHEATRE”でオープンサイエンス&データサイエンス. データサイ

エンティスト育成シンポジウム（新潟）

- 10) 仲山 慶, 磯部友彦, 半藤逸樹, 宇野誠一, 大野暢亮, 国末達也 (2019). ChemTHEATRE による環境中の化学物質モニタリング情報のオープンデータ化～その重要性と課題～. 第 53 回日本水環境学会年会（甲府）.
- 11) Handoh, I.C., Sakai, R., Kawai, T., Isobe, T., Ohno, N., Uno, S., Kunisue, T., Nakayama, K. (2018). Bayesian uncertainties analysis of modelled chemical exposure of global fish community: How can ChemTHEATRE improve the performance of FATE? SETAC North America 39th Annual Meeting (Sacramento, CA, USA).

【サブテーマ 3】

- 1) 樋口汰樹, 松尾友貴, 上野大介, 高橋真, 加三千宣, 門上希和夫, 宮脇崇, 松神秀徳, 酒井伸一 (2019年) AIQSターゲットスクリーニング法をもちいた別府湾底質コア中微量環境汚染物質の網羅的分析, 環境化学討論会, 埼玉, 6月.
- 2) 松尾友貴, 宮脇崇, 門上希和夫, 仲井邦彦, 龍田希, 中田晴彦, 松村徹, 長坂洋光, 中村昌文, 佐藤克久, 東房健一, 柿本理沙, 上野大介 (2019年) 災害時における環境汚染物質の迅速・網羅的スクリーニングスキーム (REPE) の提案～東日本大震災における津波堆積物の事例～, 環境化学討論会, 埼玉, 6月.
- 3) Koga, Y., Higuchi, T., Matsuo, Y., Ueno, D., Takahashi, S., M., K., Kadokami, K., Miyawaki, T., Matsukami, H., Kuramochi, H., Sakai, S. (2019) Comprehensive approach using target screening analysis with automated identification and quantification system (TSA-AIQS) for determination of pops-related chemicals in a sediment core sample 39th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Kyoto, Japan, August.
- 4) 石山桃子, 仲井邦彦, 長坂洋光, 染谷孝, 上野大介 (2018年) 東日本大震災被災地で採取された二枚貝中PCBs濃度の時系列的変動, 環境化学討論会, 沖縄, 5月.
- 5) 松尾友貴, 仲井邦彦, 門上希和夫, 佐藤克久, 東房健一, 染谷孝, 上野大介 (2018年) 東日本大震災後に災害廃棄物仮置場となった農地土壌の網羅的ターゲットスクリーニング分析法による化学汚染評価, 環境化学討論会, 沖縄, 5月.

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ 1】

- 1) 愛媛大学高大連携企画・日本環境化学会中国四国地区部会共催公開セミナー「残留性有機汚染物質とダイオキシン問題の過去・現在・未来」主催、2020年1月25日、愛媛大学農学部三浦記念館、参加者約30人（講演：高橋 真、国末達也）
- 2) 東京大学大気海洋研究所 共同利用研究集会「人新世国際標準模式地認定に向けた我が国の古環境研究者の取り組み」共催、2021年3月27日、Web開催、参加者約50人（講演：高橋 真）

【サブテーマ 2】

- 1) 公開フォーラム「データが導くPOPs（ポップス）な科学！？～予測と予報～」主催、2021年3月20日、Web開催、参加者（事前登録者）134人（講演：半藤逸樹）
- 2) 公開フォーラム「雪氷圏ワークショップ」主催、2020年12月1日、Web開催、参加者約12人（講演：半藤逸樹, 奈良間千之）
- 3) 公開フォーラム「化学汚染に関するサイエンスコミュニケーションイベント」主催、Web開催、参加者（事前登録者）135人 2020年5月23日、（講演：半藤逸樹）
- 4) 公開フォーラム「映像で世界観は変わるのか？～地球環境・人権問題へのアプローチ～」主催、2019年10月3日、新潟大学サテライトキャンパスときめいと、参加者約20人（講演：半藤逸樹）

【サブテーマ 3】

- 1) 佐賀県立佐賀農業高等学校・スーパーグローバルハイスクール研究開発事業における特別授業「農業高校の専門性を活かした農業分野のグローバル・リーダーを育成する教育課程の開発」(2018年12月25日、聴講者約20名)にて成果紹介（上野大介）

- 2) 佐賀県製薬協会薬剤師・技術者研究部研修会(2019年3月8日、参加者約100名)にて成果紹介(上野大介)
- 3) 上野大介(2020年)1500種類の汚染物質を一斉に測定する網羅分析法とその活用事例, 2019年度愛媛大学農学部高大連携企画・公開セミナー, 「残留性有機汚染物質とダイオキシン問題の過去・現在・未来」, (2020年1月、聴講者30名)にて成果紹介(上野大介)。

(4) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 朝日新聞. 2020年6月18日, 全国版, 25頁, 「身近に潜む化学物質、見える化 自治体・研究機関の調査、データベースに登録」。
- 2) Asia Research News. 2020年10月29日. Open and easy access to visualization of chemical monitoring data in the environment - ChemTHEATRE enhances secondary use of environmental information. (<https://www.asiaresearchnews.com/content/open-and-easy-access-visualization-chemical-monitoring-data-environment-chemtheatre-enhances>).
- 3) Alpha Galileo. 2020年10月29日. Open and easy access to visualization of chemical monitoring data in the environment - ChemTHEATRE enhances secondary use of environmental information. (<https://www.asiaresearchnews.com/content/open-and-easy-access-visualization-chemical-monitoring-data-environment-chemtheatre-enhances>).
- 4) 化学物質と環境「化学物質の環境モニタリングデータ活用の現状と今後」. 2021年1月, エコケミストリー研究会発行, 「環境化学物質濃度情報を管理するプラットフォームの活用と今後」。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

【サブテーマ1】

- 1) 高橋 真: 第28回環境化学学術賞「残留性有機汚染物質(POPs)研究の環境化学分野への国際的貢献」一般社団法人 日本環境化学会(2019年6月)

IV. 英文Abstract

Analytical Chemistry Studies on PCB and POPs for Temporal Trend Evaluation and Environmental Management

Principal Investigator: Shin TAKAHASHI

Institution: Ehime University, Tarumi 3-5-7, Matsuyama 790-8566, JAPAN

Tel: +81-89-946-9907 / Fax: +81-89-946-9980

E-mail: takahashi.shin.mu@ehime-u.ac.jp

Cooperated by: Niigata University, Saga University

[Abstract]

Key Words: Polychlorinated biphenyls (PCBs), Persistent organic pollutants (POPs), Temporal trends, Dated sediment core, Archived biological samples, Global multimedia model, Simultaneous/comprehensive analysis

Information on the temporal trends of environmental contamination by PCBs and other POPs is essential for understanding the pollution trends and evaluating the effectiveness of chemical usage regulations and waste management. In this study, we elucidated temporal trends of contamination by PCBs and other POPs in dated sediment cores from Japanese coastal and lake waters and archived biological samples by using detailed and comprehensive analytical methods. Besides, we developed a global multimedia model “FATE” which involves atmospheric, oceanic and biogeochemical processes including marine food webs to predict bioaccumulation and ecotoxicological risk of PCBs on a global scale.

The analytical results for all PCB congeners in the sediment cores showed that PCB fluxes peaked around 1960s/70s and then decreased continuously corresponding to the estimated historical PCB emissions in Japan. The residue profiles and temporal trends of major PCB congeners including dioxin-like PCBs were largely associated with technical PCB mixtures, while unintentional emission sources for several congeners (e.g., CB-11, -47/48/75, -51, -209) can be suggested. PBDEs and DBDPE were detected in the sediment layers dated after the 1970s/80s. Peak PBDE fluxes were observed in the sediment core layers dated to the mid-1990s/2000s, while the DBDPE fluxes showed continuous increasing trends towards the surface layers of sediments. A comprehensive analysis of screening data for more than 1500 micro-pollutants revealed several anthropogenic compounds with increasing concentrations in the top layers of sediment cores. Considering the chemical and toxic properties of the compounds, we selected TIPPP, one of currently used organophosphate flame retardants (PFRs), and three PAHs as “contaminants of emerging concern”. In the cetacean blubber samples the concentrations of most of the legacy POPs, including PCBs, decreased significantly from the 1970s/80s to the 2000s/2010s, while no significant declining trends were discerned in the PCB levels during the 2000s-2010s. Further, the concentrations of HBCDs increased significantly in offshore cetacean species, suggesting their long-range transport and increasing exposure of the biota in offshore waters. We also detected some PFRs such as TCIPP in coastal fish specimens with increasing concentration trends during the last decade. The accuracy/uncertainty of the predicted data on bioaccumulation of PCBs obtained by using the global model FATE was evaluated by comparing with the observed data on PCBs. Based on the global PCB inventory including those from e-wastes, the FATE model predicted no declining or increasing trends of bioaccumulation of PCBs in East China Sea/Kuroshio regions during the last decade.