

SII-3-2

PCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方針に 資する分析化学的研究 (JPMEEERF18S20320)

研究代表機関／研究代表者：愛媛大学／高橋 真
研究実施期間：平成30年度～令和2年度

【研究分担機関／分担者】

- 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針の検討
分担機関／担当者： 愛媛大学／高橋 真(リーダー)・国末達也
- 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
分担機関／担当者： 新潟大学／半藤逸樹(リーダー)・奈良間千之
- 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
分担機関／担当者： 佐賀大学／上野大介(リーダー)

はじめに(研究背景等)①

PCB汚染の現状

日本を含む多くの先進工業国では、1980年代以降概ね低減傾向
外洋域などでは汚染回復の遅延等の報告あり¹⁾

アジアの開発途上国・新興国における汚染拡大や環境負荷の増大

国内外におけるPCB処理対策

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)・2004年発効
PCBs含む12種の既存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の推進

国内におけるPCB特措法の制定とPCB廃棄物等の適正処理推進

継続的な環境モニタリング等による規制・対策効果の評価が求められる

- 水圏生態系の底質や高次消費者を対象とした包括的な汚染の時系列評価
- 多媒体モデル・観測データの統合によるPOPs動態予測や生態リスク評価
⇒今後のPCB・POPs環境管理方策の検討に資する基礎情報が必要

はじめに(研究背景等)②

新規POP_s・候補物質に関する課題

既存POP_s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 ⇒2009年以降新たにPOP_s条約の附属書に追加

ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)、ヘキサブROMシクロドデカン(HBCDs)、短鎖塩素化パラフィン(SCCPs)、など

新規POP_s:生産・利用の規制後も、含有製品の利用や廃棄、再生利用などを通して、長期に環境負荷が継続、近年・今後の動向に関する情報収集が必須

POP_s候補物質:既存・新規POP_s以外にも類似の環境残留性や潜在的な生態リスクを有する物質が存在する可能性、通常モニタリングによる物質特定が困難

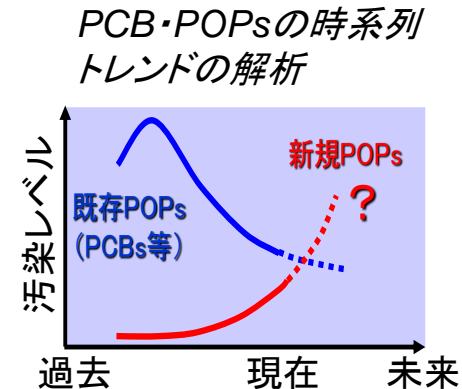
新規POP_s・候補物質に関する測定技術開発や調査研究が必要

- 既存POP_sと併せた新規POP_s・候補物質の時空間分布の把握と評価
- 通常モニタリングの枠を超えた網羅的な候補物質のスクリーニング
⇒新規POP_s・候補物質含む包括的な監視体制の構築と対策の検討

研究開発目的

S1. 環境・生態系におけるPCB・POPの時系列評価と環境管理方策の検討

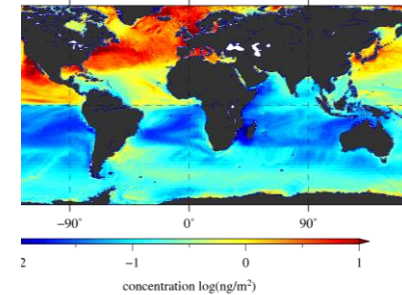
- 継続的な環境モニタリング・発生源解析に適した分析法の最適化・迅速化を行う
- 堆積年代の解析された海洋・湖沼の底質堆積物柱状試料(底質コア試料)を用いて、PCB汚染の時系列変化や発生源寄与を解析する
- 愛媛大学es-BANKに長期保管された野生生物試料を活用し、生態系におけるPOP汚染の過去復元と時系列変化の解析を行う



S2. 数理モデルを用いたPCB・POPの環境負荷解析と生態リスク評価

- 最新の排出量インベントリデータを用い、全球多媒体モデル「FATE」によるPCBs動態の検証と地球規模の環境負荷予測手法を確立する
- PCBs以外のPOPの仮想排出量シナリオ策定に向け、FAOSTAT等社会経済統計の収集および解析を行う
- 環境モニタリングデータプラットフォーム「ChemTHEATRE」への海洋生態系のPOP観測データを収集・登録を進め、FATEによる環境負荷予測結果を比較検証する

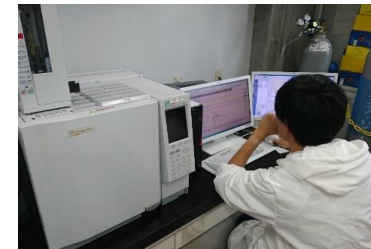
多媒体モデルFATEによる
環境負荷予測



S3. PCB・POP関連物質の一斉／網羅分析の確立と時空間分布の解明

- 一斉／網羅分析法「AIQSターゲットスクリーニング法」の最適化と測定可能物質種の拡充を図るとともに、認証標準物質等を用いた分析精度・確度の検証を行う
- 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
- 底質コア試料等に一斉／網羅分析法を適用し、既知POPの時系列変化を検証するとともに、環境中濃度が近年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

一斉／網羅分析法による
スクリーニング



研究目標

全体目標: 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

サブテーマ	研究目標
2-1	<ol style="list-style-type: none">1. 沿岸・湖沼の底質コア試料を用いたPCB・POPs時系列解析・評価2. 長期生物保管試料を用いた生態系におけるPCB・POPsの時空間分布の解明3. 研究総括、包括的環境管理方策の検討と基礎情報の提示
2-2	<ol style="list-style-type: none">1. 全球多媒体モデル等に基づく各種POPsの地球規模生態リスクマップの作成2. ChemTHEATREを通じた情報公開と環境モニタリング・モデリング研究の推進3. Planetary Boundariesの定量化や汎用的生態リスクマップの提案
2-3	<ol style="list-style-type: none">1. 新規一斉/網羅分析法による環境化学物質スクリーニング分析の実施2. 時系列変化の解析と「要検討物質」の特定3. 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の提示

研究開発内容:サブテーマ1

1. PCBs分析法の高度化:PCBs・BFRs一斉前処理、簡便・迅速精製法の開発
2. 海洋・湖沼底質コア試料の採取・堆積年代解析とPCB・POPs等の測定
3. 野生生物試料(es-BANK保管試料)の選定・追加採取とPCB・POPs等の測定
4. PCB・POPsの時系列トレンド・発生源等の解析と環境管理方策の評価・検討

堆積物柱状(底質コア)試料

・別府湾・琵琶湖・大阪湾の底質コア試料

^{210}Pb 測定等による堆積年代等の解析
堆積年代の層位別にPCB・POPsを分析

→ 全地点:PCBs(全異性体)・PBDEs・NBFRs
別府湾:SCCPs・DRCs

(PCDD/Fs・PBDD/Fs・Mo-DiBPCDD/Fs)

各種相関解析、クラスター
解析、国内および国外の
調査事例との比較・解析



生物環境試料バンク(es-BANK) 長期保管試料

- ・沿岸性および外洋性鯨類(脂皮試料)
カズハゴンドウ・ネズミイルカ・イシイルカ・スナメリ
- ・陸上鳥類(トビ肝臓試料)
- ・魚介類(瀬戸内海イガイ・カキ・マアジ)

→ PCBs・DDTs・CHLs・HCHs
・PBDEs・HBCDs

PFRs12化合物(魚介類のみ)
重回帰分析、過去調査事例
との比較・解析



他サブテーマに分析データ・試料を提供・各種検証

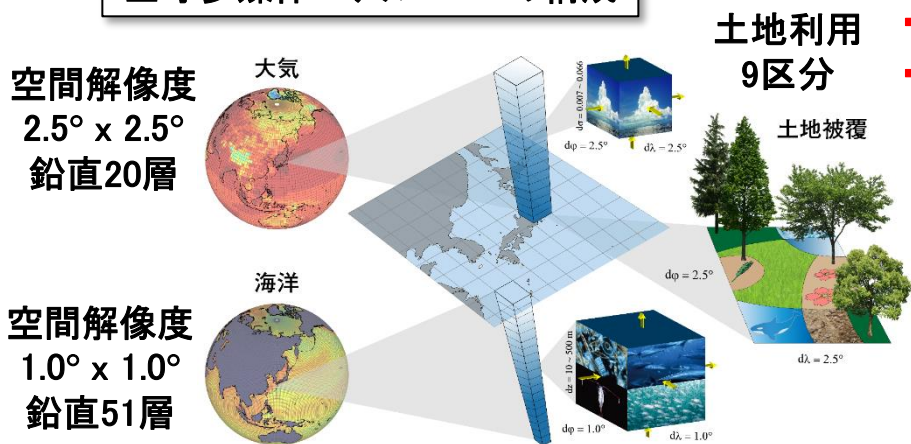
研究開発内容: サブテーマ2

1. 全球多媒体モデルFATE¹⁾の改良、検証と不確実性解析
2. POPs (PCB以外)の仮想排出量のシナリオ策定
3. QSPR-QSARモデリングと高次消費者の生態リスクマップの作成
4. オンラインプラットフォームChemTHEATRE等による一般公開



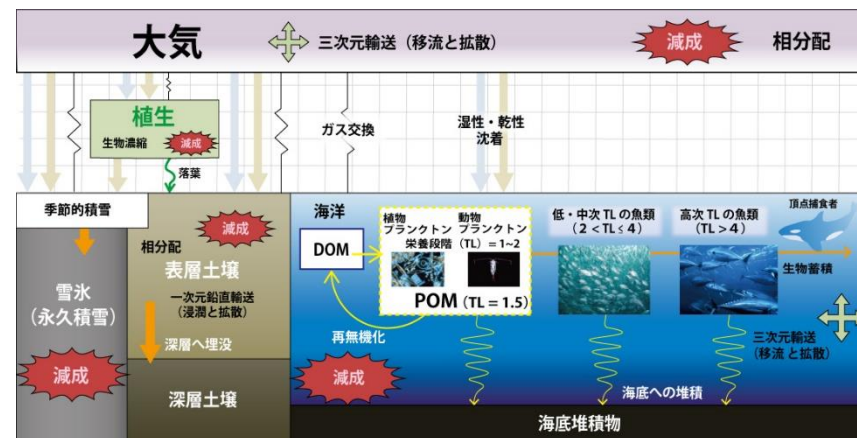
<https://chem-theatre.com/>

全球多媒体モデルFATEの構成



<FATE検証・解析>

- ・PCBsの観測データとの比較
- ・ベイジアン・エミュレーターによる不確実性解析



+ E-wasteの影響を加味した最新PCBs排出量シナリオデータ²⁾を利用

+ 気候変動シナリオデータ (大気物理・化学データ、海洋物理データ、海洋生物地球化学データ等)

QSARモデリング: PCBs・POPsの毒性等価係数 (TEF)・神経毒性等価係数 (NEF) を導出

PCBs・11異性体のFATEによる曝露量予測 × NEF = 高次消費者における全球生態リスクマップ

1. Handoh IC, Kawai T (2014) *MPB* 85, 824-830.
 2. Breivik K, et al. (2016). *ES&T* 50, 798-805.

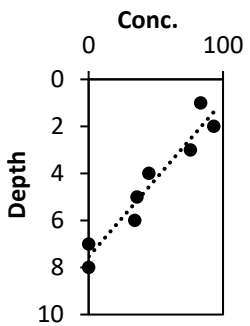
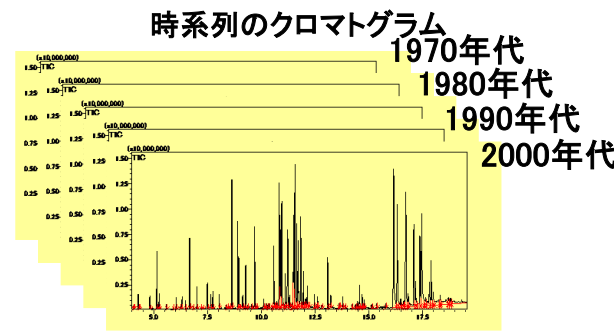
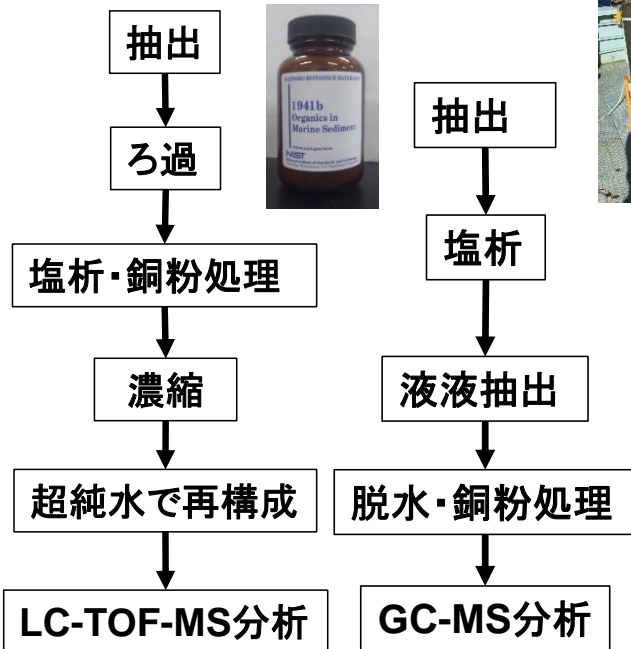
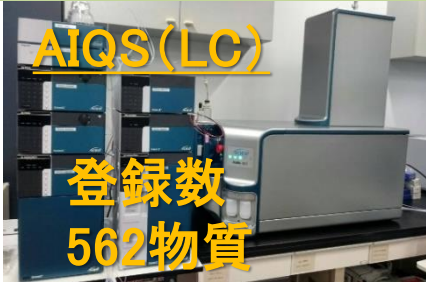
研究開発内容: サブテーマ3

1. 自動同定・定量データベースシステム (AIQS)¹⁾のデータ拡充
2. 試料前処理法の検討と認証標準試料・環境試料を用いた相互検証
3. 一斉/網羅分析法による環境試料の化学分析と時系列トレンドの解析
4. 「要検討物質」のリストアップとPBT特性の評価および同定化合物検証

・NIST SRM (1941b) Marine sediment
 ・海洋生物・底質コア試料



データベースへのPFRs
 21物質の情報追加



- ➡ プロファイリング解析(差分解析)による網羅検索
- ➡ 生物濃縮および底質中濃度上昇傾向の把握
- ➡ 既存情報に基づくPBT特性*の評価

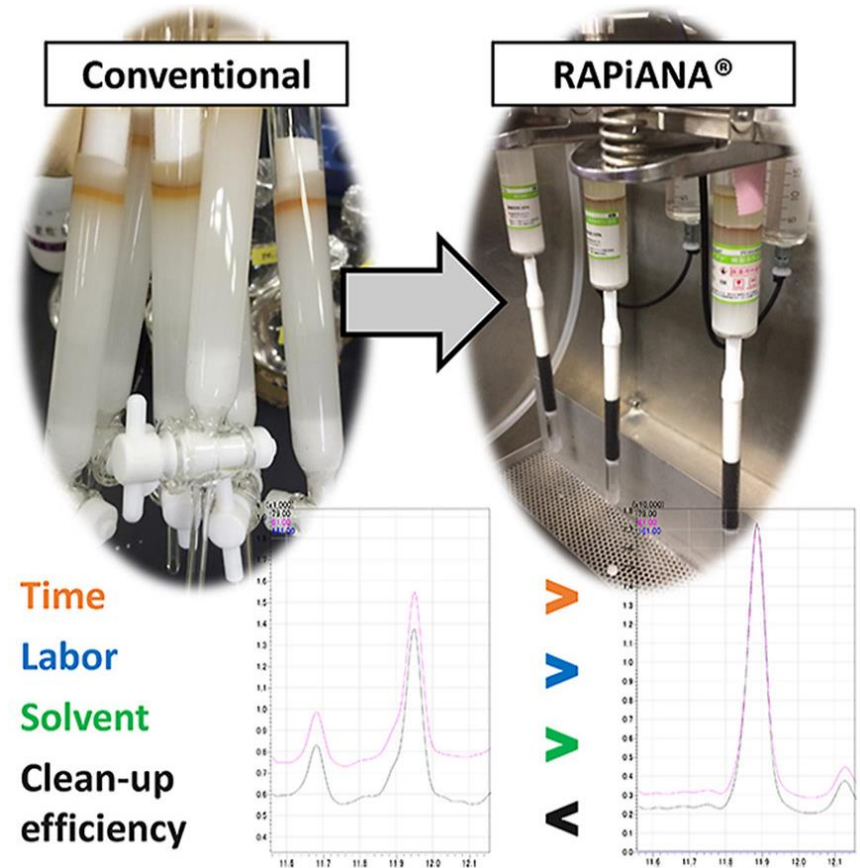
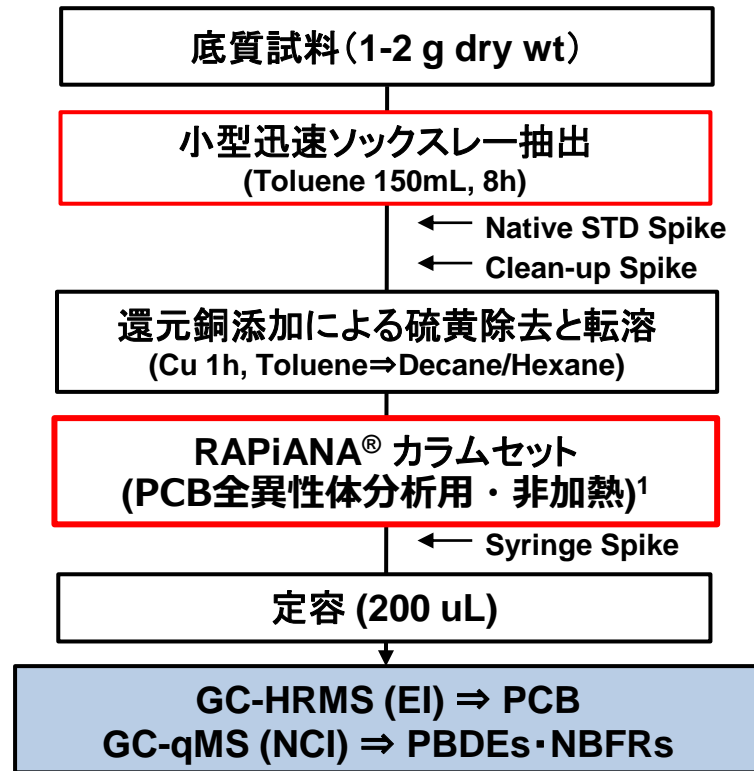
要検討物質の選出

1) Kadokami K, et al. (2005) J. Chromatogr. A, 1089, 219.

*Persistent, Bioaccumulative and Toxic nature (European Chemicals Agency等データベース利用) 8

成果の概要・S1: PCB分析法の高度化(+BFRs一斉前処理)

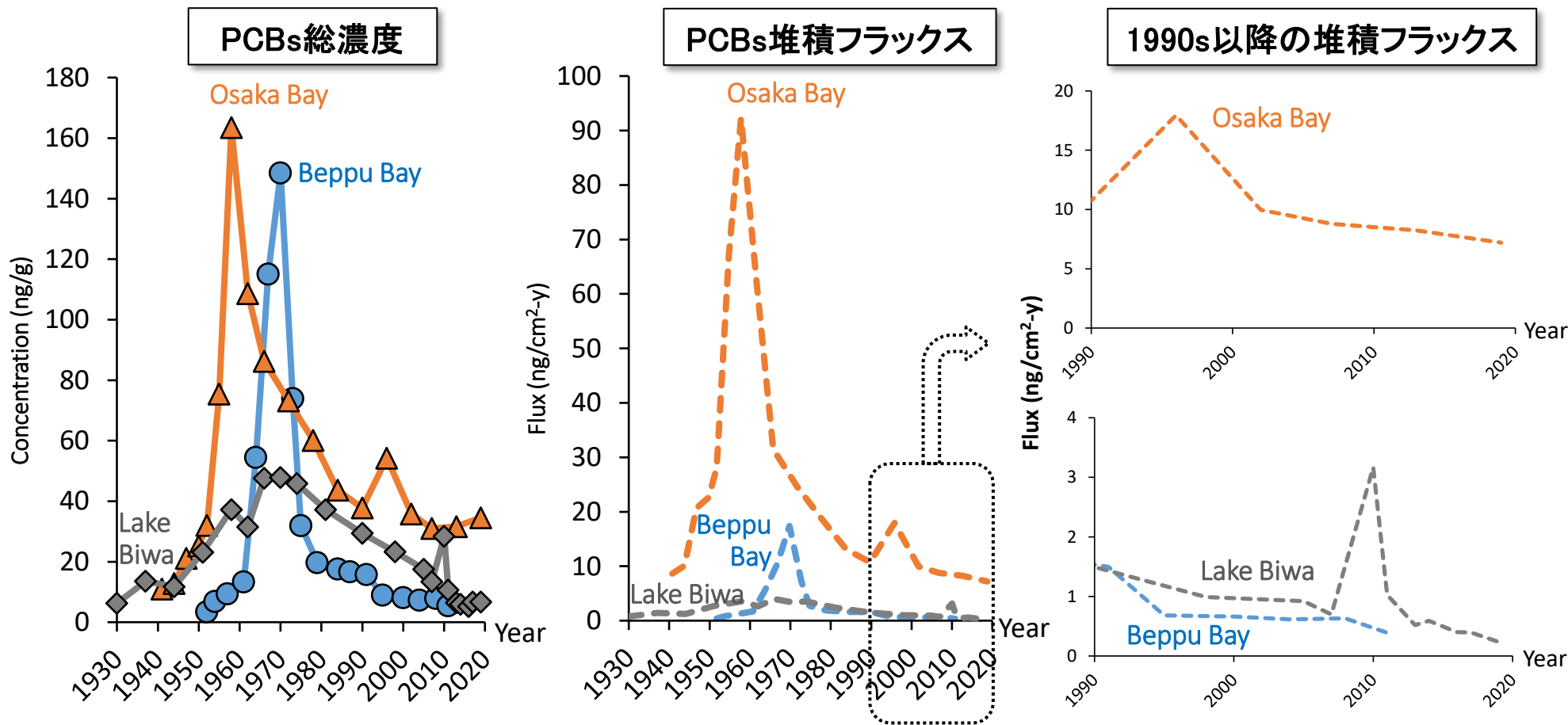
環境省「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法
マニュアル(第3版)」等を元に改良



- PCB全異性体と主要PBDEs異性体、NBFR4種の同時一斉前処理可能
- 従来法と比較して、分析時間を約1/3、使用溶媒量を1/5に削減
- **本研究における底質コア試料等の分析ハイスループット化**

PCB廃棄物の計測 + POPs環境モニタリング・BFRs廃棄物の計測へ応用可能

成果の概要・S1: 底質コア試料のPCBs時系列トレンド解析



別府湾・大阪湾: 国内のPCB生産・使用統計やPCBs排出予測モデルの推計(SII-3-3)と一致
 ⇒ 2000年代以降も漸減傾向にあり、近年のPCB処理対策の効果が示唆

大阪湾: 震災に起因すると思われる環境負荷の上昇(1995-96年)(後述クラスター解析参照)
 ⇒ 継続的モニタリングと負荷上昇時の要因把握等に関する調査体制の整備は必要

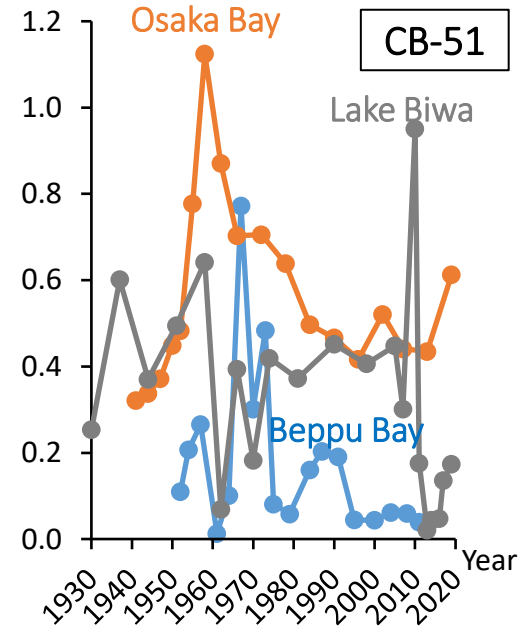
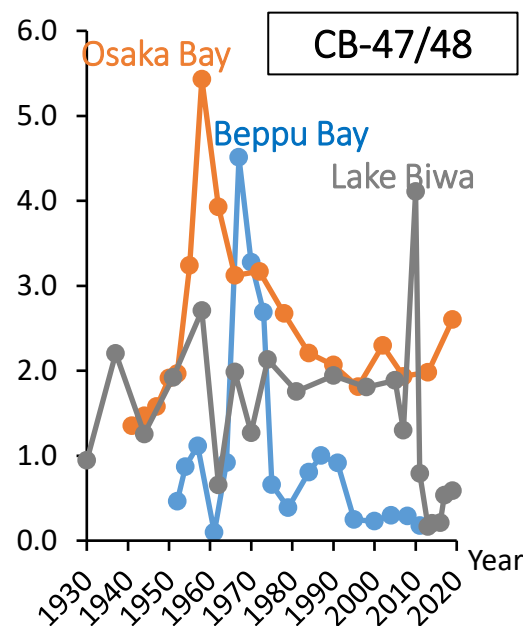
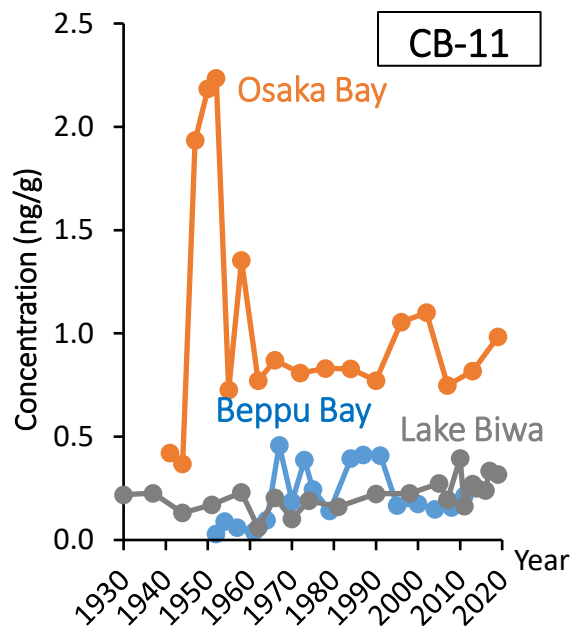
成果の概要・S1: PCBs発生源解析・非意図的生成の評価

・ダイオキシン様PCBs (DL-PCBs)

時系列変化がPCB総濃度と概ね一致、相関分析・PCAにおけるPCB製剤中主要異性体との相関が高い
⇒ 主要な発生源はPCB製剤(燃烧起源等非意図的発生はマイナー成分)

・MoCBs, CB-11, CB-47/48/75, CB-51, -209

時系列変化がPCB総濃度と異なる、相関分析・PCAにおけるPCB製剤中主要異性体との相関が低い
⇒ 非意図的発生源¹⁻⁴⁾からの寄与が大きい



¹ 平井・酒井 2017, 廃棄物資源循環学会誌27, 143等

² Anezaki K, Nakano T, 2014, Environ Sci Pollut Res 21: 998等

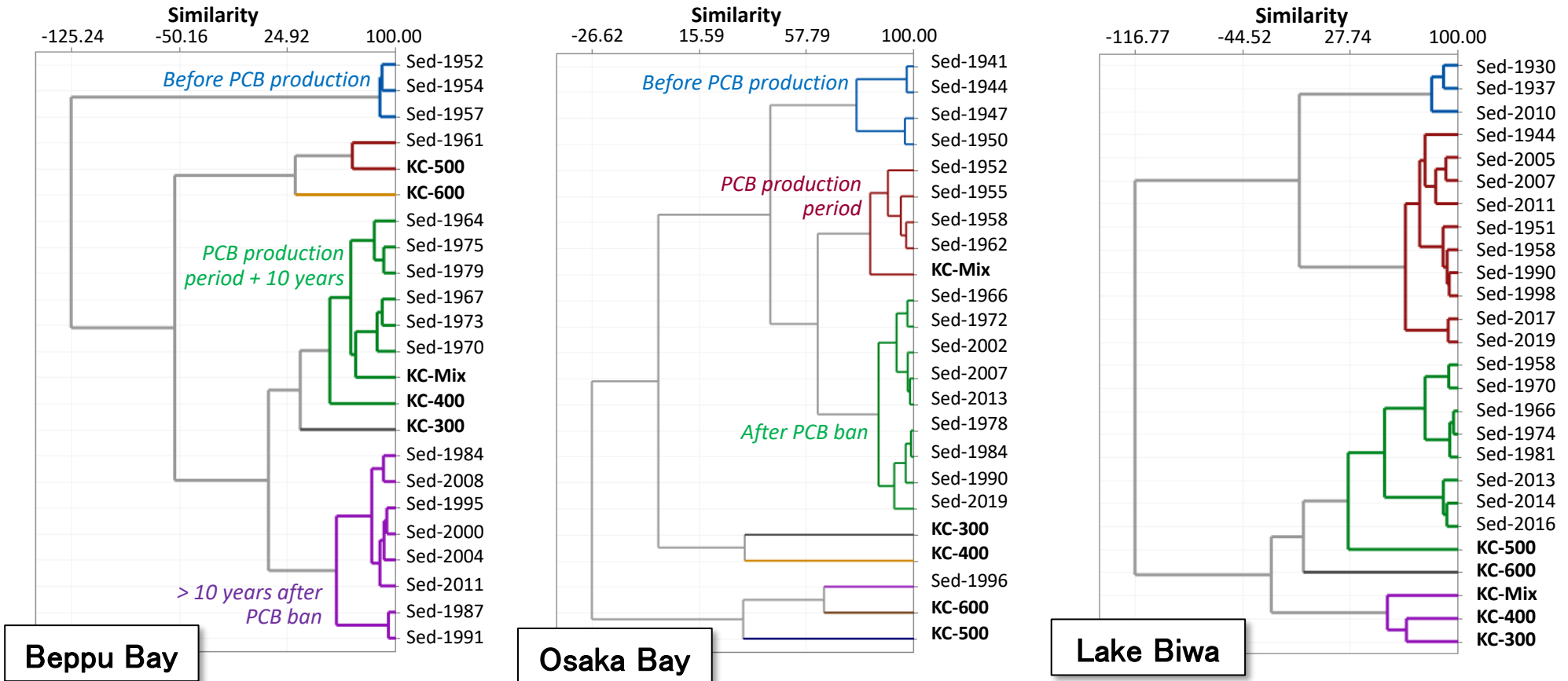
³ Bedard D, May RJ, 1996, Environ Sci Technol 30: 237等

⁴ Herkert N, Jahnke J, et al, 2018 Environ Sci Technol 52: 5154-5160等

今後発生源調査や排出インベントリー等の把握が必要

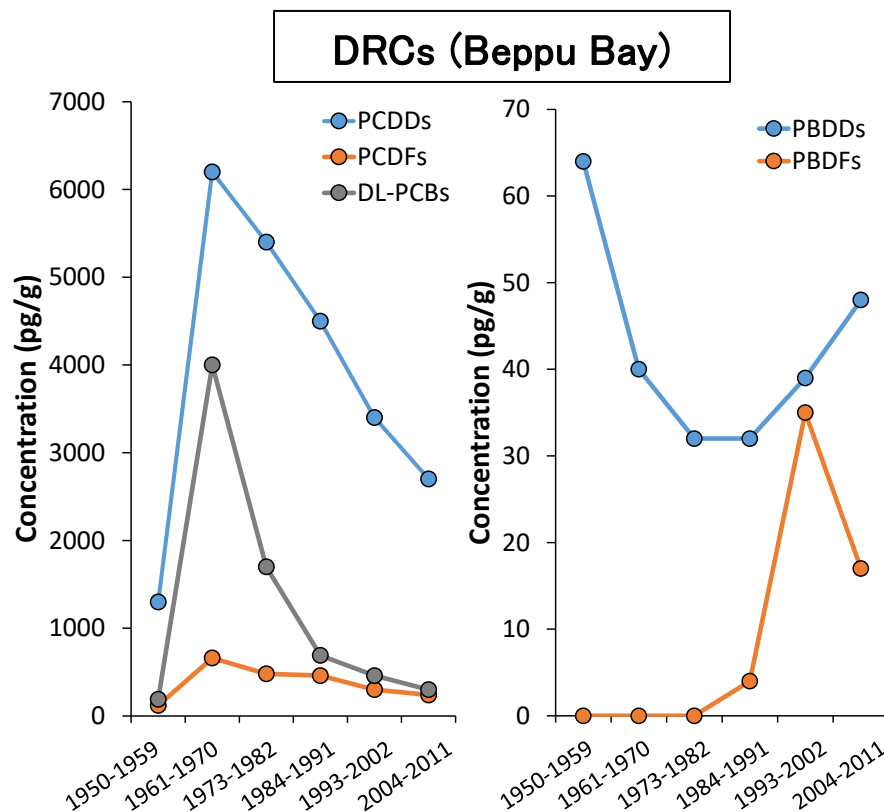
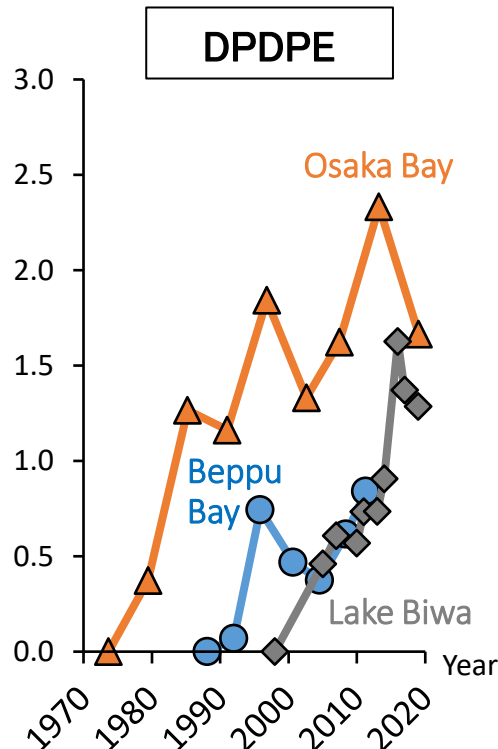
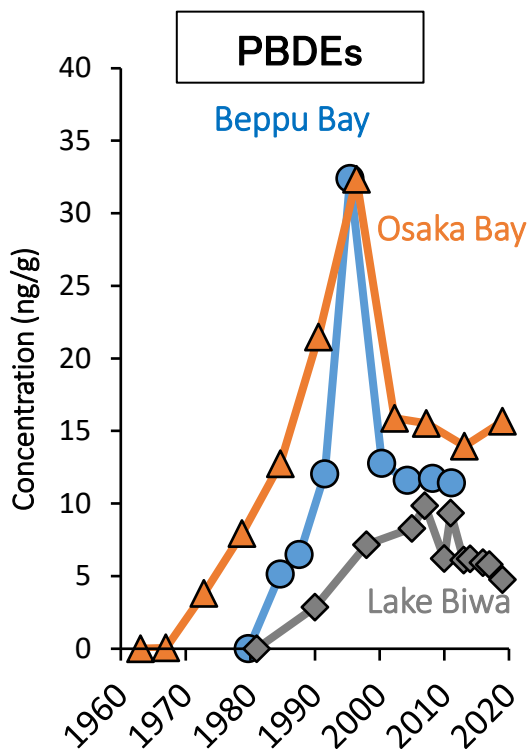
成果の概要・S1: PCBs発生源解析・PCB製剤寄与の評価

・底質コア試料およびPCB製剤中の主要30異性体組成に基づくクラスター分析



別府湾1960/70年代・大阪湾1950/60年代: KC製剤由来の直接的なPCBs負荷を反映
 大阪湾1996年頃: PCB製剤KC-600に類似したパターンが観測⇒震災による影響か

成果の概要・S1: 底質コア試料のBFRs・DRCs時系列トレンド解析



- ・PBDEs: ほとんどがDeBDE (BDE-209)
1990年代中頃にピーク、国内ストック推計に一致
- ・NBFRs: DBDPEのみ検出
表層(近年)ほど濃度上昇、需要量統計に一致
⇒ 今後の環境負荷の継続・上昇の可能性

- ・塩素化ダイオキシン類の濃度は低減
TEQ寄与のほとんどは塩素化ダイオキシン類
DL-PCBsのTEQもピーク時の約1/10に低減
- ・PBDFsの時系列トレンドはPBDEsと一致
⇒ PBDFsの主要発生源は、PBDE製剤等

成果の概要・S1: 鯨類脂皮におけるPOPs蓄積濃度の時系列変化

鯨類試料 (es-BANKアーカイブ試料)



ネズミイルカ
(1980-2010s)



イシイルカ
(1980-2010s)

外洋の寒冷海域

沿岸の寒冷海域



スナメリ (2000-2010s)

沿岸の温帯海域

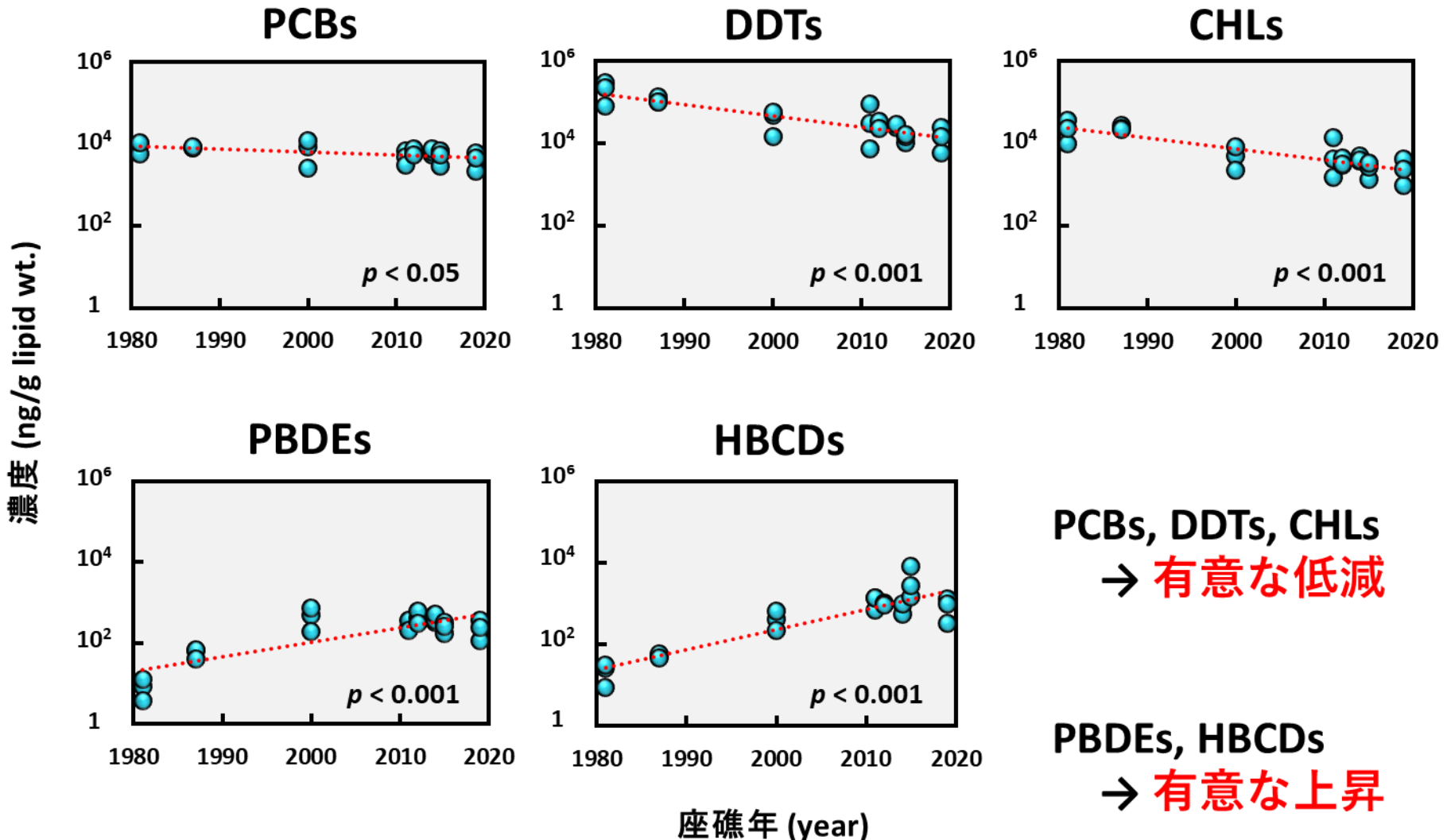


カズハゴンドウ
(1980-2010s)

外洋の熱帯～温帯海域

イシイルカ脂皮中POPs濃度の経年変化 (1980-2019年)

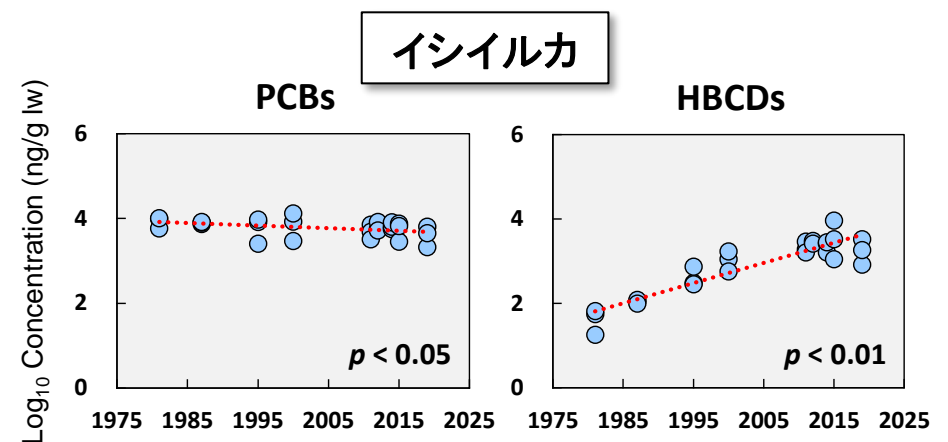
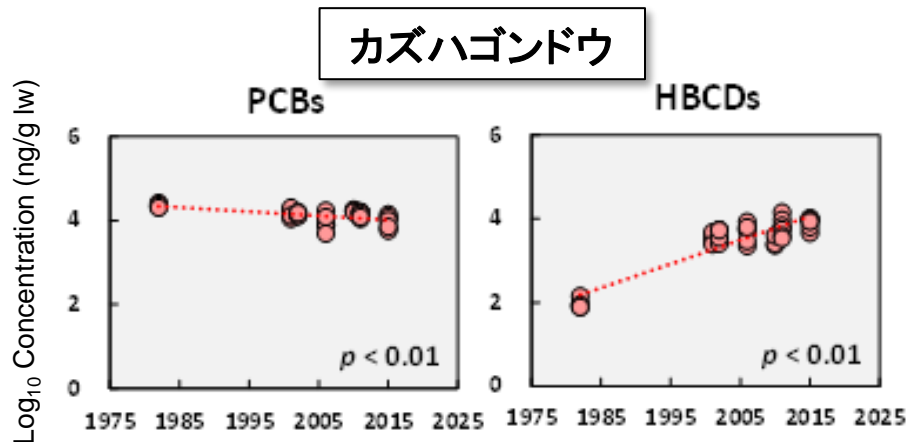
POPs濃度(対数)を従属変数、体長および座礁/採取年を独立変数とした重回帰分析の結果



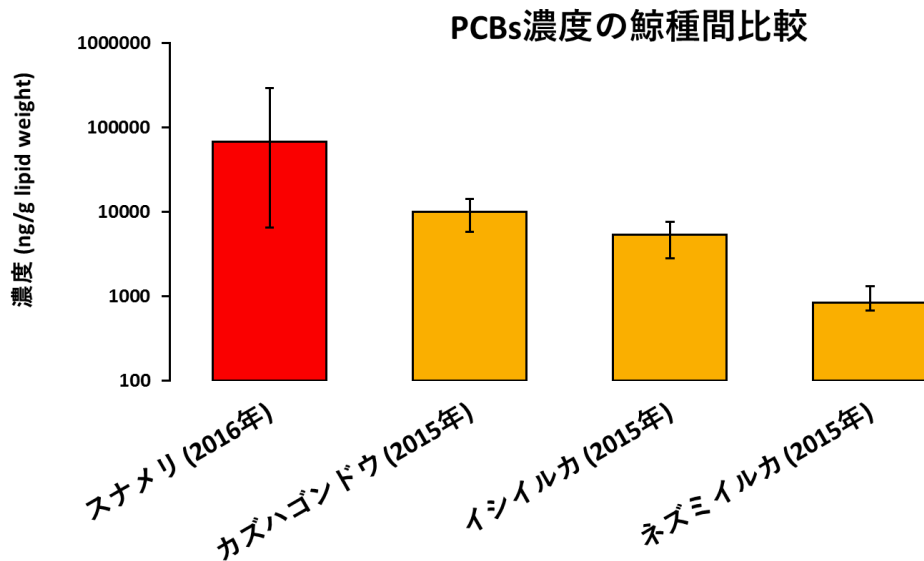
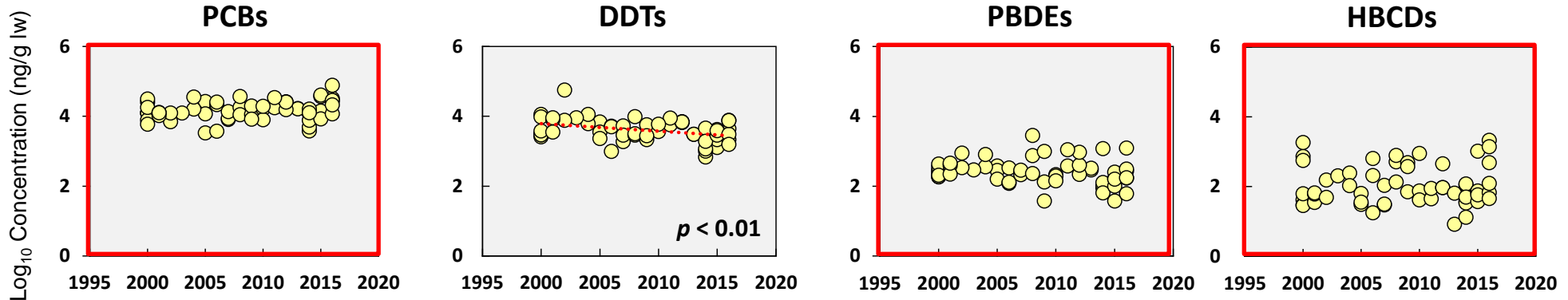
成果の概要・S1: 鯨類脂皮におけるPOPs蓄積濃度の時系列変化

鯨種 分布域	カズハゴンドウ 外洋・熱帯～亜熱帯域		ネズミイルカ 沿岸・寒帯域		イシイルカ 外洋・寒帯域		スナメリ 瀬戸内系群
	1982-2015	2001-2015	1985-2017	2001-2017	1980-2019	2000-2019	
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

アスタリスクは重回帰分析における「採取年」への有意性を示す (*: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$)



成果の概要・S1: スナメリにおける時系列トレンドと生態リスク評価



栄養段階高次・長寿命の野生動物ではPOPsの体内蓄積が長期化

とくに瀬戸内海東部のスナメリは近年の個体でもPCBsを高蓄積

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)¹⁾を35%の検体が超過

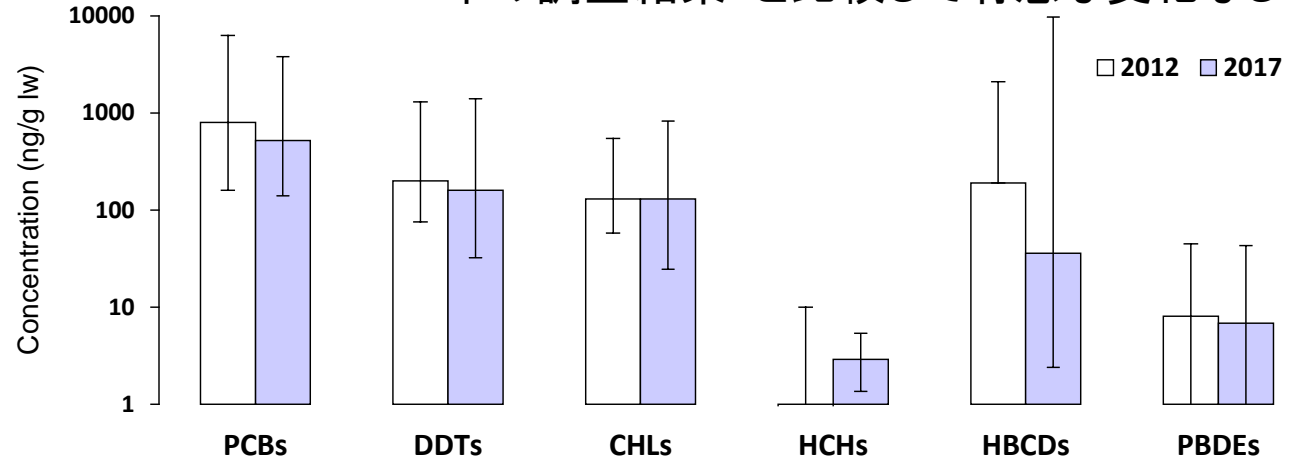
餌生物含む継続的モニタリングと詳細な曝露リスク評価が必要

成果の概要・S1: 瀬戸内海魚介類中のPOPs蓄積濃度

ムラサキイガイ



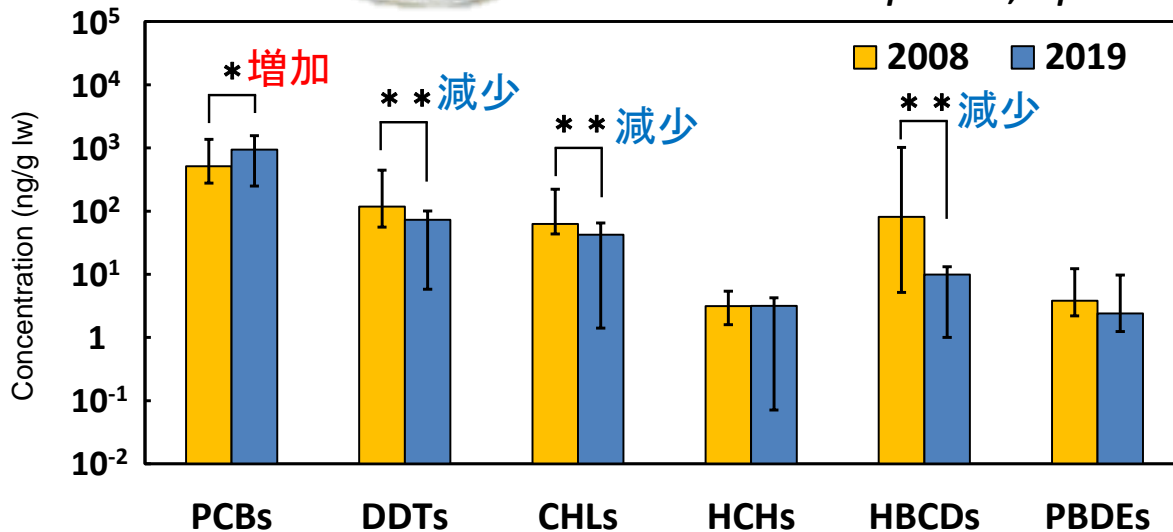
2005年の調査結果¹⁾と比較して有意な変化なし



マアジ



** $p < 0.01$, * $p < 0.05$



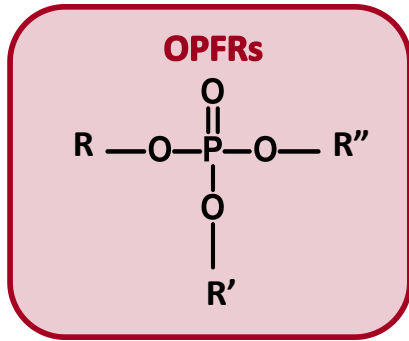
HBCDsによる局所的な汚染あり
(発泡ポリスチレンが発生源か)

2000年代以降も魚介類中のPCBs濃度は横ばい、または増加(とくに瀬戸内海東部で高値)

生態系におけるPCBsの蓄積や曝露は長期化
⇒生物相における蓄積や生態リスクの低減には相応の時間がかかる

1) Ueno, D., et al., 2010, Chemosphere 78: 1213.

成果の概要・S1: 瀬戸内海魚介類中のPFRs蓄積濃度

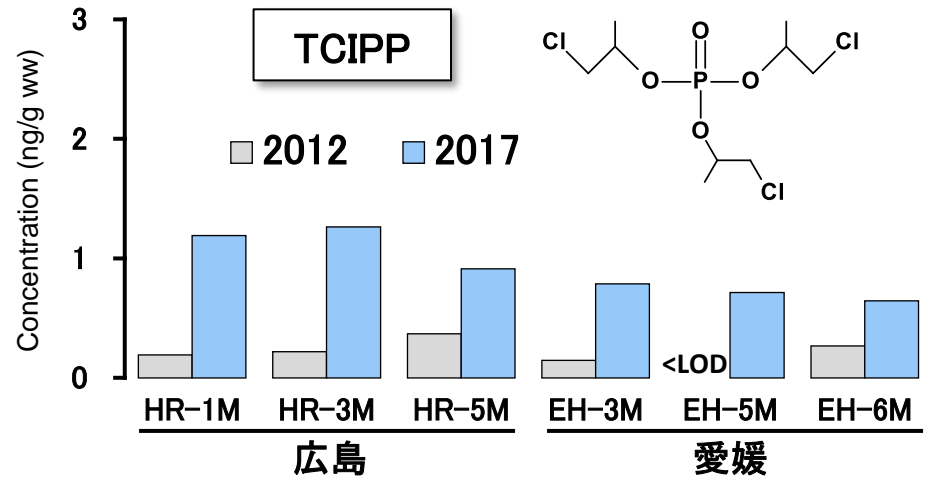
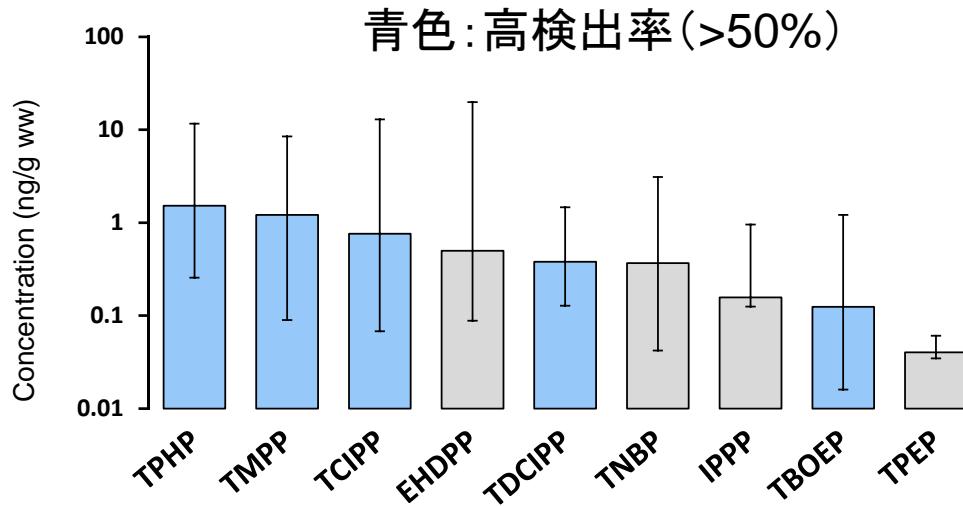


生物試料に適用可能なPFRs分析法の確立

超音波抽出法 + ENVI-Carb2/SPE

12化合物

TEP, TCEP, TPP, TCIPP, TDCIPP, TPHP, TNBP, TBOEP, TPEP, TMPP, EHDPP, TIPPP



・二枚貝から9種のPFRsが検出



・種間差あり
カキ > イガイ
潮間帯上部での曝露高い?

・TCIPP濃度は全6地点において2017年に採取したイガイで高値
⇒近年における環境負荷の上昇
今後の“要検討物質”の一つ

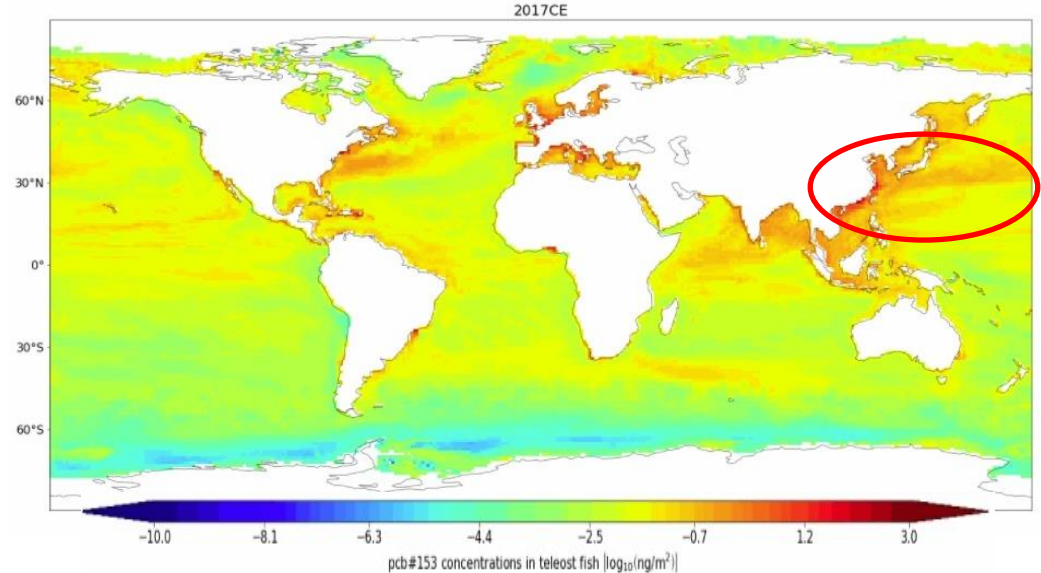
成果の概要・S2: 全球多媒体モデルFATEの改良とPCB動態予測

・最新版PCBs排出量インベントリデータを用いたFATEによるPCBs異性体22種×排出量3シナリオの再解析(1930~2100年)
 ⇒既報のモデル予測結果よりも**東アジア近海**や**亜熱帯循環帯**にも**負荷量の高い海域**を確認

⇒マリアナ海溝などの超深海域のPCB Fluxの予測も可能
 近年の深海底質コアの調査結果に基づくPCB Fluxの推算値¹⁾とも調和的な結果

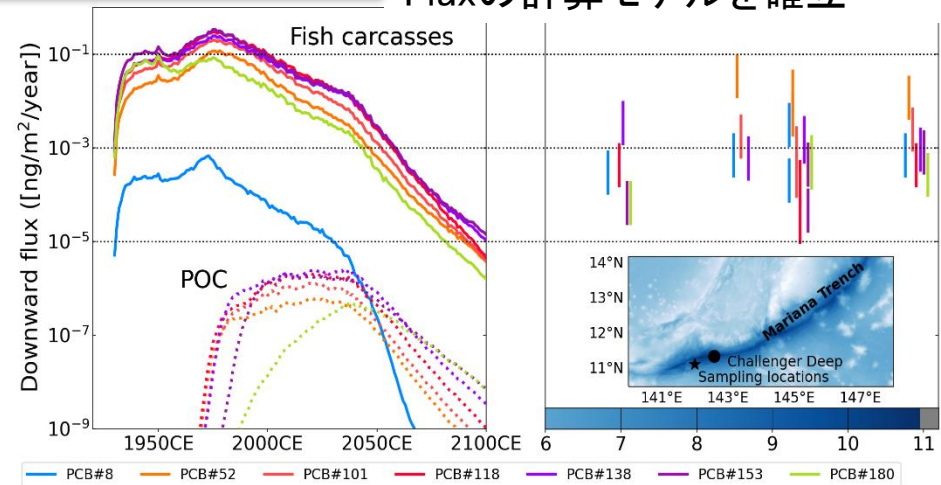
最新の知見を取り入れたグローバルなPCBs動態予測を達成

硬骨魚類のPCB-153負荷量(1950年-2017年)



マリアナ海溝域のPCBs Flux

5500m以深の深海域におけるPCBs Fluxの計算モデルを確立



1) Dasgupta et al. (2018) Geochem. Persp Let 7, 22-26.

成果の概要・S2: 全球多媒体モデルFATEの改良とPCB動態予測

・最新版PCBs排出量インベントリデータを用いたFATEによるPCBs異性体22種×排出量3シナリオの再解析(1930~2100年)

⇒既報のモデル予測結果よりも**東アジア近海**や**亜熱帯循環帯**にも**負荷量の高い海域**を確認

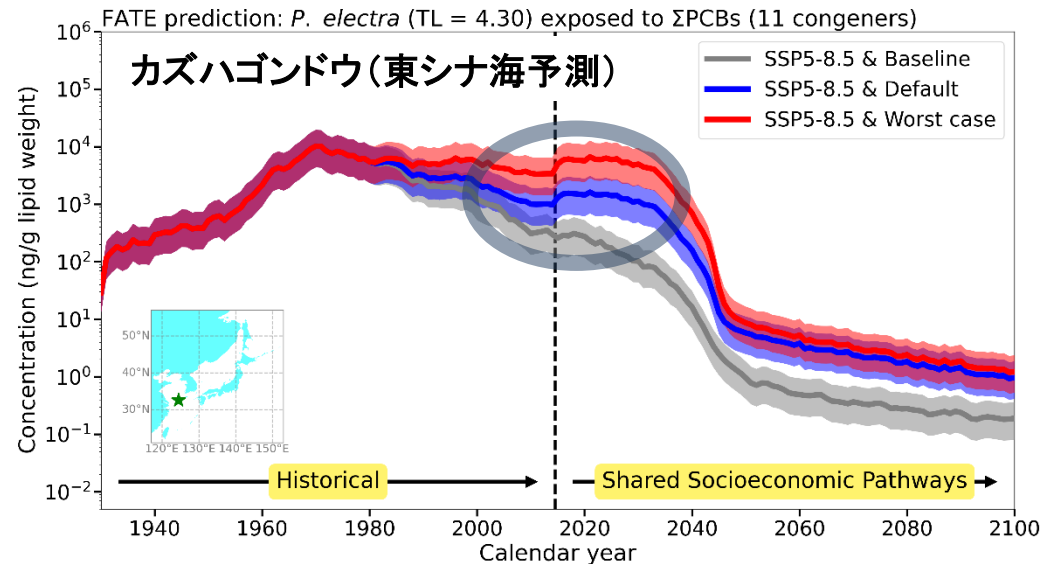
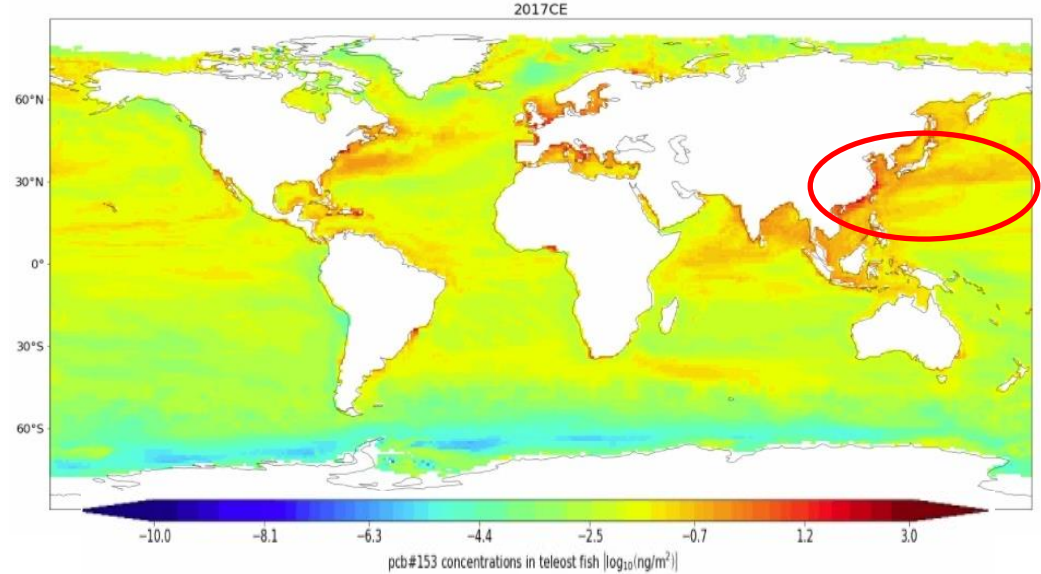
⇒e-wasteからの排出効果による**日本近海(亜熱帯域)**におけるPCBs負荷・生物蓄積の長期化を予測

サブテーマ1における**鯨類のモニタリング結果**や**日本近海の底質コア調査のレビュー**とも調和的



今後の環境政策検討のための基礎情報を提供

硬骨魚類のPCB-153負荷量(1950年-2017年)



成果の概要・S2: 観測データ等によるFATE予測結果の検証

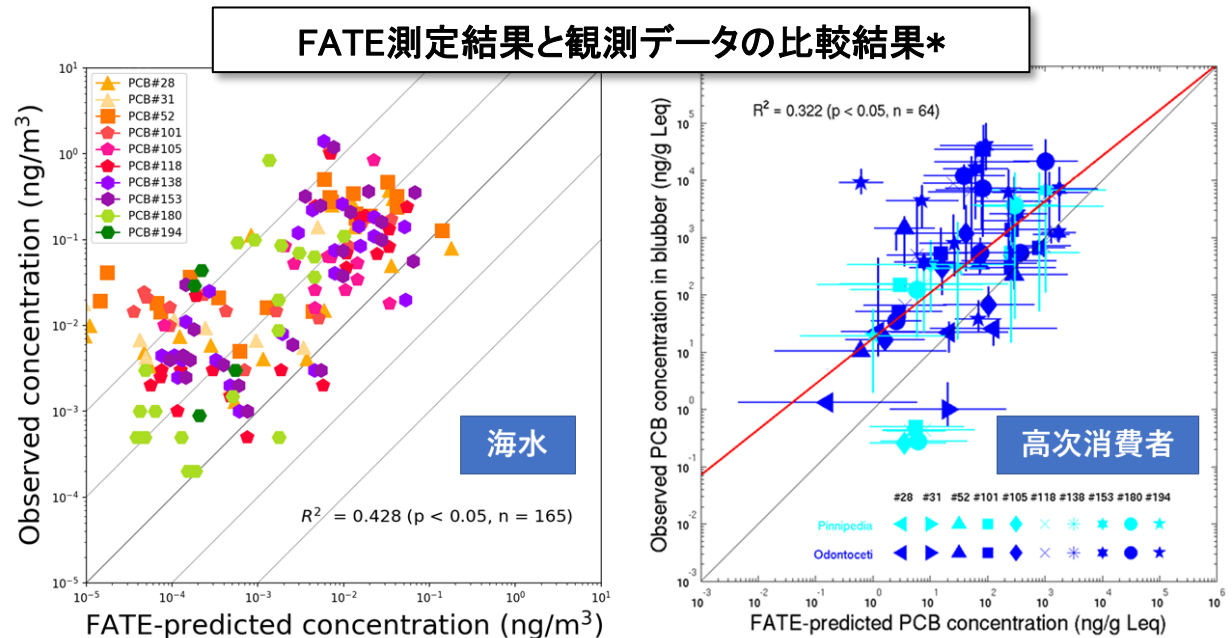
・ChemTHEATRE登録データを
活用した検証:
FATEのPCBs暴露量予測結果
(Worst case)とPCBs異性体の
観測データを比較
⇒FATEの予測結果と観測データは海水・高次消費者ともに**有意な相関**を示すが、**予測結果は観測値より1桁程度低値**

・ベイズ不確実性解析の結果:

log Kow, log Koa, log Kaw、Trophic Magnification factor (TMF) 等のパラメーターを対象
FATEによる予測結果の**不確実性は1~1.5桁程度**(上図・右)、**主な要因はTMF**
モデルの精緻化には鯨類など高次消費者をつなぐ**海洋食物網のTMFに関する情報が必要**



既存のPCB動態予測モデルよりも6種多い・全10異性体について予測結果を検証
ChemTHEATREへのデータ収集が進めば、PCB異性体22種について不確実性解析が可能



*図中のエラーバーは不確実性を示す

成果の概要・S2: 仮想排出量シナリオ策定と条約有効性評価

・PCBs以外のPOPs(Pesticides)に対する仮想排出量シナリオ策定:

POPsとして単独で貿易額・量や消費量を把握できる物質が少ない、間接的データからの排出量シナリオの構築にも代替可能な基礎データが不足

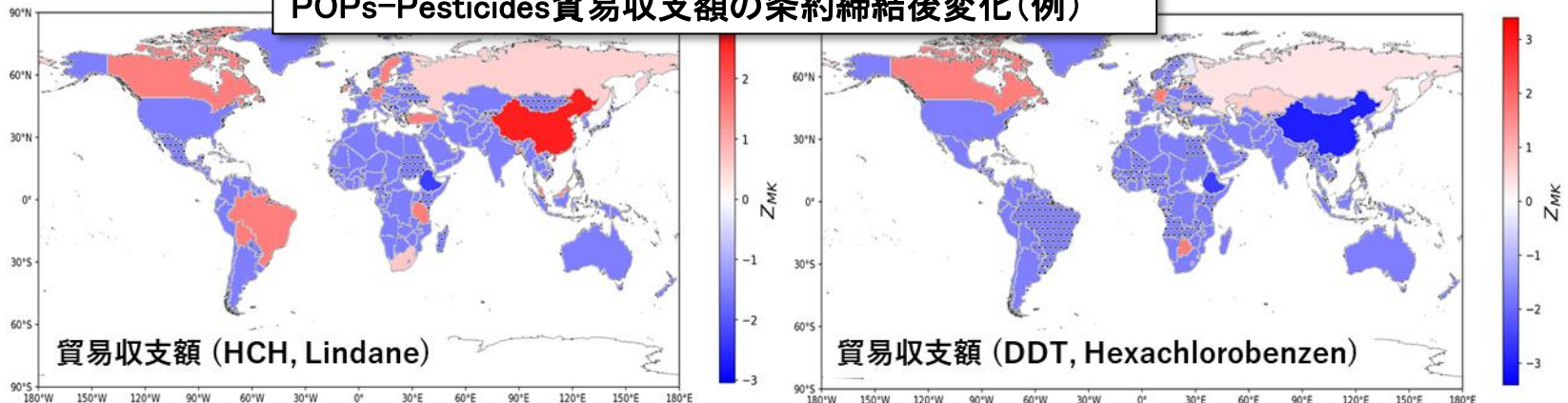
・POPs条約の有効性評価:

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

FAOSTATにおけるPOPs-Pesticidesのデータ存在期間

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	

POPs-Pesticides貿易収支額の条約締結後変化(例)



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。ドット柄は統計的に有意な傾向がある国を示す(p < 0.10)。

成果の概要・S2: QSPR-QSARモデリングと全球生態リスクマップ

・QSPR-QSARモデリングによる**PCB異性体のTEF**
およびNEF(神経毒性等価係数)推定:

塩素・臭素系POPs1,436種に対応するQSPRモデルからNEF導出のためのQSARモデルを開発、
双極子モーメント、分極率・分子量等の5つの分子記述子からなる線形重回帰モデルを採用

・高次消費者における**全球生態リスクマップ**作製:

PCBsによる生態リスク
=FATEによるPCBs曝露予測量×NEF

任意の栄養段階における消費者の生態リスク予測が可能

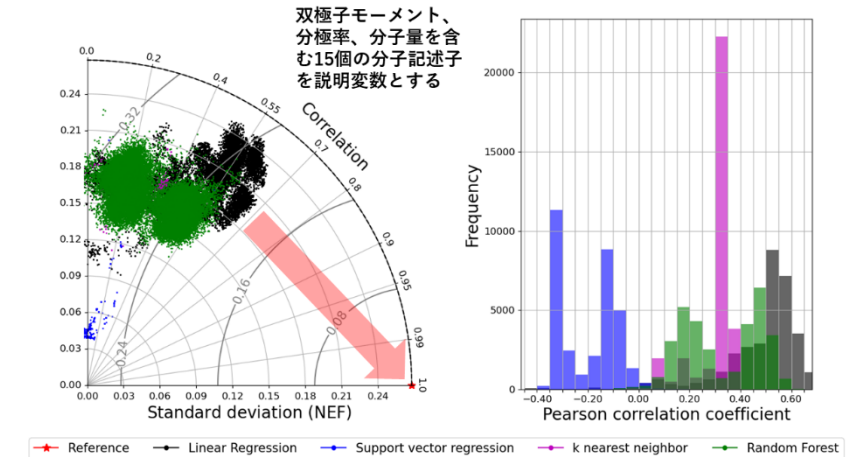
従来の推定よりも発展途上国・新興国付近の海域の負荷量大きい

全球多媒体モデルによる曝露量予測と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初の事例

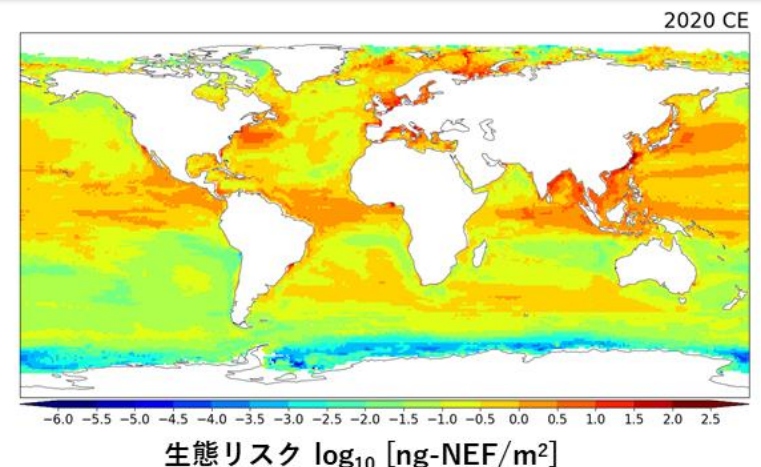
課題: PCBs以外のPOPsへの汎用化

PB“新規物質の導入(化学汚染)”の統合推進

4つの機械学習方法と15種の分子記述子に基づくNEF推定のパフォーマンス試験結果(左: Taylorダイアグラム, 右: ヒストグラム)



海産硬骨魚類(200m以浅)の生態リスクマップの一例



成果の概要・S2: オンラインプラットフォームChemTHEATREの利活用

- ChemTHEATREを中心としたオープンサイエンス推進:
拡張機能としてFate Output Visualiser (FOV)を開発
⇒ **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**
インターネット上に実装(下図)

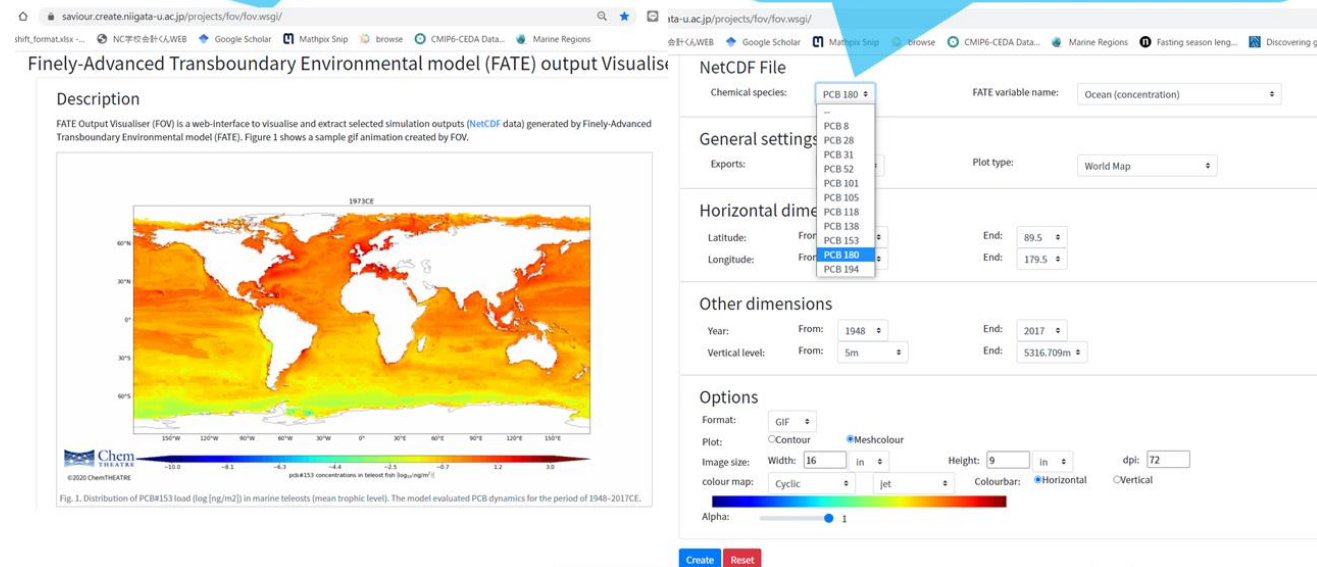
サイエンスコミュニケーション
イベントの開催(計4回)

ZOOM・YouTube**事前登録**
者数135名、当日は2,000
回を超える視聴回数(2021
年5月20日現在で3,471回)

今後のオープンサイエンス推進
に資する新たなオンラインプラ
ットフォームの構築を達成

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。



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

成果の概要・S3: 一斉/網羅分析法の開発・信頼性評価



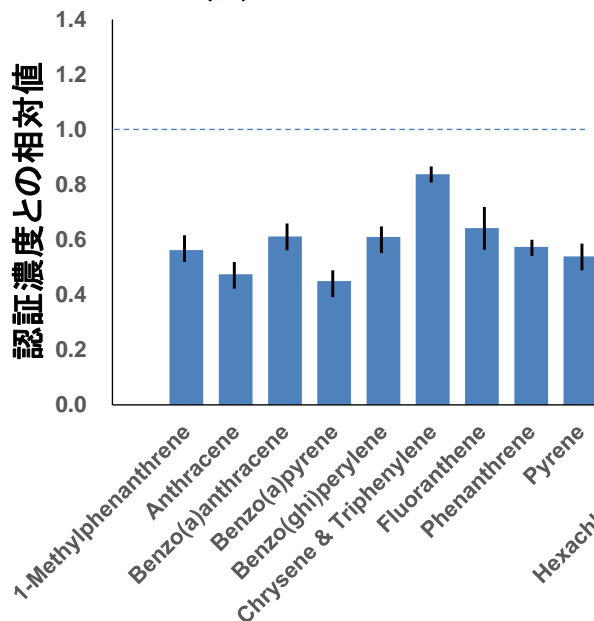
認証標準物質の測定

($n = 3$)

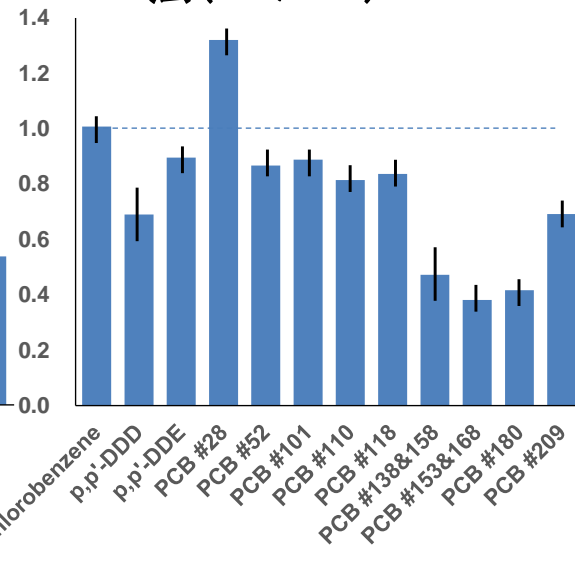
NIST SRM (1941b)
PAHs, PCBs, OCPsの
認証値と比較

再現性(精度)は良好(<20%)
濃度はやや低めに出る傾向(~0.5倍)
(試料マトリックス・夾雑物質の影響)
スクリーニング用途として良好な結果

Scan法

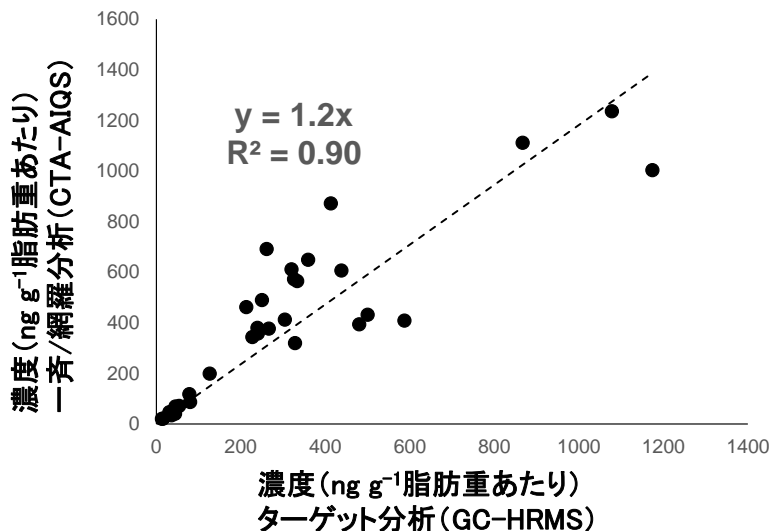


SRM法 (MS/MS)



スナメリ脂皮試料抽出物の測定 ($n = 3$)

PCBs・OCPsの測定結果について一斉/網羅分析 (AIQS-GC)とターゲット分析 (GC-HRMS)の結果を比較



AIQS分析とターゲット分析の濃度に良好な相関関係
比較的高濃度の試料場合は定量値も信頼できる範囲内にある

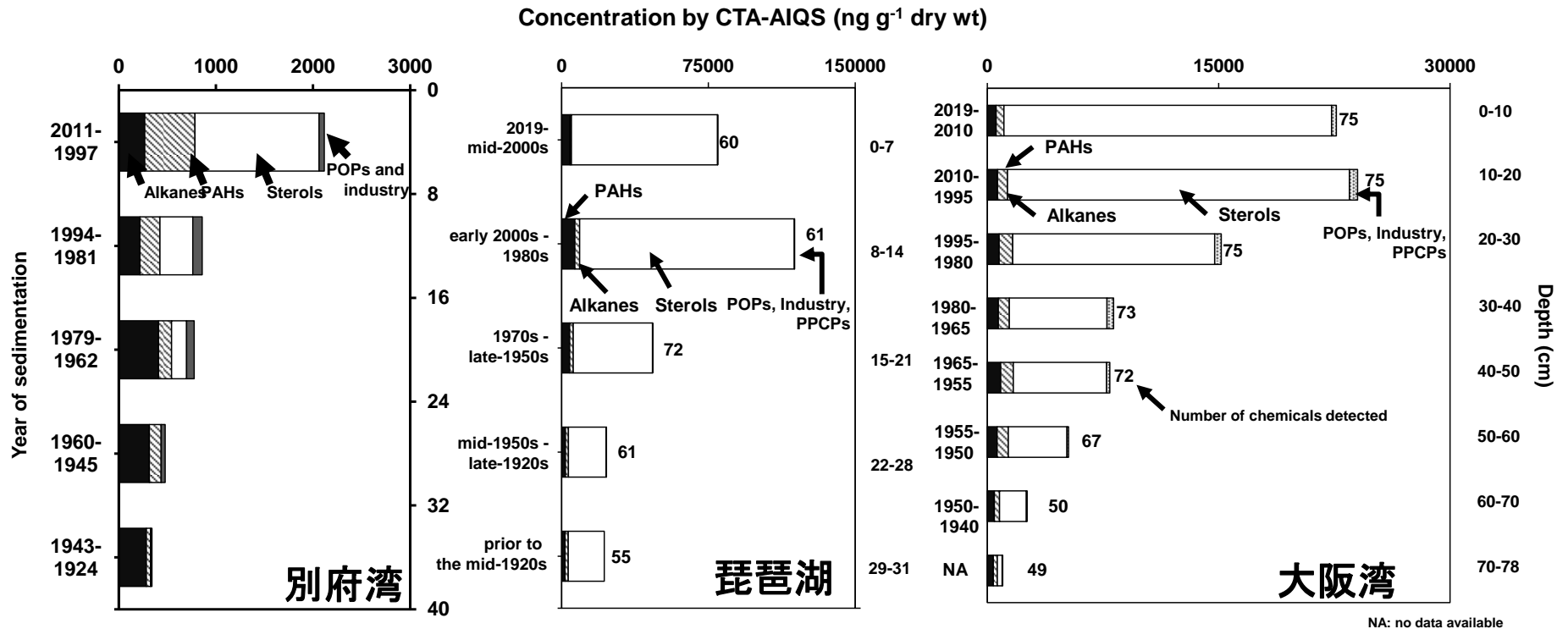
成果の概要・S3: 生物試料および底質コア試料の一斉/網羅分析

生物試料

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
⇒主要PCB異性体とDDEのみ検出

底質コア試料

別府湾、大阪湾、琵琶湖の底質コア試料を対象に一斉/網羅的分析を実施
⇒約70~80種の微量環境汚染物質が同定・定量

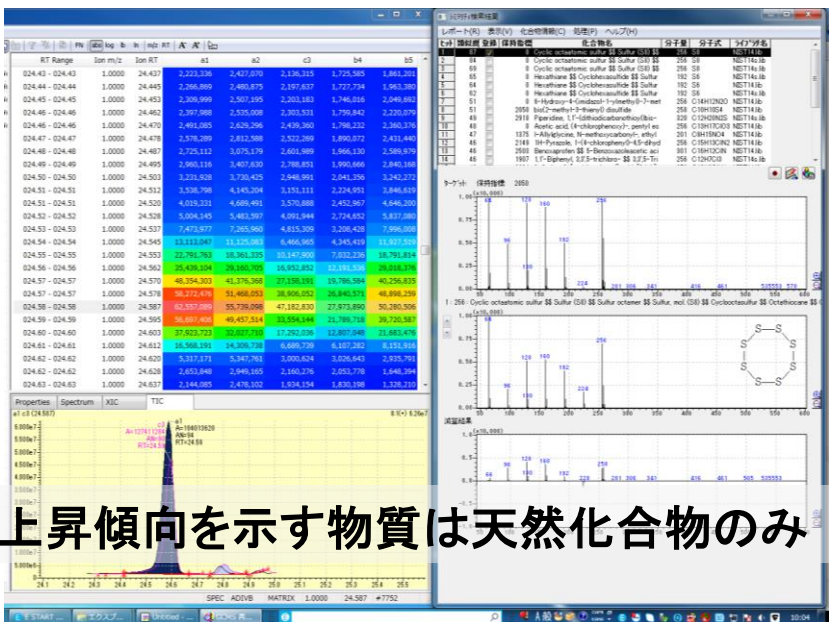


- ・総濃度は表層に向けて上昇傾向
- ・物質群濃度:ステロール類>アルカン類≒PAHs>POP_s・工業用薬剤・PPCP_s等

成果の概要・S3: 底質コア試料のMSスペクトル・プロファイリング解析

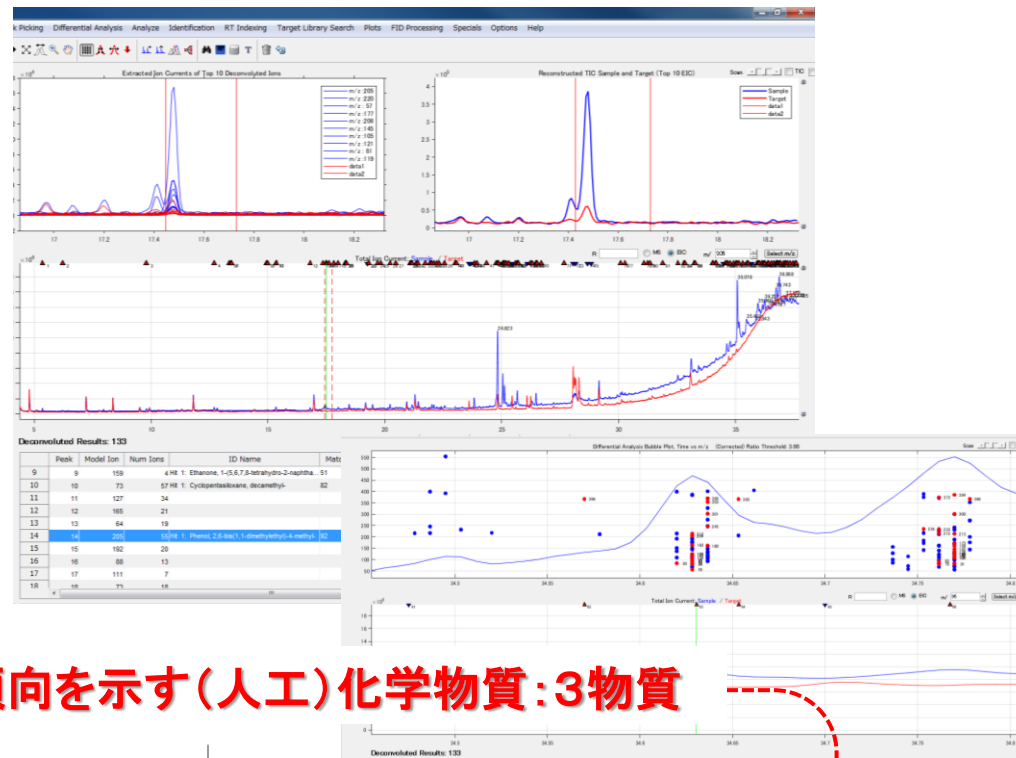
AIQSに登録されていない物質を検索

プロファイリングソリューション(島津)

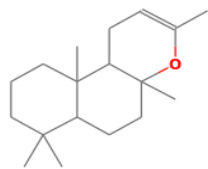


上昇傾向を示す物質は天然化合物のみ

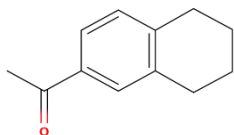
GC-Analyzer (MsMetrix)



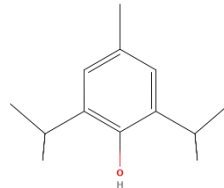
上昇傾向を示す(人工)化学物質: 3物質



1H-Naphtaho[2,1-b]pyran
用途不明



5',6',7',8'-Tetrahydro-
2'-acetoneaphthone
用途不明



ジブチルヒドロキシトルエン (BHT)
酸化防止剤、食品添加物、化粧品原料

成果の概要・S3: 底質コア試料中検出物質の時系列トレンド解析

個別の物質濃度を下記の①～③に分類

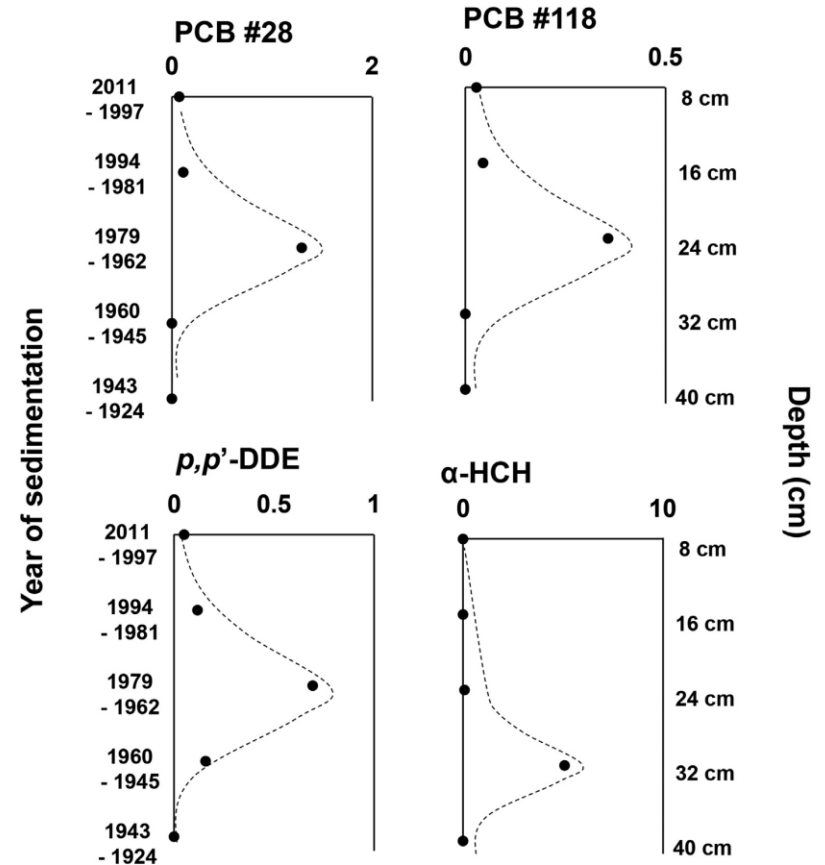
- ①特定のトレンドを示さない
- ②過去のある時期に濃度ピークを示す
- ③近年ほど濃度上昇を示す*

PCBs・OCPs等はほとんどが②のパターン

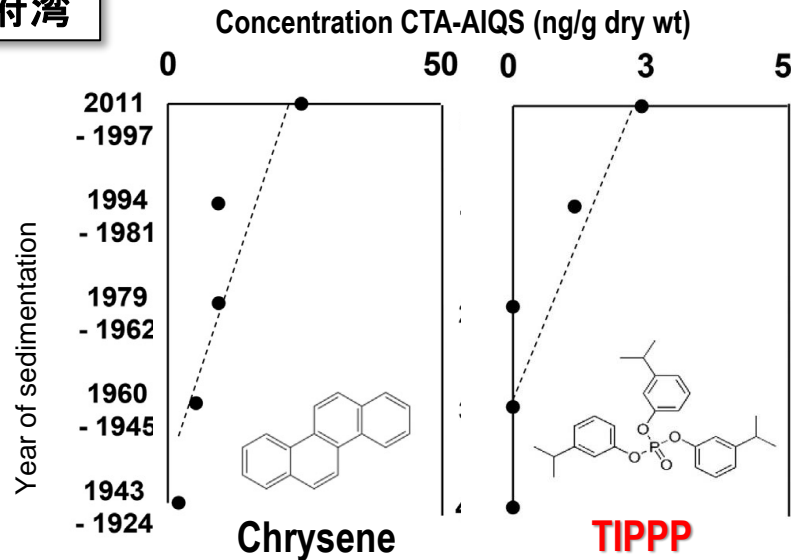
一部PAHsおよびTIPPPが③のパターンを示す

別府湾: POPs時系列トレンド

Concentration by CTA-AIQS (ng g⁻¹ dry wt)



別府湾



*検出率40%以上→最高濃度を100として相対化

→堆積年代に対して近似直線の傾きが20以上、かつ相関分析で $R^2 > 0.7$ 、 $p < 0.05$

成果の概要・S3: 要検討物質のリストアップと検証

③のパターンを示す物質についてPBT特性を評価
⇒ **要検討物質(CECs)として4物質がリストアップ**

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	Tris(2-isopropylphenyl)phosphate (TIPPP)	別府湾・大阪湾	○	○
TDMPP		大阪湾	○	×	×
4-Bromophenol		別府湾	○	×	×
Butylated hydroxytoluene (BHT)		大阪湾	○	×	×
PPCPs	Fexofenadine	大阪湾	○	?	△
	Diphenhydramine	大阪湾	○	?	△
	Clarithromycin	大阪湾	○	?	△

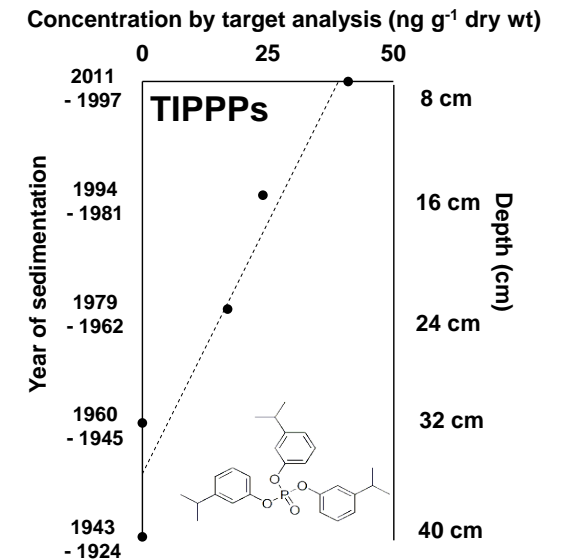
*PBT: Persistent (P), Bioaccumulative (B), and Toxic (T) nature

△: 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

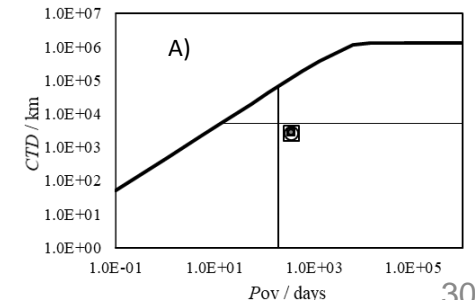
TIPPP関連物質「PIP(3:1)」はEPAのTSCA規制対象物質に指定¹⁾
今後詳細な汚染実態の把握とリスク評価が求められる

1) 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

ターゲット分析(LC-MS/MS)によるTIPPPの再測定



SII-3-1によるPOPs様特性評価
TIPPPs: 高残留性・長距離移動性あり



環境政策等への貢献

- **国内のPCB規制・廃棄物処理対策等の効果検証への貢献**
PCBsの環境負荷・生体蓄積の変遷に関する総合的な理解と状況把握に有用な知見
PCB規制・諸対策の効果や課題を検証するための根拠データの提示
ダイオキシン類対策等の環境政策の評価に係る基礎資料としても有用
- **POPs発生源対策など今後の環境管理方策の検討における貢献**
非意図的生成PCBsの排出実態調査や排出抑制対策を検討する際の根拠資料
今後の環境行政における新規調査・リスク評価対象としての“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知見
- **UNEP等国际的な環境保全プログラムやPOPs条約等への貢献**
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、生態系保全の重要性を支持する根拠データの提供
- **その他学術的・技術的・社会的な貢献**
Planetary Boundaries「新規物質の導入(化学汚染)」の定量化へのアプローチ
PCB・POPs関連物質のモニタリングに有用な新規技術の確立と情報提供
化学物質管理や生態系保全に係るオープンサイエンスの推進、リテラシー向上

研究目標の達成状況

サブ	研究目標	達成状況と特記事項	エビデンス
2-1	1. 底質コア試料を用いたPCB・POPs時系列解析・評価 2. 生態系におけるPCB・POPsの時空間分布の解明 3. 包括的環境管理方策の検討と基礎情報の提示	1. 設定目標を達成した：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。 2. 設定目標を達成した：瀬戸内海においては鯨類の他、魚介類についても詳細なPOPsモニタリングを行った。 3. 設定目標を達成した：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。	報告書： 図0. 1 図0. 2 図0. 3 図(1)-8 表(1)-2 図0. 4 誌上発表：1-6
2-2	1. 全球多媒体モデル等に基づく各種POPsの地球規模生態リスクマップの作成 2. ChemTHEATREを通じた情報公開と環境モニタリング・モデリング研究の推進 3. Planetary Boundariesの定量化や汎用的生態リスクマップの提案	1. 設定目標を達成した：PCB各異性体の生態リスク評価法の確立と地球規模生態リスクマップを提示した。 2. 設定目標を達成した：ChemTHEATERの拡充、情報公開プラットフォームの高度化を達成。サブ3-1への情報提供。 3. 概ね設定目標を達成した：開発された生態リスクマップを汎用化することで、PBの定量化や政策提言に向けた基礎資料として活用が可能。	報告書： 図(2)-5 図(2)-7 図(2)-10 図(2)-11 国民との科学・技術対話：2・他
2-3	1. 新規一斉/網羅分析法による環境化学物質スクリーニング分析の実施 2. 時系列変化の解析と「要検討物質」の特定 3. 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の提示	1. 設定目標を達成した：既存データベースの拡充等により、1700種を超える物質をスクリーニングした。 2. 設定目標を達成した：各候補物質の物理化学的特性・毒性評価を行って4種の「要検討物質」を特性した。 3. 設定目標を達成した：とくに米国TSCA規制対象に指定されたTIPPPIに関する基礎情報を提供できた。	報告書： 図(3)-6 図(3)-8 図(3)-10 表(3)-4 誌上発表：7-10
特記事項（当初目標を超えた成果、効率化、工夫等）			エビデンス
全体	当初目標としたPCBおよび既存・新規POPsを対象とした成果に加え、 代替臭素系難燃剤、リン系難燃剤、ダイオキシン類縁化合物等に関する基礎情報や新規の知見を得た。 サブテーマ間の測定結果や解析結果等の相互検証 を通して、新規分析法・解析法の妥当性や有用性を評価し、研究成果の信頼性の向上や今後の技術の発展に資する多くの情報やノウハウを得た。		報告書： 図(1)-8 図(2)-5 図(3)-5 図(3)-6 誌上発表： 2, 4, 5, 7, 8

目標を上回る成果が得られた

研究成果の発表状況

誌上発表(査読付き): **16件**

1. Anh QH, Aono D, Watanabe I, Tsugeki NK, Kuwae M, Takahashi S (2021) Science of the Total Environment, 788, 147913. (IF: 6.551)
2. Anh, QH, Aono D, Kawashima A, Hamada N, ..., Takahashi S (2021) Chemosphere, 281, 130867 (IF: 5.778)
3. Kunisue T, Goto A, Sunouchi T, Egashira K, Ochiai M, Isobe T, Tajima Y, Yamada TK, Tanabe S (2021) Chemosphere, 269, 129401 (IF: 5.778)
4. Anh QH, Aono D, Watanabe I, Kuwae M, Kunisue K, Takahashi S (2021) Chemosphere, 266, 129180. (IF: 5.778)
5. Anh HQ, Watanabe I, Minh TB, Takahashi S (2021) Science of the Total Environment, 755, 142504. (IF: 6.551)
6. Takahashi S, Anh HQ, Watanabe I, Aono D, Kuwae M., Kunisue T (2020) Science of the Total Environment, 743, 140767. (IF: 6.551)
7. Nishimuta K, Ueno D, Takahashi S, ..., Matsukami H, Kuramochi H, ..., Sakai SI (2021) Journal of Pollution Effects & Control, Journal of Pollution Effects & Control, 9(4), 283. (IF: 0.48)
8. Nishimuta K, Ueno D, Takahashi S, ..., Matsukami H, Kuramochi H, ..., Sakai SI (2021) Environment Pollution, 272, 115587. (IF: 6.792)
9. Matsuo Y, Miyawaki T, Kadokami K, Nakai K, ..., Ueno D (2019) Chemosphere, 224, 39-47. (IF: 5.778)
10. Koyano S, Ueno D, Yamamoto T, Kajiwara N (2019) Waste Management, 85, 445-451. (IF: 5.448)他

その他誌上発表(査読なし): **1件**

1. 国末達也, 高橋 真 (2018). 廃棄物資源循環学会誌, 29(6), 423-432.

口頭発表(学会等): **19件**

1. 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」
2. Takahashi S, Tanabe S: 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”
3. Handoh IC, Sakai R, Kawai T, Isobe T, Ohno N, Nakayama K: 9th International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology, Hong Kong SAR, China, (2019) Quantifying the relative importance of chemical versus noise pollution to marine mammal stranding/mortality events.
4. Nakayama K, Lin BL, Isobe T, Uno S, Handoh IC, Ohno N, Kunisue T: SETAC North America 40th Annual Meeting, Toronto, Canada, (2019). Utilization of a web-based tool ChemTHEATRE in exposure and risk assessment for chemicals. . . .他

「国民との科学・技術対話」の実施: **9件**

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、Web開催、参加者(事前登録者)134人(講演: 半藤逸樹)
2. 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、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)他

マスコミ等への公表・報道等: **4件** 朝日新聞・全国版(半藤逸樹・新潟大の活動)2020年6月18日・25頁他

本研究に関連する受賞: **1件**

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)