

4 研究内容

環境中残留性有機汚染物質のマスバランスおよび潜在的生態リスクの時系列評価

伊藤 健登 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

藤森 崇 龍谷大学先端理工学部環境生態工学課程

高岡 昌輝 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

高橋 真 愛媛大学大学院農学研究科環境計測学研究室

水川 葉月 愛媛大学大学院農学研究科環境計測学研究室

1. 研究目的

有機塩素化合物や有機臭素化合物はその特性から現代の生活には欠かせないものとなっているが、人工的に作られたこれらの化合物の中には環境に対して悪影響を及ぼすものがあることが知られている。特に残留性、高蓄積性、長距離移動性、毒性が顕著な化合物は残留性有機汚染物質(POPs)として国際的にその放出減少に取り組むことが規定されている。しかし、規制の対象となる化合物の種類は増加し、規制された化合物の代替・類縁物質にも同様の性質が見つかっておりさらに非意図的生成物も報告されている¹。そのため多様な POPs-like 化合物を包括的に評価する手法として抽出可能態ハロゲン(EOX)が注目されている²。EOX を測定することで POPs-like 化合物を包括的に評価し、EOX と POPs 濃度を比較することで既知・未知のマスバランスを把握することができる。

排出された POPs は大気に揮発したのちに海水に移動し、水中のプランクトンや小魚、底生生物に摂食されたのち食物連鎖を通じた生物濃縮によって、より高次栄養な生物、特に海棲哺乳類に高蓄積することが知られている³。これらのアーカイブ試料を用いることで POPs の時系列変化に関する研究が多く行われてきた一方で、EOX の時系列変化を明らかにした研究はわずかである。

そこで本研究では、生体試料における EOX の時系列変化を明らかにし、POPs-like 化合物を元素別かつ包括的に評価することを目的とした。海棲哺乳類であるスナメリの脂皮試料中の EOX を分子量 1000 g/mol^2 で分画して中性子放射化分析(NAA)によって測定し、低分子量画分を同試料中の POPs の報告値⁴と比較することで、未同定なハロゲンの時系列変化についても考察した。

2. 研究方法

スナメリ試料は 2001 年から 2016 年にかけて瀬戸内海沿岸に漂着した個体を使用した。個体は解剖され、臓器ごとに生物環境試料バンク(es-BANK)に-25°Cで冷凍保管されていた。冷凍保管されていた試料のうち、2001年、2005年、2007年、2009年、2012年、2014年、2016年に採取された個体の脂皮試料を各年代 3 検体ずつ供試した。母子間移行の影響を排除するため、サンプルは全てオスの個体を使用し体長が同程度の個体を選択した。

試料の抽出と測定は先行研究にて確立された方法に従った²。試料 2.5 g をアセトンとヘキサンを用いてホモジナイズ抽出し、遠心分離後の液層をろ過した。硫酸ナトリウム水溶液を用いて無機塩を洗浄除去したのちにゲル浸透カラムクロマトグラフィーを用いて分子量 1000 g/mol で分画した。

抽出液をポリエチレン(PE)袋に滴下し、常温常圧下で 12 時間乾固させた後にシーラーで綴じてさらに 2 重の PE 袋で密封した。また、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム水溶液を乾固させたものを標準試料として各カプセルに 1 つずつ封入した。NAA を用いた測定は京都大学複合原子力科学研究所の研究用原子炉 Pn-3(平均熱出力 1000kw、熱中性子束 $2.0\text{-}2.4\times 10^{13}\text{cm}^{-2}\cdot\text{S}^{-1}$)でおこなった。試料の濃度は未知試料および標準試料から PE 袋由来の塩素および臭素量を引いたもので比較法を用いて算出し、算出された塩素および臭素量を使用した脂皮試料量で割って EOX を得た。先行研究でのポリ塩化ビフェニル(PCBs)、有機塩素系農薬(OCPs)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)、ヘキサブプロモシクロドデカン(HBCDs)の報告値を塩素および臭素濃度に換算し、寄与率や未同定ハロゲン濃度を算出した。

3. 研究成果

3.1 塩素

結果を塩素、臭素の順に示す。**Figure 1** にスナメリ試料中の抽出可能態塩素(EOCl)の高分子量画分(EOCl-H)と低分子量画分(EOCl-L)の時系列変化を示した。EOCl-H と EOCl-L の濃度はそれぞれ $8.4 \pm 3.5 \mu\text{g/g lipid}$ 、 $17.2 \pm 13.4 \mu\text{g/g lipid}$ となった。**Figure 1** より EOCl-H は 2009 年に一度濃度が減少したのちに再度増加しているようにみられる。本研究では各年代 3 検体しか測定していないため、試料数を増やすことが必要かもしれない。EOCl-L においてもはっきりとしたトレンドはみられなかった。このことより EOCl-L に含まれる化合物が環境中であまり変化をしていないことが伺える。2016年の個体はその他の個体と比較しても高濃度となっている。この個体はPCBs

も高濃度で検出されており⁴、人為由来化合物の影響を強くうけていると考えられる。先行研究では PCBs に有意な変化はみられていないが、DDTs や CHLs では有意な減少($p<0.01$)であることが報告されている⁴。本研究において EOC1-L に変化はみられなかったが、逆に DDTs が減少しているにもかかわらず EOC1-L が変わっていないことから別の化合物が増えている可能性も考えられる。

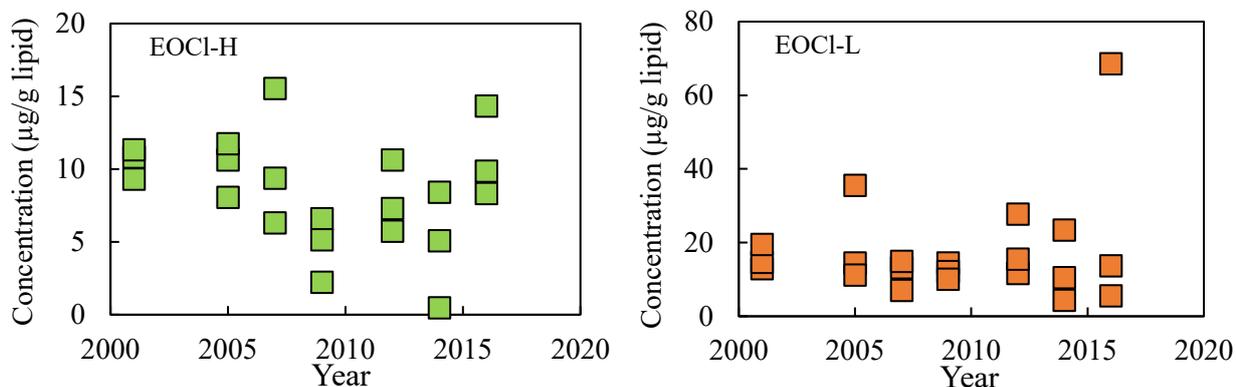


Figure 1. The temporal trend of EOC1, EOC1-H, EOC1-L, PCBs, and OCPs in the finless porpoise samples.

Figure 2 に各個体の EOC1-L に占める未同定塩素、PCBs、OCPs の割合および未同定塩素濃度を示した。スナメリ脂皮ではすべての個体で 50%以上が PCBs や OCPs で説明できた。さらに、いくつかの個体では PCBs と OCPs の和が EOC1-L を超えていた。これよりスナメリ脂皮には生体由来の塩素化合物(いわばバックグラウンドとなる塩素量)や天然由来化合物が少なく、蓄積されている化合物は人為由来化合物が多いと考えられる。さらにこのことより、スナメリ脂皮試料の EOC1-L を測定することで人為由来化合物の濃度変化をまとめて評価できる可能性が示唆された。

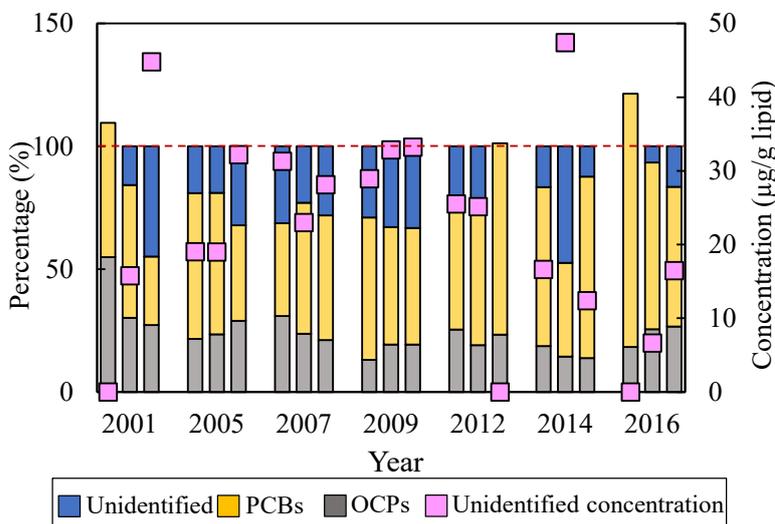


Figure 2. The percentage trend of Unidentified Cl, PCBs, OCPs in EOC1-L and Unidentified Cl concentrations in the finless porpoise samples.

3.2 臭素

抽出可能態臭素(EOBr)の高分子量画分(EOBr-H)、低分子量画分(EOBr-L)の時系列変化を **Figure 3** に示した。

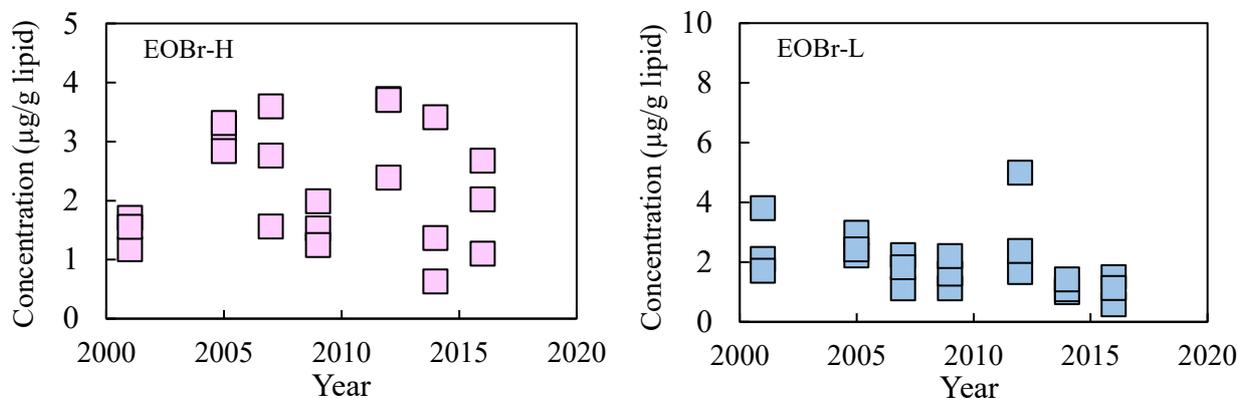


Figure 3. The temporal trend of EOBr, EOBr-H, EOBr-L, PBDEs, and HBCDs in the finless porpoise samples.

本研究で得られた EOBr-H は $2.26 \pm 0.95 \mu\text{g/g lipid}$ で EOBr-L は $1.94 \pm 0.99 \mu\text{g/g lipid}$ であった。EOBr-H のトレンドに注目すると 2000-2005 年にかけて濃度が増加し、その後は個体ごとに高濃度の個体と低濃度の個体に分かれていることから、高濃度の EOBr-H であった個体は外部より EOBr-H を摂取している可能性が考えられる。EOBr-L では 2000 年以降、2012 年に一度上昇しているものの全体的には濃度が減少しており、2001 年から 2016 年にかけて EOBr-L は 0.4 倍に減少していた。

EOBr-L における未同定臭素、PBDEs、HBCDs の割合と未同定濃度を個体ごとに **Figure 4** に示した。先行研究では PBDEs および HBCDs に有意な変化はみられていない一方⁴、EOBr-L は減少していたため未同定臭素濃度は減少傾向にある。これは別府湾の底質コア試料などで未同定臭素濃度が増加していたこととは異なる傾向であった⁵。これより底質とスナメリ脂皮に含まれる化合物が異

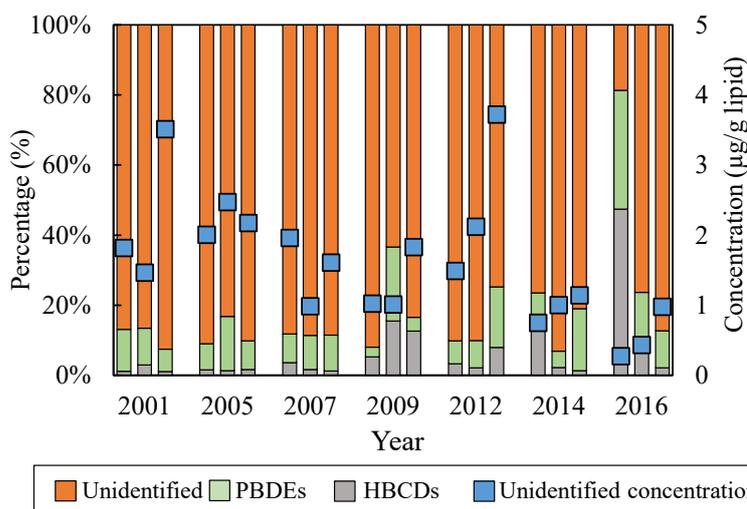


Figure 4. The percentage trend of Unidentified Br, PBDEs, HBCDs in EOBr-L in the finless porpoise samples.

なることが示唆された。また、未同定な臭素の割合は塩素とは異なり大部分が未同定臭素であった。このことより未同定なハロゲン化合物が塩素と臭素で移動性や蓄積性が異なることやスナメリの代謝能の違いが示唆された。

4. まとめと今後の課題

本研究によりスナメリ脂皮試料において EOC1-H、EOC1-L、EOBr-H、EOBr-L で時系列変化が異なることが明らかとなった。塩素では大部分が PCBs と OCPs で説明できたため、人為由来化合物の影響を包括的に評価する観点での重要性が示唆された。また、臭素では未同定な臭素割合は塩素と比較して大きく、未同定な濃度が減少傾向である点は底質と異なっていた。しかし各年代 3 検体のみであるため増加や減少を断定することが難しく、今後は測定する試料数を増やすことが必要となる。また底質試料との比較から蓄積性や移動性について可能性を示唆することはできたが環境リスクと直結するわけではなく、EOX を毒性評価と組み合わせることも重要である。

参考文献

1. Nishimura C, Horii Y, Tanaka S, et al. (2017). Occurrence, profiles, and toxic equivalents of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in E-waste open burning soils. *Environ Pollut.* 225,252-260.
2. Mukai K, Fujimori T, Anh HQ, et al. (2021). Extractable organochlorine (EOCl) and extractable organobromine (EOBr) in GPC-fractionated extracts from high-trophic-level mammals: Species-specific profiles and contributions of legacy organohalogen contaminants. *Sci Total Environ.* 756,143843.
3. 田辺信介. (2016). 生態系高次生物のPOPs 汚染と曝露リスクを地球的視座からみる. *日本生態学会誌.* 66(1),37-49.
4. 酒井伸一. (2021). SII-3 PCB を含む残留性有機汚染物質 (POPs) の循環・廃棄過程の管理方策に関する統合的研究 (J P M E E R F 1 8 S 2 0 3 0 0). 環境研究総合推進費 終了研究成果報告書. Published online 2021.
5. Ito K, Fujimori T, Fukutani S, et al. (2022). Comparison of the Mass Balance Trends of Organobromine in Sediments from Osaka Bay, Beppu Bay, and Lake Biwa. In: *Dioxin 2022 - 42nd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants.* ; 2022.