

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(A) (海外学術調査)

研究期間：2013～2015

課題番号：25257403

研究課題名(和文) 新規POPsおよびPOPs代替物質によるアジア地域の汚染実態と時空間分布の解明

研究課題名(英文) Contamination status and spatiotemporal distribution of novel and candidate POPs in Asian regions

研究代表者

田辺 信介 (TANABE, SHINSUKE)

愛媛大学・沿岸環境科学研究センター・教授

研究者番号：60116952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,700,000円

研究成果の概要(和文)：PBDEsやHBCDsなどの新規POPsと、これら臭素系難燃剤の代替物質に着目して、途上地域における広域汚染の実態解明、発生源解析、汚染の過去復元と将来予測の研究テーマに取り組み、これら物質による汚染がアジア沿岸の広域に及んでいることを明らかにした。途上国における新規POPsの主要な発生源は、E-wastesやELV処理施設の不適切なリサイクル処理過程に由来すること、さらに臭素化ダイオキシン類の非意図的生成と環境放出が生起していることを示唆した。また、愛媛大学のes-BANKに冷凍保存されていた外洋性鯨類試料の分析から、新規POPsによる海洋汚染は長期化することを指摘した。

研究成果の概要(英文)：Focusing on novel persistent organic pollutants (POPs) such as polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) and candidate POPs, their comprehensive contamination status, revelation of pollution sources, and temporal trend were studied mainly in developing countries. As a result, it was revealed that contamination by novel and candidate POPs was spread widely over the Asian coastal regions. In addition, it was suggested that the major sources of these contaminants in developing countries are derived from inappropriate recycling processes of electrical and electronic wastes (E-wastes) and end of life vehicles (ELV), and polybrominated dibenzofurans are unintentionally formed there and released into the environment. The temporal trend study using pelagic porpoise specimens stored in the Environmental Specimen Bank (es-BANK) at Ehime University implied prolonged pollution of novel POPs across the open ocean.

研究分野：環境化学

キーワード：環境分析 POPs候補物質 アジア途上地域 国際貢献 汚染モニタリング

1. 研究開始当初の背景

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 2004 年 5 月に発効し、ポリ塩化ビフェニル (PCBs) など 12 種類の有機塩素化合物 (既存 POPs) について、世界規模でその生産・使用の規制や非意図的生成の削減に取り組んでいる。条約の対象となった既存 POPs のほとんどは、先進諸国および多くの途上国ですでに生産・使用・流通が禁止され、その環境汚染レベルは低減傾向にある。一方で、2009 年 (および 2010 年) に新たに POPs 条約に登録された 10 物質 (新規 POPs) およびその代替物質として使用量の増大が見込まれる残留性化学物質 (POPs 代替物質) については、環境汚染の調査研究は欧米などの先進諸国に限定され、途上国の汚染実態はほとんど明らかにされていない。経済成長の著しいアジアの途上国では、廃棄物の不適正処理にともなう化学汚染などが指摘されており、今後新規 POPs や POPs 代替物質による汚染も顕在化する恐れがある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、国際社会において大きな関心を集めている新規 POPs および POPs 代替物質について、その環境汚染源・不適切管理地域として懸念される開発途上国を対象に、汚染実態と経年変動に関する基礎データを集積・解析し、環境改善や対策技術構築のための科学的根拠を提示するとともに、現地研究者との共同研究を通じてこれらの地域における化学汚染モニタリング体制の構築をサポートすることにある。

3. 研究の方法

本研究は、研究代表者の他に 3 名の研究分担者 (平成 26 年度より 1 名追加) そして 5 名の研究協力者 (ベトナム、インドネシア、インド、フィリピン、ガーナの現地研究者) の組織体制で実施した。開発途上国において汚染の拡大が危惧されているポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) やヘキサプロモシクロドデカン (HBCDs) などの新規 POPs に加え、これらの臭素系難燃剤 (BFRs) の規制にともない使用量が増大しているデカプロモジフェニルエタン (DBDPE) やビストリプロモフェノキシエタン (BTBPE) などの代替 BFRs、さらに非意図的生成物質である臭素化およびミックスハロゲン化 (塩素化・臭素化) ダイオキシン類に着目し、汚染の実態、発生源と地理的分布、生物蓄積、過去の汚染の復元と将来予測について究明を試みた。本研究を遂行するにあたっては、途上国研究者の人材ネットワークおよび愛媛大学の貴重な研究基盤「生物環境試料バンク (es-BNAK)」の冷凍保存試料を有効に活用した。

4. 研究成果

(1) 汚染の実態 (二枚貝を用いた沿岸域の地理的分布 - Mussel Watch)

新規 POPs および POPs 代替物質によるアジア地域の汚染実態と地理的分布を明らかにするため、日本、韓国、中国、フィリピン、インドネシア、マレーシア、カンボジア、ベトナム、インドの沿岸域から採集したイガイを化学分析に供試した。

PBDEs の汚染レベルは、日本に比べアジアの新興国で高値を示した (図 1)。日本では 1990 年代前半以降、DecaBDE を含め PBDE 製剤の使用量が減少しているのに対し、アジアの新興国、とくに電子産業の盛んな韓国や香港、そして米国の影響を強く受けているフィリピンでは PBDEs の需要量が未だ大きい。これらの国の沿岸域における PBDEs 汚染が進行したものと推察される。

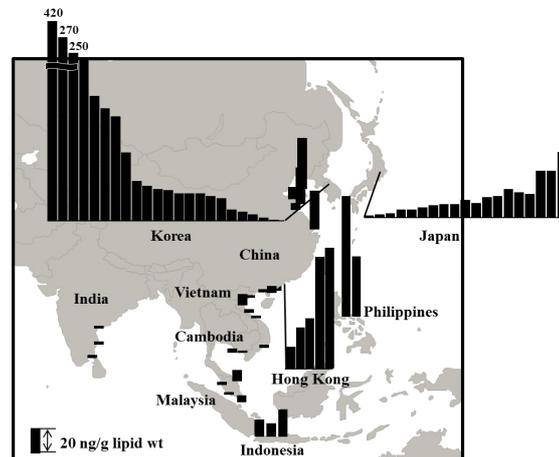


図 1. アジア沿岸域から採集したイガイの PBDEs 濃度

一方、HBCDs は日本のイガイで高濃度汚染が認められ、韓国を除くアジア諸国では低値であった (図 2)。日本では 1990 年代前半から 2011 年にかけて HBCDs の需要量が増加したことを考慮すると、使用にともなう沿岸環境への汚染拡大が示唆された。しかし、アジア新興国では新規化学物質の生産や工業製品の難燃性基準の導入が遅れたため、HBCDs の需要量は増加していないと考えら

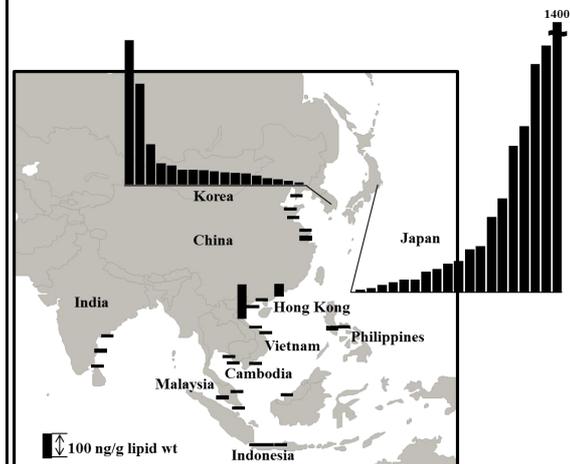


図 2. アジア沿岸域から採集したイガイの HBCDs 濃度

れる。HBCDs も 2013 年に POPs 条約に登録されたことで国際的に生産・使用の規制が進められ、今後 HBCDs 汚染が深刻化する可能性は低い。しかしながら、すでに製品中に含まれている HBCDs の溶出や廃棄物の不適切な処理等によって沿岸環境への負荷は進行する可能性があるため、今後も沿岸域のモニタリングを継続する必要がある。

BTBPE は検出率および検出濃度ともに低く(図3) アジア地域における BTBPE 汚染は進行していないと推察された。日本では BTBPE が検出されなかったのに対し、韓国や香港のイガイ試料からは一部検出が認められた。BTBPE は OctaBDE 製剤の代替として工業的に導入された経緯があり、OctaBDE 製剤の使用量が少量であった日本では、難燃剤として BTBPE をほとんど使用していないと考えられる。一方、電子・電気機器産業の活発な韓国や香港などでは、BTBPE の相応な需要があったものと推測される。

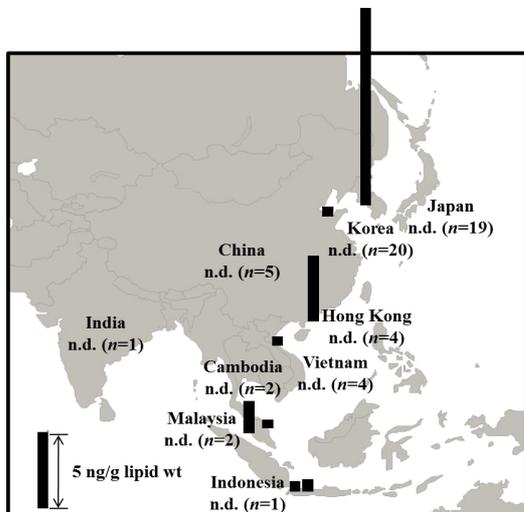


図3. アジア沿岸域から採集したイガイの BTBPE 濃度

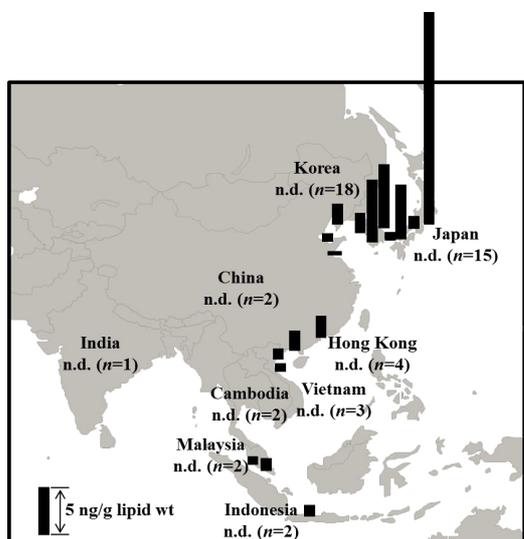


図4. アジア沿岸域から採集したイガイの DBDPE 濃度

DBDPE についても検出率と検出濃度は概して低く(図4) アジア沿岸域の汚染は進行していないと考えられた。DBDPE は DecaBDE 製剤の代替として導入されたため、DeBDE 製剤の使用が継続している国では恒常的な需要があるものと予想される。とくに、日本では業界の自主規制により DecaBDE の需要は減少しており、DBDPE の需要は増大していると考えられる。また、電子・電気機器産業が活発なアジア新興国でも、DecaBDE 製剤の使用規制にともなって今後需要の増大が予想されるため、監視モニタリングの継続が必要である。

(2) E-waste および ELV リサイクル処理場における BFRs の汚染実態

開発途上国における電子・電気機器廃棄物(E-waste)のリサイクル過程では、金属回収のためのワイヤーやサーキットボードの野焼き、硫酸や王水などによる強酸処理、排ガス・排水処理装置を持たない施設でのプラスチック等の粉碎・水洗・熔解等の処理が実施されており、E-waste に含まれる有害化学物質、とくに BFRs の環境放出、それにとまなう作業員への曝露等が懸念されている。ベトナム北部の E-waste 処理地域を対象とした先行研究においては、ヒト母乳やダスト試料から高濃度の PBDEs が検出されている。近年、使用済み自動車(ELV)が、再利用可能な部品の回収に加え、レアメタル等の希少資源の回収対象として国際的に注目されている。しかし ELV には、E-waste と同様に重金属類や BFRs、そして PCBs などの有害物質が含有されており、ELV の不適切な処理はこれら汚染物質の環境放出を生起する可能性がある。とくに開発途上国の ELV 処理現場では、E-waste 同様に ELV も粗雑な解体や野焼きなどの不適切処理が常行的に実施されているが、新規 POPs の環境汚染調査や曝露評価はほとんど試みられていない。そこでベトナム北部に遍在する ELV 処理・解体場で採取したダストを化学分析に供試し、E-waste 処理場と都市・郊外対照地域で得られたデータを比較した。

化学分析の結果、ELV 解体処理地域で採取した全てのダスト試料から PBDEs および PCBs が検出された(表1)。ベトナム北部の E-waste 処理地域と都市・郊外対照地域のダストから検出された濃度を比較したところ、ELV 解体処理地域のダスト中 PBDEs 濃度は、E-waste 処理地域と同レベルであり、都市・郊外対照地域よりも有意に高値を示した($p < 0.05$)。興味深いことに、ELV 解体処理地域のダスト中 PCBs 濃度は、E-waste 処理地域や都市・郊外対照地域に比べ有意な高値が認められた($p < 0.01$)。従って、ベトナムの ELV 解体処理地域には、E-waste 処理地域と同様に PBDEs の発生源が存在することに加え、PCBs による汚染も顕在化していることが示された。

表1 . ベトナムの ELV 処理地域、E-waste 処理地域、対照地域のダスト試料中 PCBs および PBDEs 濃度

(ng/g)	ELV解体処理地域 (n = 10)		
	平均値	中央値	最小-最大
PCBs	350	140	17-2200
PBDEs	2000	280	140-10500
(ng/g)	E-waste処理地域 (n = 20)		
	平均値	中央値	最小-最大
PCBs	35	18	4.8-320
PBDEs	2000	820	120-11000
(ng/g)	都市・郊外対照地域 (n = 13)		
	平均値	中央値	最小-最大
PCBs	17	8.1	3.6-85
PBDEs	180	140	36-600

ELV 解体処理地域、E-waste 処理地域および都市・郊外対照地域のダスト中 PBDEs の同族体組成を図5に示す。いずれの地域においても10臭素化体(BDE209)が卓越しており、DecaBDE 製剤の使用が主な PBDEs 排出源になっているものと推察された。BDE 209を除く他の同族体組成に着目すると、E-waste 処理地域では相対的に4、5臭素化体の割合が高い傾向を示した。この結果は、E-waste 処理地域では、DecaBDE 製剤を含む廃棄物の他に、PentaBDE 製剤を含むE-waste 関連の製品や廃棄物が集積・処理されていることを暗示している。

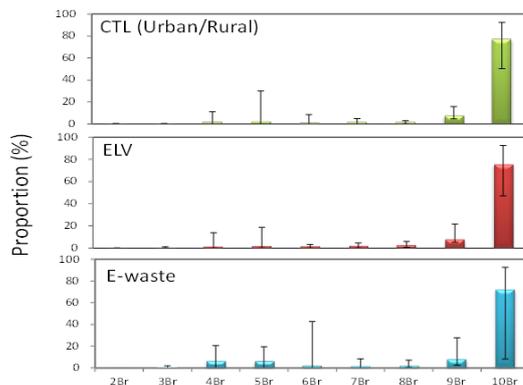


図5 . ダスト試料中の PBDE 同族体組成 (都市・郊外対照地域: CTL、ELV 解体処理地域: ELV、E-waste 処理地域: E-waste)

また、ダスト中の塩素化・臭素化ダイオキシン類 (PCDD/Fs, dioxin-like PCBs [DL-PCBs], PBDD/Fs)を分析し、各化合物濃度の相関を解析した結果、PCBs と DL-PCBs ($r=0.99, p<0.01$)、PCDFs と PCDDs ($r=0.80, p<0.01$)、PBDEs と PBDFs ($r=0.76, p<0.01$)

の間に有意な正の相関関係が認められた。このことから、DL-PCBs は PCBs が主な起源であること、PCDFs と PCDDs は同一の発生源 (おそらく燃焼起源) をもつことが示唆された。PBDEs と PBDFs 濃度の相関は E-waste 処理地域と ELV 解体処理地域のダストでも認められ (図6) PBDFs が塩素化ダイオキシン類と相関を示さなかったことを考慮すると、ダストから検出された PBDFs は PBDEs と同一の発生源に由来することを暗示している。実際、PBDFs は PBDEs 製剤の不純物として含まれていること、また PBDEs の光分解や熱分解によって二次的に生成することが報告されている。従って、難燃処理された樹脂に含まれる PBDEs は、PBDFs の主な起源と推察される。さらにダスト試料中の PBDEs に対する PBDFs の濃度比に着目すると、ELV 解体処理地域 (1.8-50%) や E-waste 処理地域 (0.5-15%) のダスト試料では、都市対照地域 (1.1-4.1%) と比べその濃度比は高くなる傾向がみられた (図6)。またこれらダスト中の濃度比は、既報の PBDE 製剤中の PBDFs の含有量 ($<0.005\%$) や日本の TV バックキャビネット中の PBDFs / PBDEs 濃度比 (0.02-0.05%) に比べ、明らかな高値を示した。従って、ELV・E-waste 等廃棄物処理地域のダスト中に含まれる PBDFs は、単に PBDE 製剤やそれらを含む難燃樹脂の製造段階で生じたものだけでなく、ELV や E-waste の処理過程やそれら廃棄物の長期保管中に光 / 熱分解によって二次生成したものが主体と予想される。またこのことは、不適切な廃棄物の保管や再生処理により、PBDEs の光 / 熱分解等に由来する PBDFs の環境負荷が増大することを示唆している。

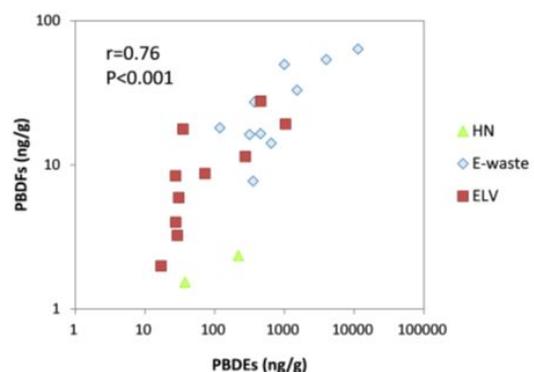


図6 . ダスト試料中の PBDEs と PBDFs の濃度相関 (都市対照地域: HN、E-waste 処理地域: E-waste、ELV 解体処理地域: ELV)

(3) E-waste 処理地域におけるダイオキシン類汚染

前述したように、E-waste リサイクル処理場では含有 BFRs だけでなく、非意図的生成物である PBDFs の汚染も顕在化していることが示唆された。そこで E-waste 施設の中でも、その不適切処理にともなう環境汚染が国

際的に最も問題視されているガーナのアクラ市に存在する Agbogbloshie 処理場の調査を実施し、アジア地域と比較した。

処理場内の居住区域、分解・解体区域、非野焼き区域、野焼き区域から採取した表層土壌を化学分析に供試した結果、すべての土壌試料から PCDD/Fs (0.41-380 ng/g dw) および PBDD/Fs (1.8-1,000 ng/g dw) が検出され、ダイオキシン類の汚染は E-waste 処理場全域に及んでいることが明らかとなった(図7)。PCDD/Fs 濃度は、野焼きが活発な区域で採取した土壌で最高濃度を示し、PCDFs が高い割合を占めた。一方、PBDD/Fs では野焼き区域だけでなく分解・解体区域においても高濃度で検出され、その汚染パターンは PCDD/Fs と明らかに異なった。とくに分解・解体区域の一部地点では野焼き区域を上回るレベルの PBDD/Fs が検出され、その大半を PBDFs が占めていた。これらの結果は PBDFs の起源が野焼きのみではなく、分解・解体区域にも存在していることを示唆している。

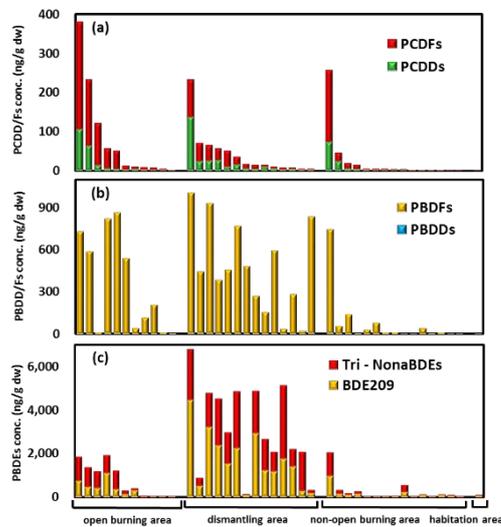


図7. ガーナ・アクラ市の Agbogbloshie E-waste 処理場内で採取した表層土壌の PCDD/Fs、PBDD/Fs、PBDEs 濃度

先に述べたように、PBDFs は PBDEs の熱分解や自然光曝露により生成することが報告されていることから、E-waste 処理場においても PBDEs が PBDFs の前駆物質となっている可能性が高い。そこで同一試料における PBDEs 分析を実施した結果、すべての土壌から 17-6,800 ng/g dw の濃度範囲で検出され、PBDFs 同様に分解・解体区域で高濃度を示した(図7)。現地では E-waste の大半は屋外に放置されていることから、温度変化や自然光の曝露により劣化したプラスチックの微細粒子が PBDEs 汚染に関与しているものと推察される。また土壌から検出された PBDEs は、ほとんどの地点で BDE209 が主要異性体であったことから、E-waste の大半は DecaBDE 製剤を含有しているものと

考えられた。PBDF 同族体と BDE209 濃度の関係を解析したところ、有意な正の相関関係が認められ($p < 0.01$) (図8) PBDFs の生成に BDE209 が前駆物質として関与していることが示唆された。このように Agbogbloshie の E-waste 処理場内では、BDE209 を前駆体とした PBDFs 生成が継続的におこっている可能性があり、作業労働者への慢性曝露が危惧される。

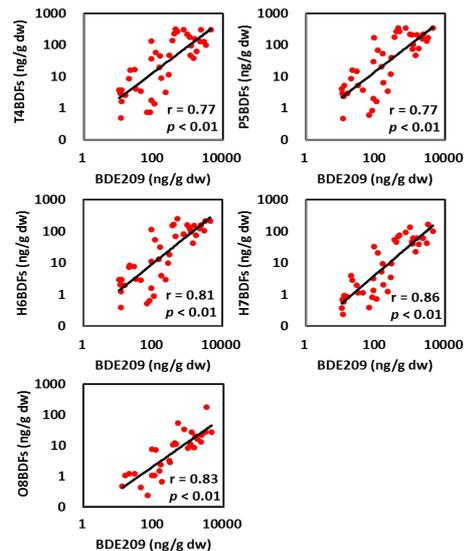


図8. E-waste 処理場内で採取した表層土壌の PBDF 同族体と BDE209 濃度の関係

(4) 鯨類を指標とした海洋汚染の過去復元と将来予測

アジア諸国は新規 POPs の環境放出源となっていることが示され、その汚染は既存 POPs と同様に、沿岸・外洋に移動拡散しているものと考えられる。そこで、海洋汚染の動向を評価するため、es-BANK に冷凍保存されている 1980~2013 年の座礁個体を分析し経年変化を解析した。分析の結果、外洋性鯨種であるイシイルカの HBCDs 濃度は、明らかに増大していることが判明した(図9)。また、イシイルカでは PBDEs 濃度も有意に

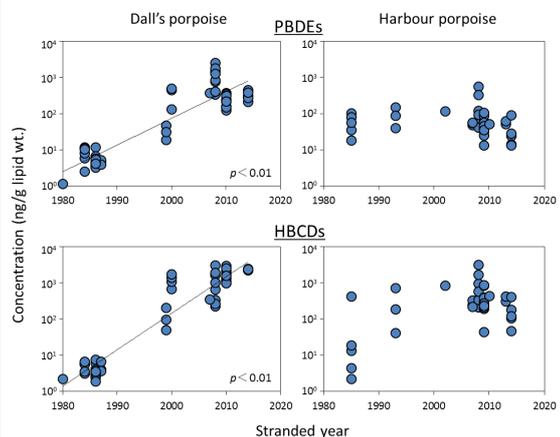


図9. 日本沿岸に座礁したイシイルカとネズミイルカの脂皮中 PBDEs および HBCDs 濃度の経年変化

増加していた一方で、沿岸性の強いネズミイルカのBFRs濃度は明らかな変動を示さなかった(図9)。同様の傾向は、POPsの中で移動拡散しやすいHCHsでも観察された。イシイルカが沖合まで回遊する鯨種であることを考慮すると、図9の結果はPBDEsおよびHBCDsが沖合へ移動拡散し、外洋がこの種の物質のたまり場として機能していることを示唆している。本研究の結果から、外洋の新規POPs汚染は長期化することが予想され、早急な発生源対策が必要である。

本研究では新規POPsとPOPs代替物質によるアジア地域の広域汚染の実態、発生源および移動拡散の特徴について重要な知見を得ることに成功した。これらのデータと知見は、途上国モニタリング、化学物質管理、環境保全対策等の課題解決の基礎情報として有益であり、POPs検討委員会(POPRC)やその他国際機関における地球環境政策への貢献も期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計19件)

Tue, N. M., Goto, A., Takahashi, S., Itai, T., Asante, K. A., Kunisue, T., Tanabe, S. (2016): Release of chlorinated, brominated and mixed halogenated dioxin-related compounds to soils from open burning of e-waste in Agbogbloshie (Accra, Ghana). *Journal of Hazardous Materials*, 302, 151-157. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.062 (査読有)

Matsukami, H., Tue, N. M., Suzuki, G., Someya, M., Tuyen, L. H., Viet, P. H., Takahashi, S., Tanabe, S., Takigami, H. (2015): Flame retardant emission from e-waste recycling operation in northern Vietnam: Environmental occurrence of emerging organophosphorus esters used as alternatives for PBDEs. *Science of the Total Environment*, 514, 492-499. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.008 (査読有)

Tue, N. M., Katsura, K., Suzuki, G., Tuyen, L. H., Takasuga, T., Takahashi, S., Viet, P. H., Tanabe, S. (2014): Dioxin-related compounds in breast milk of women from Vietnamese e-waste recycling sites: Levels, toxic equivalents and relevance of non-dietary exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, 220-225. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.04.046 (査読有)

Eguchi, A., Kunisue, T., Wu, Q., Trang, P. T. K., Viet, P. H., Kannan, K., Tanabe, S. (2014): Occurrence of perchlorate and thiocyanate in human serum from e-waste recycling and reference sites in Vietnam: Association with thyroid hormone and iodide levels. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 67, 29-41. DOI: 10.1007/s00244-014-0021-y (査読有)

[学会発表](計44件)

Matsushita, T., Goto, A., Tue, N. M., Itai, T., Asante, K. A., Tanabe, S., Kunisue, T. (2015): Brominated/chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soils from Agbogbloshie e-waste recycling site in Accra, Ghana. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) North America 36th Annual Meeting, Salt Lake City, Utah, USA, 1-5 November, Abstract Book, 251

Tanabe, S. (2014): Contamination by brominated flame retardants in the Asia-Pacific region (Plenary Lecture). International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014 (ICAEC2014), Bangkok, Thailand, 24-26 November, Programs and Abstracts, xiv
Takahashi, S., Takayanagi, C., Tue, N. M., Tuyen, L. H., Suzuki, G., Viet, P. H., Tanabe, S., Sakai, S. (2014): PCBs, PBDEs and dioxin-related compounds in floor and house dust from end of life vehicle recycling sites in Northern Vietnam: Comparison with electronic waste recycling sites. The 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2014), Madrid, Spain, 31 August - 5 September, *Organohalogen Compounds*, 76, 1172-1175

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田辺 信介 (TANABE SHINSUKE)
愛媛大学・沿岸環境科学研究センター・教授
研究者番号: 60116952

(2) 研究分担者

国末 達也 (KUNISUE TATSUYA)
愛媛大学・沿岸環境科学研究センター・教授
研究者番号: 90380287

(3) 研究分担者

高橋 真 (TAKAHASHI SHIN)
愛媛大学・農学部・准教授
研究者番号: 30370266

(4) 研究分担者

磯部 友彦 (ISOBE TOMOHIKO)
国立研究開発法人国立環境研究所・環境健康
研究センター・主任研究員
研究者番号: 50391066