

平成 21 年 3 月 24 日現在

研究種目：基盤研究（B）	
研究期間：2007～2008	
課題番号：19310014	
研究課題名（和文）	バイオモニタリングを利用した高毒性有機ハロゲン化合物の簡易大気汚染評価法の構築
研究課題名（英文）	Establishment of a simple assessment technique of air pollution by highly toxic organic halogenated compounds using bio-monitoring
研究代表者	宮田 秀明（MIYATA HIDEAKI） 摂南大学・薬学部・教授 研究者番号：80167676

研究成果の概要：黒松針葉の表皮は、高含有量の脂質を有するため、脂溶性環境汚染物質の効率的蓄積特性を有する。そのため、黒松針葉を評価試料として国際的に問題視されているポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）による簡易大気汚染評価法の開発を試みた。大気中に存在する気相状の PBDEs が主に黒松針葉へ蓄積することが判明し、評価法の開発が可能となった。また、この手法を用いて、全国各地における PBDEs による大気汚染を比較した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2008 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
年度			
総計	9,900,000	2,970,000	12,870,000

研究分野：複合領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：バイオモニタリング、臭素系難燃剤、ポリ臭素化ジフェニルエーテル、環境汚染物質、大気汚染、黒松、大気汚染評価法

1. 研究開始当初の背景

既に、研究代表者らは、黒松針葉の表皮が高含有量の脂質を有し、脂溶性環境汚染物質を効率よく蓄積する特性を有することに着目し、黒松針葉を評価指標として、塩素系環境汚染物質である、ダイオキシン類について、簡易大気汚染評価法を構築した。しかし、近年、臭素系難燃剤の大量使用に伴う環境汚染レベルが急増し、その軽減対策が世界的な関心事となっている。

臭素系難燃剤の多くは、ダイオキシン類などの塩素系環境汚染物質よりも分子量が

なり大きく、また、光や熱に易分解性を示す。また、大気中の汚染濃度は、塩素系汚染物質よりもかなり低い傾向がある。従って、大気汚染濃度を明らかにするためには、大気捕集、分析の前処理およびガスクロマトグラフ・質量分析計による定量の全操作過程を通して、細心の注意を払う必要があり、また、大気汚染の経時的変動が大きいことを考慮すると、現行の大気捕集法により大気汚染の実態を明らかにするためには、多数の分析と高額の経費が必要となる。そのため、現行の直接大気捕集法に替わる簡易の大気汚染評価法を

構築することが、臭素系難燃剤の発生抑制、環境汚染低減化および環境監視の観点から極めて緊急課題の一つであった。

2. 研究の目的

既に、研究代表者らは、大阪府下の数カ所から採取した黒松針葉を分析することにより、比較的高濃度に臭素系環境汚染物質が蓄積する事実を確認した。このような背景のもとに、黒松針葉を評価試料として、臭素系難燃剤の中、世界的に最も環境汚染の低減化の必要性が指摘されているポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) について、大気汚染評価法の構築を試みた。また、この手法を用いて日本各地における臭素化ジフェニルエーテルの大気汚染の地域差を明らかにすることである。

3. 研究の方法

- (1) 高分解能ガスクロマトグラフ・高分解能質量分析計を用いた ppt (10^{-12} g/g) オーダーのレベルにおける黒松針葉を対象とした PBDEs の高精度で簡易な微量分析法を開発する。
- (2) 大気捕集試料を対象とした PBDEs について、アイソトープ希釈法を併用した高分解能ガスクロマトグラフ・高分解能質量分析計を用いた 0.1 pg (10^{-13} g) オーダーの検出をベースとした簡易かつ高精度の微量分析法を開発する。
- (3) 大気捕集はローボリュームエアサンプラーを用いて一週間の長期捕集を基本とし、適切な捕集材を検討する。捕集材としては、大気中の浮遊粒子吸着状態と気相状態の PBDEs が捕集可能な最適な捕集材を選定する。なお、対象化合物の捕集を確実にするため、 $^{13}\text{C}_{12}$ -ラベル化 PBDEs をサンプリングスパイクとして捕集材に添加することを組み込んだ捕集法を開発する。
- (4) 黒松針葉採取地点において、一週間連続の大気捕集を継続して行い、粒子状態と気相状態の PBDEs の存在実態を明らかにする。
- (5) 黒松針葉の開葉時期から継続して PBDEs の蓄積実態を明らかにし、大気中の存在実態との関連性を検討する。また、光合成等に密接に関係する葉緑素の含有量も明らかにする。
- (6) 黒松針葉試料と大気試料の分析結果を基礎として、PBDEs の大気汚染評価式を構築する。
- (7) 大阪府下の環境の異なる地域において、上記で構築した大気汚染評価式を検証する。
- (8) 日本各地において採取した黒松針葉中の PBDEs 蓄積濃度を基礎として、評価式を用いて、大気汚染の地域差を明らかにする。

4. 研究成果

- (1) 黒松針葉を対象とした PBDEs 分析法の開発：開発した分析法の概要は次の通りである。凍結乾燥、細切、クリーンアップスパイク用 $^{13}\text{C}_{12}$ -ラベル化 PBDE 内標準物質の添加、トルエン還流抽出、シリカゲルカラム精製により葉緑素の除去、多層シリカゲルカラム精製、活性炭混合シリカゲルカラム精製、高分解能ガスクロマトグラム・高分解能質量分析計 (分解能：10,000) による PBDEs の定量。
- (2) 大気捕集と大気試料を対象とした分析法の開発：開発した分析法は次の通りである。粒子状 PBDEs 捕集材としてガラス繊維ろ紙および気相状 PBDEs 捕集材としてウレタンフォームを用いて、ミドルボリュームエアサンプラーにより 1 分間 100 L の速度で 1 週間連続して大気を捕集する。この際、サンプリングスパイクとして $^{13}\text{C}_{12}$ -ラベル化 PBDEs をガラス繊維ろ紙に添加後、大気捕集を行う。その後、ガラス繊維ろ紙とウレタンフォームを別々に分析する。分析法は、トルエン還流抽出、硫酸シリカゲルカラム精製、多層シリカゲルカラム精製、活性炭混合シリカゲルカラム精製、高分解能ガスクロマトグラム・高分解能質量分析計 (分解能：10,000) による PBDEs の定量から構成される。
- (3) 大気中 PBDEs の存在状態：PBDEs は、1 臭素化体～10 臭素化体の 209 種類の同族体およびその異性体の総称であるが、世界的には毒性の強い 3 臭素化体～6 臭素化体の汚染低減化の必要性が指摘されている。そのため、本研究では、低臭素化 PBDEs を対象に大気汚染評価法を検討した。大気中 PBDEs は、粒子状態と気相状態で存在しており、その存在割合は気温によって大きく相違することが判明した。夏期における粒子状態に対する気相状態の平均濃度比を図 1 に示す。対象とした PBDEs 合計の平均濃度比は 8.9 であり、全体の 89.9% が気相状態として存在する。

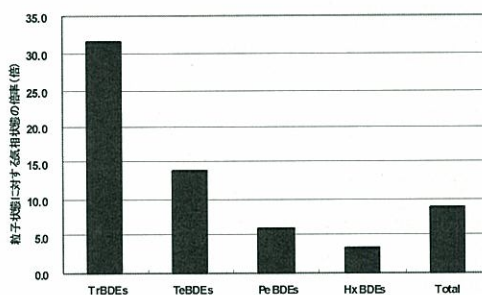


図 1. 夏期における粒子状態に対する気相状態の平均存在比

- (4) 黒松針葉中 PBDEs の存在状態：黒松針葉中に蓄積した PBDEs の同族体組成比は、同時期に採取した大気試料中の気相状態に類似している。この現象は、塩素系環境汚染物質であるダイオキシン類、DDT 類、HCH 類

等の場合と同様な結果であった。即ち、黒松針葉への蓄積は、主として、大気中に存在する気相状態の PBDEs が黒松針葉の気孔を通して針葉内部のワックス層に蓄積されることが明らかとなった。

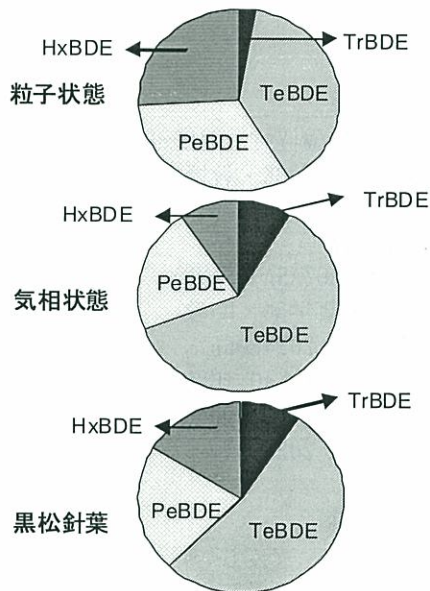


図2. 大気と黒松針葉における PBDEs の同族体組成比

(5) 黒松針葉齢と PBDEs の蓄積濃度：黒松針葉中に蓄積する PBDEs 濃度は、針葉齢に相関して増加することが判明した (図3)。図3に PBDEs の全蓄積濃度と針葉齢との関係図であり、開葉からの月数に応じて蓄積濃度が増加し、 $y = 3.1583x - 1.0544$ の関係式が得られた。ただし、 y ：蓄積濃度 (pg/g)、 x ：針葉齢 (月) である。

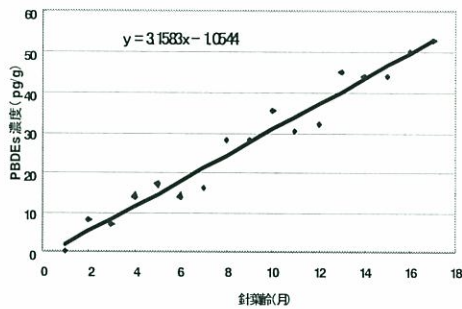


図3. 黒松針葉齢と PBDEs の蓄積濃度

(6) 黒松針葉中の水分とクロロフィルの経時的变化：黒松針葉による大気取り込み量に直結する重要な因子である葉内水分含量とクロロフィル含量を測定した結果、水分含量については、開葉直後が最も高く、葉齢が増加するにつれて減少する傾向にあった。さらに、気温の上昇する夏期に低値を示し、冬期に高い値を示す傾向が見られた。一方、クロロフィル含量は、開葉から4ヶ月程度は0.6から

0.8 mg/g とかなり低が、2年葉および3年葉では1.2 mg/g が観察された。さらに、落葉直前の4年葉と冬季における各葉齢において顕著な減少がみられた。これらの結果から、呼吸量は冬季増加し、光合成に伴う取り込みは夏期に増加することにより年間を通じて取り込まれる大気量はある程度一定である可能性の高いことが判明した

(6) 黒松針葉の蓄積濃度を基礎とした大気中 PBDEs の評価式の構築：黒松針葉への蓄積実態と大気中の存在実態に関して得られた研究成果を基礎として、①黒松針葉中蓄積濃度から大気気相中濃度への変換、②針葉齢 (月齢)、③大気気相中濃度から大気全体濃度への変換を組み込んだ黒松針葉中の PBDEs 蓄積濃度を基礎とした大気中 PBDEs 濃度の評価式を構築した。

(7) 大気汚染評価式の検証：上記で構築した大気汚染評価式の精度を検証するため、大阪府下の環境汚染が異なる8ヶ所の地域において、評価式から算出した大気濃度と実測大気中 PBDEs 濃度を比較した。その結果、図4に示すように、換算大気濃度は実測大気濃度との誤差が平均22%であり、比較的高精度の評価式であることが検証できた。

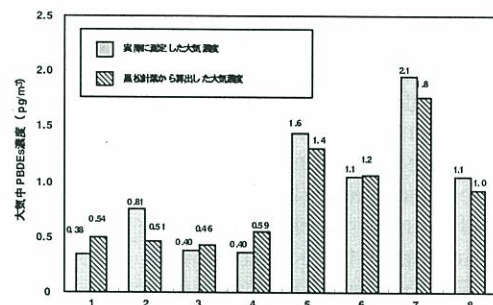


図4. 大阪府下の9箇所の地域における評価式の検証

(7) 日本各地における大気汚染の比較：西日本を中心として全国20箇所において採取した黒松針葉中の PBDEs 蓄積濃度を基礎として、構築した評価式を用いて大気中 PBDEs 濃度を算出した。図5に示すように、PBDEs の汚染濃度は、0.50~3.6 pg/m³の範囲にあり、最大8.7倍も大きな地域差のあることが判明した。一般的に、大阪府大阪市や京都府京都市のような大都市域や大阪府堺市大浜のような工場地域において汚染が重度な傾向が認められた。また、大気が滞留しやすい大阪府堺市泉ヶ丘や生駒山麓の大阪府東大阪市でも汚染が重度である傾向が認められた。一方、人口密度が低い広島県東広島市、宮崎県都城市・宮崎市、福岡県直方市の汚染は軽度であった。以上の大きな地域差を考慮すると、PBDEs の汚染軽減対策としては、汚染重度な地域に焦点を当て、発生抑制対策が重要であることが指摘できた。

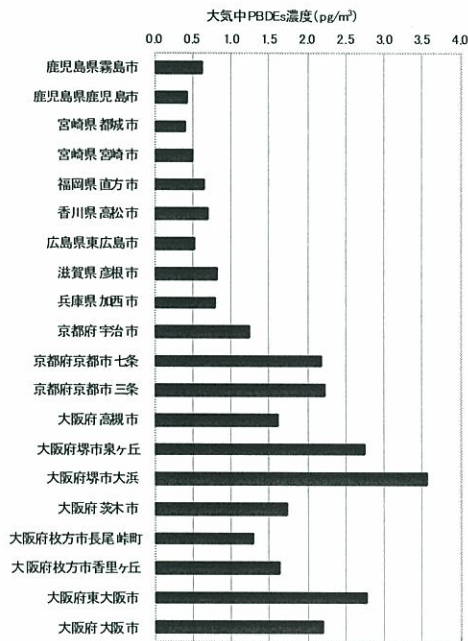


図5. 評価式を利用した全国20箇所における大気中PBDEs汚染の比較

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① Miyata, H., Nakao, T., Aozasa, O., Ohta, S., Investigation of simple evaluation of air pollution by brominated environmental pollutants using Japanese black pine needle as an indicator (The first report), Organohalogen Compounds, 70, 1410-1413 (2008), 査読有

〔学会発表〕(計2件)

- ① H. Miyata, T. Nakao, O. Aozasa, S.Ohta, Investigation of simple evaluation of air pollution by brominated environmental pollutants using Japanese black pine needle as an indicator, 28th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs), Birmingham, England, 2008年8月19日発表
- ② 宮田秀明、中尾晃幸、青笹治、太田壮一、黒松針葉を評価試料としたハロゲン化環境汚染物質の大気濃度評価法の構築、第17回日本環境化学会環境化学討論会、神戸、2008年6月11日発表

〔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〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮田 秀明 (MIYATA HIDEAKI)

摂南大学・薬学部・教授

研究者番号：80167676

(2) 研究分担者

青笹 治 (AOZASA OSAMU)

摂南大学・薬学部・助教

研究者番号：20248066

中尾 晃幸 (NAKAO TERUYUKI)

摂南大学・薬学部・助手

研究者番号：20288971

(3) 連携研究者