

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 20 日現在

機関番号：84407

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26860452

研究課題名(和文)デクロラン類による大気汚染実態と越境汚染の解明

研究課題名(英文)Dechloranes in atmosphere and its cross-border pollution

研究代表者

柿本 健作(Kakimoto, Kensaku)

大阪府立公衆衛生研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：40435889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,700,000円

研究成果の概要(和文)：塩素系難燃剤であるデクロラン類について我が国の大気汚染実態を明らかにするとともに、海外諸国の大気粉塵試料についても分析を行い、各国の汚染状況の差異を明らかにした。対象としたデクロラン類のうちデクロラン・プラスのみが検出され、日本における都市大気中濃度と各都市の人口の間には有意な相関性がみられた。また、大気粉塵を粒子径別に捕集した試料を分析することにより、どの粒径画分にデクロラン類が多く存在するのか、また大気粉塵濃度との関係性、季節変動を明らかにした。これらの結果より、我が国における大気中デクロラン類は越境汚染を原因とするよりも、むしろ国内にその発生源を有することが示唆された。

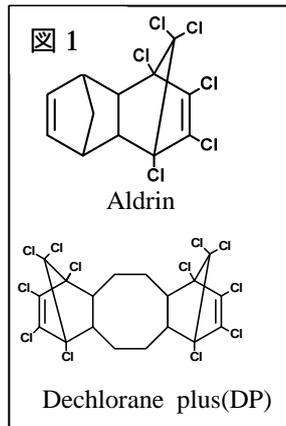
研究成果の概要(英文)：Dechloranes are chlorinated flame retardant and we revealed that the atmospheric pollution level in Japan and other Asian countries. Among dechlorane compounds, Dechlorane Plus (DP) alone was detected from any samples. The atmospheric concentration of DP in Japanese city has the correlation with the population size of sampling city. This result indicates that the main DP contamination source is closely linked with people's lives in Japan. The particle size distributions of dechloranes were determined. For collecting PM, a PM0.1 air sampler equipped with six-stage filters was used. Particulate matter (PM) was collected in October and January. The particle size distribution of DP was revealed for the first time and the approximately 70% of DP exist in <2.5 μm fractions and 10% of DP exist in <0.1 μm fractions of PM samples.

研究分野：衛生化学

キーワード：塩素系難燃剤 大気 アジア ナノ粒子 デクロランプラス

1. 研究開始当初の背景

デクロラン類[デクロラン・プラス(DP)、及びその類縁体デクロラン(Dec)602、Dec603、Dec604 は電気製品に添加され効果を発揮するハロゲン系難燃剤である。デクロラン類はPOPsの一つであるアルドリンの構造に類似し(図1)、高い脂溶性を有するため、環境及び生体内へ蓄積することが明らかとなっている¹⁾。2008年にPOPsに追加された難燃剤、ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)の代替としてデクロラン類の需要が高まり、近年中国でDPを年間3,000トン製造する工場の存在が明らかとなった。この生産量は我が国における1958~72年までの累計アルドリン原体輸入量(2,500トン)を単年度で上回る。2006年に初めて



DPの環境への残留が報告されて以降、中国を中心に各国でデクロラン類の環境及び生体からの検出例が続出している。これはデクロラン類による汚染の広がりを示しており、我が国の汚染レベルの早急な把握が望まれる。その理由は、特にDPは魚類において血液脳関門を透過し脳内へ蓄積すること、マウスにおいて肝臓への酸化損傷及び情報伝達系や代謝系のかく乱毒性が確認されヒトへの有害性が懸念されること²⁾、その類縁体の毒性についての情報が未だ不明であることなどである。日本は地理上中国の影響を受けやすいことから、日本を含め中国、日本と中国の中間に位置する韓国の大気を分析し、デクロラン類の曝露実態を把握するとともに国内発生源及び中国からの長距離輸送の有無を解明することは有用である。

2. 研究の目的

ハロゲン系難燃剤であるデクロラン類は環境及び生物への蓄積性、毒性を有するが汚染実態について未知な部分が多く我が国における情報量は極めて少ない。これまでにデクロラン類のひとつであるデクロラン・プラスについて、国内の大気中濃度を初めて明らかにしてきた。しかし、汚染が国内に起因するかどうかは未だ不明である。本研究では日本、韓国及び中国で時期を同じくして捕集した大気粉塵中のデクロラン類濃度組成を明らかにすることで、また、粒径別に捕集した大気粉塵を分析しデクロラン類の粒径別濃度分布を明らかにすることで、国内における発生源及びアジア大陸からの越境汚染の有無と寄与を解明する。

3. 研究の方法

試料：日本(札幌、相模原、金沢、北九州)

韓国(釜山)及び中国(北京)にて冬季及び夏季にハイボリウムエアサンプラを使用し、1000 L/minで石英繊維フィルターに24hr毎に捕集した大気粉塵(PM)を分析した。また、2014年10月6,7,8,9日及び2015年1月13,16,19,22日にPM_{0.1}大気サンプラを使用し、40 L/minでテフロンフィルター及び慣性フィルターにPMを6段階(>10 µm, 10~2.5 µm, 2.5~1.0 µm, 1.0~0.5 µm, 0.5~0.1 µm, <0.1 µm)の粒径に分けて、24時間採取した。試薬：有機溶媒は残留農薬・PCB試験用(和光純薬工業社)を用いた。シリカゲル及び硫酸シリカゲルはダイオキシン類分析用(和光純薬工業社)を用いた。syn-及びanti-DP(トルエン溶液)はWellington Laboratories社製、¹³C₁₀-syn-及びanti-DP(トルエン溶液)はCambridge Isotope Laboratories社製、その他デクロラン類はToronto Research Chemicals社製を用いた。PMを捕集したフィルターに対し内部標準スパイクとして¹³C₁₀-syn-及びanti-DPをそれぞれ0.25 ng添加し、ジクロロメタン50 mLで超音波抽出を行った。抽出液を1 mLへ濃縮した後、シリカゲル0.5 gに負荷しヘキサン/ジクロロメタン混液(9:1)10 mLで溶出した。溶出液を1 mLへ濃縮したものを44%硫酸シリカゲル0.5 gに負荷し、ヘキサン10 mLで溶出させ、50 µLに濃縮したものを分析試料とした。測定にはガスクロマトグラフ(6890シリーズ、アジレント社)-高分解能質量分析計(JMS-8000, 日本電子社)を使用した。分析に使用したモニタリングイオンを表1に示した。イオン化法はポジティブEI、イオン化エネルギー38 eV、フィラメント電流500 µA、イオン源温度270 °C、分解能10,000に設定した。分析カラムにはDB-1(長さ15 m, 内径0.25 mm, 膜厚0.1 µm, アジレント社)を使用した。注入口温度250 °C, ガス流量1 mL/min, カラム温度は100 °Cで2分間保持し、10 °C/minで330 °Cまで昇温し、5分間保持した。キャリアーガスにはヘリウムを使用した。syn-及びanti-DPの測定値はそれぞれ対応する¹³C₁₀-syn-及びanti-DPで定量し、その他のデクロラン類は¹³C₁₀-syn-DPによる定量を行った。ブランクフィルターに対しデクロラン類1 ng及び¹³C₁₀-syn-及びanti-DPをそれぞれ0.25 ng添加し回収試験を行った(n=3)ところ、内部標準補正回収率は92~113%, 相対標準偏差は1~14%の範囲であった。内部標準の絶対回

表1

Compounds	Quantification	Qualification
syn-DP	271.8102	273.8072
anti-DP	271.8102	273.8072
Dechlorane602	271.8102	273.8072
Dechlorane603	262.8570	264.8540
Dechlorane604	339.7921	341.7901
ComponentA		
¹³ C ₁₀ -syn-DP	276.8269	278.8240
¹³ C ₁₀ -anti-DP	276.8269	278.8240

収率は $^{13}\text{C}_{10}$ -*syn*-及び *anti*-DP それぞれ 81%、93%以上であった。定量下限の設定濃度は、*syn*-及び *anti*-DP については実試料、それ以外のデクロラン類については添加回収試料分析時におけるクロマトグラム上のピークの S/N 比が 10 に相当するピーク面積から求めた濃度とした結果、Dechlorane604 Component A は 1 pg/m^3 、それ以外のデクロラン類は 0.1 pg/m^3 であった。また、操作ブランクからはいずれのデクロラン類も検出されなかった。

4. 研究成果

全ての PM 試料から DP が定量下限値以上で検出された一方で、それ以外のデクロラン類はいずれの試料からも検出されなかった。総 DP 濃度(*syn*-、*anti*-の合計)は札幌 (5 pg/m^3) > 相模原 > 北九州 > 金沢 > 北京 > 釜山 (0.9 pg/m^3) の順に高かった。各都市、季節による DP 濃度変動は様々であったが、特に相模原において冬季に夏季に比べ 4 倍以上の濃度上昇が確認された。今回得られた日本の 4 都市の DP 濃度に既報の大阪の結果を併せたものを各都市の人口と比較したところ良好な相関がみられた (図 2, $R^2 = 0.87$, $p < 0.01$)。このことは、DP の発生要因がその地域の人々の生活に関係しており、家電等の家庭用品や電線等のケーブルなどを発生源としていることが示唆された。釜山や北京の DP 濃度にはそのような相関はみられなかった。北京の DP 濃度 (1.98 pg/m^3) を中国の他都市における報告例と比較すると DP 製造工場のある淮安市 ($7737\text{-}26,734 \text{ pg/m}^3$)³⁾、大連市 (3 pg/m^3)⁴⁾、上海市 ($2.3\text{-}5.5 \text{ pg/m}^3$)⁵⁾ よりも低く、哈爾濱市 (0.4 pg/m^3)⁶⁾ よりも高い値であった。このことから、中国における大気中 DP 濃度は DP 生産工場である淮安市から遠い都市ほど DP 濃度が低くなることが示唆された。 f_{anti} 値 ($anti\text{-DP}/[syn\text{-DP} + anti\text{-DP}]$) の平均値は日本の 4 都市において 0.69 から 0.73 で *anti*-DP が多いことが確認された。これらは工業原体の比率 (0.70-0.80) に近い。一方、釜山では 0.63 と日本の各都市に比べ少し低い値となった。*anti*-DP は大気輸送中に紫外線等の影響で減少することが報告されていることから、釜山大気中の DP の一部は長距離輸送されてきている可能性が示唆された。

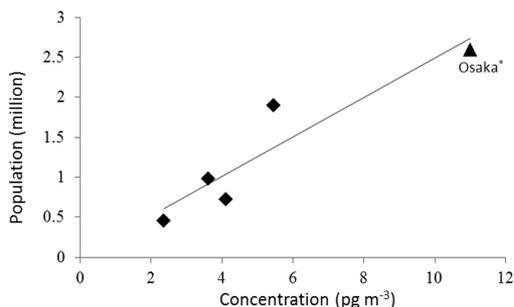
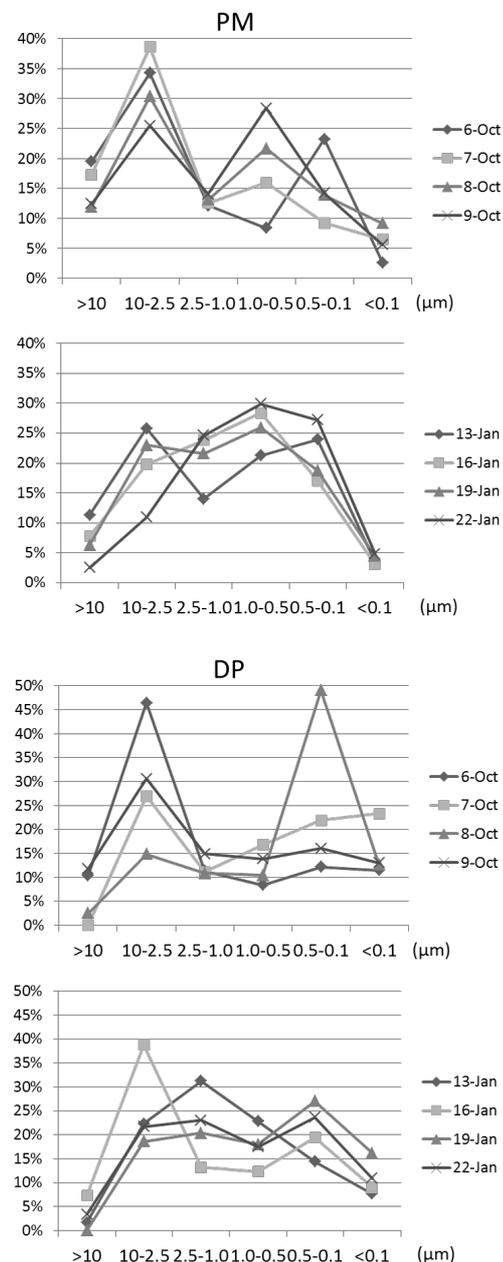


図 2

*Kakimoto et al. (2014)

PM_{0.1} 大気サンプラーにて粒径別に捕集した全ての PM 試料から DP が定量下限値以上で検出された一方で、それ以外のデクロラン類はいずれの試料からも検出されなかった。採取した各試料における総粒子中の PM 濃度及び DP の濃度範囲は採取日より特に DP が大きく変動し、10 月でそれぞれ $18.9 \sim 22.4 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 及び $2.5 \sim 11.3 \text{ pg/m}^3$ 、1 月でそれぞれ $21.4 \sim 48.7 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 及び $3.3 \sim 30.4 \text{ pg/m}^3$ であった。これら総粒子中 DP の濃度範囲は以前同地点でハイボリュームエアサンプラーにて採取した PM 中の濃度 ($7.1 \sim 15.4 \text{ pg/m}^3$)⁷⁾ と同等のレベルであった。PM はその粒子径により大きく 3 つ (粗大粒子、蓄積モード粒子、及び核形成モード粒子) に分けられ⁸⁾、主に $0.1 \sim 1.0 \text{ }\mu\text{m}$ 付近に質量濃度分布を有する蓄積モード粒子は長距離移動性を有する。PM 及び DP の粒径別濃度分布 (図 3) は時期により異なる傾向がみられ、10 月に採取

図 3



した PM に比べ 1 月に採取した試料では 10 ~ 2.5 μm 画分において PM の濃度分布割合が減少した一方、2.5 ~ 1.0 μm , 1.0 ~ 0.5 μm , 0.5 ~ 0.1 μm の主に蓄積モード粒子において PM の濃度分布割合の上昇がみられた。DP も同様に 1 月に採取した試料では 2.5 ~ 1.0 μm 画分で濃度分布の上昇がみられた。超微小粒子画分 (<0.1 μm) は 0.01 ~ 0.1 μm 付近に質量濃度分布を有する核形成モード粒子に属するが、PM 及び DP の濃度分布割合で採取時期による差はみられなかった。また、PM 中 DP は全採取日平均で 68% が 2.5 μm 以下の画分に存在し、13% が 0.1 μm 以下の画分に存在することが明らかとなった。

また *anti*-DP 濃度を *syn*-及び *anti*-DP の合計濃度で除した f_{anti} 値の平均は 10 月の採取試料の各粒子径において 0.69 ~ 0.75 と概ね工業製品 (0.70 ~ 0.80) に近い値であった。一方、1 月に採取した試料では高濃度の DP が観測された 1 月 13 日の試料の 2.5 ~ 1.0 μm , 1.0 ~ 0.5 μm で特に低い f_{anti} 値となったがそれ以外の採取日では 10 月の採取試料と近い値となった。PM_{0.1} 大気サンプラーにて採取した PM において <1.0 μm の内訳を見ると DP の濃度は採取時期により異なるが概ね 1.0 ~ 0.5 μm , 0.5 ~ 0.1 μm の画分に 10 ~ 2.5 μm , 2.5 ~ 1.0 μm , と同程度の DP が存在していることが明らかとなった。また、<0.1 μm の画分には他の画分に比較し高い濃度ではないものの DP が存在していることが明らかとなった。このことは肺胞に到達し得る確率の高い画分 (<0.1 μm)⁸⁾ に DP が存在していることを示している。多環芳香族炭化水素類 (PAHs) は今回と同様の PM_{0.1} 大気サンプラーで車道トンネルにて採取した PM において粒子径が小さくなるほど PAHs 濃度が上昇することが報告されている⁹⁾ が都市大気中 DP においてはこのような傾向はみられず、主に 1.0 μm 以上の粒径に質量濃度分布を有する粗大粒子モードにおいても蓄積モード粒子と同レベルの DP が確認された。これは PAHs が主に化石燃料の燃焼により生成する一方で、DP は主に人為的に製造された製品からの環境中への拡散が考えられることから、それら発生源の違いが粒径分布の違いに影響を与えていることが考えられた。

今回分析したすべての試料から DP が検出された。また、日本の 4 都市で韓国や中国よりも高い濃度であった。このことは、DP 生産工場のない日本においても DP 含有製品等を発生源とする汚染が進んでいることを示しており、これからのモニタリングが重要であると考えられた。また、大気粉塵 (PM) 中デクロラン類の粒径毎濃度分布を明らかにした。分析対象としたデクロラン類のうちデクロラン・プラス (DP) のみが検出された。10 月に採取した PM に比べ 1 月に採取した試料では特に、2.5 ~ 1.0 μm , 1.0 ~ 0.5 μm , 0.5 ~ 0.1 μm の、大気中で長距離移動性を有する粒子において PM 濃度分布の上昇がみられ

た一方、DP は 2.5 ~ 1.0 μm において PM 同様の上昇がみられたものの蓄積モードでは PM に見られた濃度分布割合の上昇は見られなかった。このことから DP の国内大気汚染は越境汚染の影響に比較し、国内汚染源からの影響が大きいことが示唆された。< 0.1 μm の画分には他の画分に比較し高い濃度ではないものの DP が存在していることが明らかとなった。PM_{0.1} 大気サンプラーにて採取した PM 中の DP は平均で 68% が 2.5 μm 以下の画分に存在し、13% が 0.1 μm 以下の画分に存在することが明らかとなった。

(引用文献)

- 1) Sverko et al. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 5088-98.
- 2) Wu et al. *Environ. Pollut.* 159 (2011) 2982-8.
- 3) Wang et al. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6608-6613
- 4) Yang et al. *Atmos Environ* 55 (2012) 73-79
- 5) Yu et al. *Environ Pollut* 159 (2011) 2982-2988
- 6) Ma et al. *Environ. Int.* 37 (2011), 66-70
- 7) Kakimoto et al. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 99 (2014) 69-73
- 8) Hinds W.C.: *Aerosol technology*. 2nd ed. (1999) Wiley-Interscience, New York.
- 9) Hata et al. *Aerosol. Air Qual. Res.* 13 (2013) 194-200

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 2 件)

- 1) Kakimoto K., Nagayoshi H., Akutsu K., Konishi Y., Kajimura K., Hayakawa K., Toriba A, "Dechlorane Plus and decabromodiphenyl ether in atmospheric particles of northeast Asian cities" *Environmental science & pollution research*, 22, (2015) 14600-14605
- 2) 柿本健作, 東條俊樹, 先山孝則, 永吉晴奈, 小西良昌, 梶村計志, 中野武, 畑光彦, 古内正美, 唐寧, 早川和一, 鳥羽陽 "塩素系難燃剤デクロラン類の大気粉塵粒径分布の解明" *環境化学*, 26, (2016) 1-5

[学会発表](計 1 件)

- 北東アジア諸国における大気中デクロランプラス
柿本健作, 阿久津 和彦, 東條 俊樹, 先山 孝則, 小西 良昌, 梶村 計志, 早川 和一, 鳥羽 陽
第 23 回環境化学討論会 (京都; 2014 年)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柿本健作 (KAKIMOTO KENSAKU)
大阪府立公衆衛生研究所
衛生化学部 食品化学課 研究員
研究者番号：40435889

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：