

臭素系難燃剤によるアジア-太平洋地域の汚染

Contamination by brominated flame retardants in the Asia-Pacific region

田辺 信介^{1*}・磯部 友彦²
Shinsuke TANABE^{1*} and Tomohiko ISOBE²

¹愛媛大学 特別荣誉教授

²愛媛大学沿岸環境科学研究センター

¹University Special Professor, Ehime University

²Center for Marine Environmental Studies, Ehime University

摘 要

ストックホルム条約の締結により、世界の多くの国々はPCBs（ポリ塩化ビフェニル類）やDDTs（ジクロロジフェニルトリクロロエタン類）などLegacy POPs（既存の残留性有機汚染物質）と呼ばれる有機塩素化合物の生産・使用・流通・廃棄を禁止したが、その環境汚染は今なお継続しており、解決すべき課題は依然として多い。また、近年ではプラスチック製品や繊維製品に添加された臭素系難燃剤（BFRs）による地球規模の環境汚染と生態系への影響が懸念されている。とくにアジア地域では急速な工業化・都市化にともない物流が活性化し、先進諸国からの中古家電・電子機器等の輸入量が増大するとともに、その不適正な廃棄・処理によるBFRs汚染の拡大が危惧されている。しかし、これらの物質の環境モニタリング調査が本格化したのは2000年代中盤以降であったため、汚染実態の解明やばく露リスクの評価等に関する研究はまだまだ途上にある。アジアの発展途上国では、廃棄物処理施設などのインフラや汚染防止対策等にかかわる法規制の整備が遅れているため、BFRsによる汚染の実態把握は急務と考えられる。本稿では、Emerging POPs（新規残留性有機汚染物質）と呼ばれる臭素系難燃剤に注目し、アジア-太平洋地域の生物汚染について明らかにした研究成果を論述した。

キーワード：アジア-太平洋地域，残留性有機汚染物質，臭素系難燃剤，
ヘキサブロモシクロドデカン，ポリ臭素化ジフェニルエーテル，

Key words：Asia-Pacific Region, POPs, BFRs, HBCDs, PBDEs

1. はじめに

臭素系難燃剤(BFRs; Brominated flame retardants)は、引火性低減や延焼防止の目的で、家電製品やOA機器、建築材料、室内装飾品、自動車の内装などさまざまな生活用品に添加される化学物質である¹⁾。火災から生命や財産を守るため難燃剤の利用は拡大しており、BFRsの世界需要量は1990年の145,000トンから2000年代には2倍強の年間310,000トンへと増加した。現在使用されている代表的なBFRsとしては、テトラブロモビスフェノールA(TBBPA; Tetrabromobisphenol A), ポリ臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs; Polybrominated diphenyl ethers), ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs; Hexabromocyclododecanes), ポリ臭素化ビフェニル類(PBBs; Polybrominated biphenyls)などが挙げられる。近年これらのBFRsが環境試料や野生生物から検出され、その地球規模で

の汚染が明らかになりつつある。なかでも、PBDEsやHBCDsは、化学的に結合していない形態で製品に添加・配合されるため容易に解離し、製造・使用・廃棄の過程で環境中に漏出する可能性が高い。事実、PBDEsは、多様な環境媒体や生物から検出され、その広域汚染は既にも実証されている¹⁾⁻⁶⁾。PBDEsは化学構造がポリ塩化ビフェニル類(PCBs; Polychlorinated biphenyls)と類似しているため同様の物理化学性を有し、類似の環境残留性や毒性影響が懸念され、ヒトや野生生物に対するリスクも危惧されている⁷⁾。そのため欧州ではRoHS(Restriction of Hazardous Substances, 特定有害物質使用制限)指令を発効してPBDEsのペンタ製剤(5臭素化異性体主成分)・オクタ製剤(8臭素化異性体主成分)の使用を禁止した。国連環境計画(UNEP; United Nations Environment Programme)もPOPs(Persistent Organic Pollutants, 残留性有機汚染物質)候補物質として注

受付：2014年4月10日，受理：2014年12月18日

* 〒790-8577 愛媛県松山市文京町2-5 愛媛大学沿岸環境科学研究センター，e-mail：shinsuke@agr.ehime-u.ac.jp

目し、ペンタ製剤に含まれる主要異性体(テトラブロモジフェニルエーテル類及びペンタブロモジフェニルエーテル類)及びオクタ製剤に含まれる主要異性体(ヘキサブロモジフェニルエーテル類及びヘプタブロモジフェニルエーテル類)を、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)に登録することが2009年の第4回締約国会議で決議された⁸⁾。日本国内では、業界団体の自主規制により1990年代以降ペンタ製剤(国内での呼称はテトラ製剤)・オクタ製剤ともに使用されておらず⁹⁾、米国でも2004年以降ペンタ製剤・オクタ製剤の生産は中止された¹⁰⁾。したがって先進諸国では現在、デカ製剤(10臭素化異性体主成分)のみが生産・使用されているが、これもPOPs条約への追加候補として提案されて現在審議中である。我が国におけるヒト母乳の経年調査では、PBDEs濃度の上昇が認められており^{11), 12)}、血液の調査では地域差が報告されている¹³⁾。一方、HBCDsは主として建築用断熱材やカーペット等室内装飾品の繊維に添加されるBFRsで、我が国では年間3,000~4,000トンの製造・輸入量が報告されてきた¹⁴⁾。環境残留性も指摘され、監視が求められてきた(化審法第一種監視化学物質)が、2013年の第6回締約国会議でPOPs条約への追加が承認され、化審法第一種特定化学物質に指定されて使用製品の輸入禁止が決まった。しかしながら、環境汚染に関する情報は断片的である。当初HBCDsの分析は困難であったが、LC-MS(Liquid Chromatograph - Mass Spectrometer, 液体クロマトグラフ-質量分析装置)を用いた異性体別の分析法が開発されたことにより^{15), 16)}、生物蓄積性及び環境動態を評価する調査・研究が可能になった。欧米における最近の研究によると、工業製剤に含まれる3種のHBCDs異性体のうち、 α -HBCDは高次生物に濃縮されることが明らかにされている^{17), 18)}。バルト海のウミガラス(*Uria aalge*)の卵を用いた研究では、PBDEs濃度は80年代半ば以降減少傾向を示しているのに対し、HBCDsのレベルは上昇傾向にあることが報告されている¹⁹⁾。このように、一部のBFRsはLegacy POPs(既存の残留性有機汚染物質)と類似の生物蓄積性及び内分泌攪乱作用を示すことから高い学術的・社会的関心を集め^{20), 21)}、POPs候補物質として規制されることとなった。PCBsやダイオキシン等のPOPsについては、先進国を中心に2004年のPOPs条約の発効を受けて、生産・使用・流通・廃棄にかかわる厳しい監視・管理体制が整備されている。しかしながら、本稿で取り上げた一部のBFRsは、生産・使用が最近まで継続したため、その汚染の拡大と長期化が懸念される。BFRsによる環境汚染については、さらにモニタリングデータを集積し、その広域分布や挙動、生態リスクを解析・評価することが求められている。

ところで、アジア-太平洋地域には、中国、香港、韓国、インド、マレーシアなど急速な経済成長

と人口増加をみせる国々が遍在し、世界でも最も人間活動・産業活動の活発な途上地域である。このような社会的・経済的背景により、アジア地域のPOPs汚染は著しく進行したため、排出源対策等が整備されるに至ったが、途上地域におけるBFRs問題についてはいまだ国際的な対応がとられておらず、汚染実態を理解するモニタリング情報も欠落している。BFRsによる環境汚染は、先進諸国よりも近年の工業化が著しい途上国で深刻化している可能性がある。有機臭素系難燃剤の消費内訳によると、PBDEsの工業製剤であるオクタ製剤及びデカ製剤の大半は、日本以外のアジア諸国で使用されており^{9), 22)}、PBDEsによる環境汚染の途上国における拡大が懸念される。また、HBCDsについても、日本以外のアジア諸国で約50%が消費されていることに加え⁹⁾、その使用量も増大していることから、早急な汚染実態の解明が求められている。こうした事態に鑑み、筆者らの研究グループは、多様な環境・生物試料を分析に供試してアジア-太平洋地域におけるBFRsの汚染実態解明研究を、世界に先駆けて開始した。本稿では、PBDEs及びHBCDsを中心にこれまでに得られた研究成果の概要を紹介する。

2. 汚染の分布：指標生物を用いた広域モニタリング

アジア-太平洋地域全域におけるBFRsの汚染実態を理解するため、筆者らのグループはイガイや魚類、海棲哺乳類を指標生物として、広域モニタリングを実施した。二枚貝のイガイ(ムラサキガイ(*Brue mussel*, *Mytilus galloprovincialis*)又はミドリガイ(Green mussel, *Perna viridis*))は、世界のいたるところに分布しており、固着性であるため地域の汚染を反映しやすい、簡単に採取できる、広塩分域で生息できる、環境ストレスに対する耐性が強い、さまざまな化学物質を高濃度で蓄積する、などの多様な利点から、沿岸環境汚染モニタリングの指標生物として世界中で利用されており^{23), 24)}、BFRsの沿岸広域モニタリングにも有用である^{25), 26)}。また、カツオ(*Katsuwonus pelamis*)は世界の外洋域に広く分布しており、漁獲対象種であるため容易に試料を得ることができる。これまでのPOPs調査で、カツオの体内濃度と海水中濃度の間には正の相関関係が認められていることから、カツオを外洋のBFRs汚染モニタリングの指標生物として活用した^{5), 27)}。また、海棲哺乳類も地球汚染を象徴する生物であり、生態系の頂点に位置するハイリスクアニマルであることから、BFRsモニタリングの指標生物として用いた^{28) - 30)}。

まず、海洋汚染の実態を明らかにするため、アジア-太平洋地域マッセルウォッチプロジェクトの一環として、2003年~2005年にムラサキイガイ及びミドリイガイをカンボジア、中国、香港、インド、インドネシア、日本、韓国、マレーシア、フィリピン、

ベトナムの沿岸域合計 68 地点から採取した。PBDEs は全てのイガイ試料から検出され、その汚染は先進国だけでなくアジア途上国の沿岸域まで拡大していることが明らかとなった(図 1)^{24), 26), 31)}。イガイから検出された PBDEs 濃度は、国や採取地点によって大きく変動し、1~10 臭素化体を含む総 PBDEs 濃度は、脂肪重量あたり 0.66~440 ng/g であった。韓国、フィリピン、香港及び中国で高値を示したことから、これらの国がアジア-太平洋地域における PBDEs の排出源となっている可能性がある。一方、カンボジア、ベトナム、インド、マレーシアでは比較的低レベルの汚染が認められた。本研究で分析したイガイの PBDEs 濃度は、ヨーロッパの報告値とほぼ同レベルであったが、米国と比較すると明らかに低値であった。また、都市域や工業地域のイガイは、相対的に高値を示す傾向が認められた。PBDEs の汚染源を特定することは困難であるが、PBDEs を含む製品の生産・流通・使用・廃棄は、産業活動や人間活動と関連することを考えると、都市域や工業地域で汚染が顕在化していることは当然の結果といえる。とくに中国沿岸域や香港で拡大を見せる電子産業、e-waste(electronic waste, 電気・電子機器廃棄物)リサイクル施設等は、この地域の大きな PBDEs 負荷源となっていることが予想される。一方、韓国では造船業や重工業地域のイガイから高濃度の PBDEs が検出された。また、アジア地域のイガイからは HBCDs も検出され(6.0~500 ng/g)、都市あるいは工業地域で相対的に高い値が認められた。イガイを指標生物として HBCDs の広域モニタリングを実施したのは当研究グループが初めてである。

アジア-太平洋地域における、BFRs 汚染の分布を

さらに解析するため、1990 年~2003 年にこの地域に漂着あるいは混獲されたオスの鯨類 9 種 60 試料の脂皮を化学分析に供試した^{28) - 30)}。PBDEs の濃度範囲は、インドのハシナガイルカ(*Stenella longirostris*)の 6.0 ng/g(脂肪重あたり)から、香港のシナウスイロイルカ(*Sousa chinensis*)の 6,000 ng/g(脂肪重あたり)であった(図 2)。PBDEs レベルは香港で最も高く、次いで日本で高値が見られ、フィリピンやインドの鯨類は相対的に低値を示した。PBDEs 濃度の分布は、おおむねイガイで観察された傾向と一致しており、先進工業国や急速な経済発展を遂げつつある地域で顕著な汚染が認められた。HBCDs についても、アジア-太平洋地域の沿岸域における地理的分布を解明するため、香港と日本で漂着あるいは混獲された鯨類の脂皮試料を化学分析に供試した。その結果、香港の鯨類では 21~380 ng/g(脂肪重あたり)、日本の鯨類では 330~940 ng/g(脂肪重あたり)の HBCDs が検出された。濃度レベルは日本よりも香港の方が低く、このことは途上国における HBCDs の利用がまだ顕在化していないことを示唆している。ただし、今後 PBDEs の使用規制が拡大すれば、途上国における HBCDs や臭素系以外の難燃剤の利用が増加することも予想されるため、モニタリングを継続することが必要である。また、これらの HBCDs レベルは、ヨーロッパのゼニガタアザラシ(*Phoca vitulina*) 63~2,100 ng/g(脂肪重あたり)やマイルカ(*Delphinus delphis*) 52~3,400 ng/g(脂肪重あたり)と比べても明らかに低濃度であり、この結果もアジア地域における HBCDs の利用が本格化していないことを支持している。

カツオを指標生物として用いた、PBDEs 及び

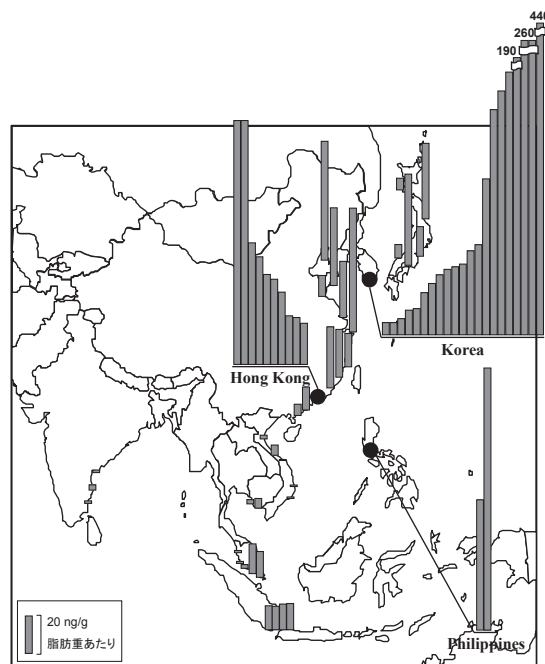


図 1 アジア沿岸域のイガイから検出された PBDEs(ポリ臭素化ジフェニルエーテル類)濃度の分布。
(「分子でよむ環境汚染」(東海大学出版)³¹⁾より転載)

HBCDs 汚染の外洋域モニタリング結果では、アジア-太平洋地域におけるこれら物質の広域分布が明らかになった^{5), 27)}。カツオは、1997年～2001年の間に外洋の13地点で採取した。PBDEsの最高濃度は台湾沖のカツオから検出され、東シナ海や南シナ

海の試料も相対的に高値を示した(図3)。一方HBCDsは、日本近海や東シナ海、北太平洋で比較的高い値が見られた(図4)。PBDEs及びHBCDsの分布パターンは、イガイや鯨類で認められた沿岸域の汚染実態とほぼ一致していた。東シナ海周辺で見られた高

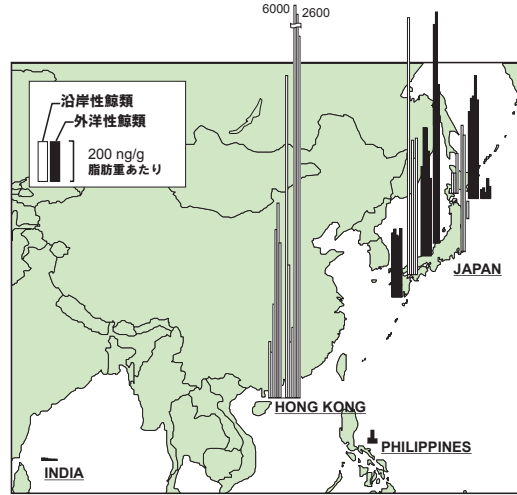


図2 アジア地域の鯨類から検出されたPBDEs(ポリ臭素化ジフェニルエーテル類)の濃度。
〔分子でよむ環境汚染(東海大学出版)³¹⁾より転載〕

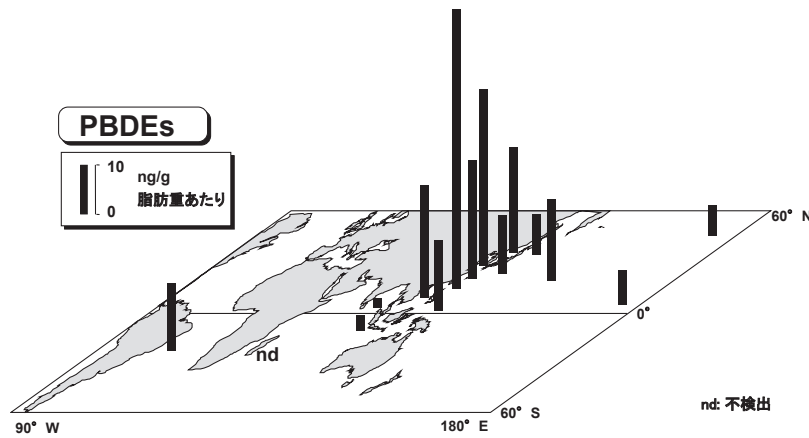


図3 カツオを指標生物としたPBDEs(ポリ臭素化ジフェニルエーテル類)汚染のモニタリング。
〔分子でよむ環境汚染(東海大学出版)³¹⁾より転載〕

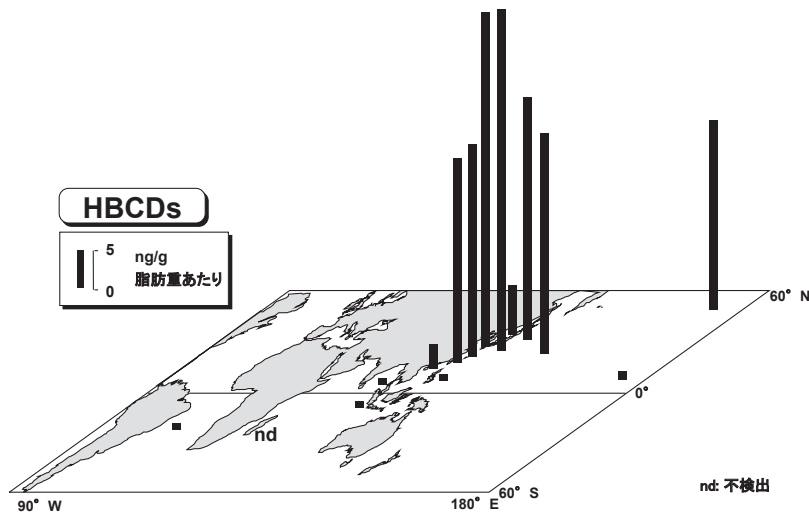


図4 カツオを指標生物としたHBCDs(ヘキサブROMクロドデカン類)汚染のモニタリング。
〔分子でよむ環境汚染(東海大学出版)³¹⁾より転載〕

濃度の汚染分布は、前述したようにこの海域沿岸に電気・電子産業が集中しているためと推察される。

3. 汚染の歴史トレンド：保存試料を用いた過去復元

新たな有害物質が登場し社会問題化すると、「汚染はいつ始まったのか?」「どこまで広がっているのか?」といった質問が必ず寄せられる。その疑問を解決するには、過去の環境・生物試料を分析する必要があるが、柱状堆積物など一部の試料を除けば、過去に遡って試料を採取することは不可能である。BFRsによる環境汚染の研究が本格化したのはここ十数年ほどであるため、その過去の汚染、すなわち歴史トレンドについてはきわめて情報が少ない。しかもそれらの研究の大半は先進諸国で展開されており、アジア地域の汚染実態や経年変化に着目した研究は皆無に等しい。とくにアジア途上国の化学物質利用形態や環境汚染は、先進国の過去を追従する傾向にあることから、これらの地域における汚染の時空間変動を復元し将来を予測することは、新たな被害を防止するうえで重要である。愛媛大学は、これまでに世界各地で採取した生物・環境試料を体系的に保存し、環境科学の研究に活用するため、学内に生物環境試料バンク(es-BANK; Environmental Specimen Bank for Global Monitoring)を設置した²⁸⁾。このes-BANKに保存されている約10万点を超える試料を活用して、これまでPOPsによる地球規模での汚染の広がりや過去から現在に至る汚染の推移を明らかにしてきた。また、最近になって海棲哺乳類の保存試料や柱状堆積物試料を用いて、アジア-太平洋地域のBFRs(PBDEs及びHBCDs)汚染の歴史トレンドについて研究を展開し、成果を得たのでここに紹介する^{4), 29), 30), 32)}。

柱状堆積物試料は、2002年10月から2003年3月

に海上保安庁の協力を得て東京湾内の3地点で採取した。柱状堆積物は5 cm 間隔でガラス容器に分取し、分析時まで-25°Cで保存した。1972年~1998年に三陸沖で捕獲したキタオットセイ(*Callorhinus ursinus*, Northern fur seal, n=35), 1982年, 2001年及び2011年に日本沿岸に集団座礁したカズハゴンドウ(*Peponocephala electra*, Melon-headed whale, n=32), 1978年~2013年に日本沿岸に集団座礁あるいは捕獲されたスジイルカ(*Stenella coeruleoalba*, Striped dolphins, n=36), 1990年及び2000年~2001年に中国南部沿岸で混獲されたスナメリ(*Neophocaena phocaenoides*, Finless porpoise, n=12)の脂肪組織を化学分析に供試した。これらの試料は愛媛大学のes-BANKに冷凍保存されたものを活用した。

東京湾の柱状堆積物やキタオットセイの汚染レベルの歴史トレンドは、日本国内における化学物質の使用実態を反映した。既存POPの国内生産と使用は1970年代前半に規制されたため、これらの物質の近年の濃度変動は横ばいあるいは減少傾向を示した。一方BFRs(PBDEs及びHBCDs)は1980年代以降使用量が急増したため、柱状堆積物やキタオットセイの濃度レベルもそれ以降の年代で急激な上昇傾向を示したと考えられる。柱状堆積物では、PBDEs(1~9 臭素化異性体), BDE-209(デカブロモジフェニルエーテル, 10 臭素化異性体)及びHBCDsの濃度上昇のパターンに違いが認められた(図5)。PBDEsは1940年代後半以降の層から検出されはじめたが、HBCDsは1970年代前半以降の層から検出された。PBDEs濃度は1990年代以降横ばい傾向を示しており、国内におけるテトラ製剤(4 臭素化異性体主成分)・オクタ製剤(8 臭素化異性体主成分)の自主規制の効果が反映されたものと考えられた。一方BDE-209は、近年、デカ製剤(10 臭素化異性体主成分)の消費量が減少しているにもかかわらず、全ての柱状堆積

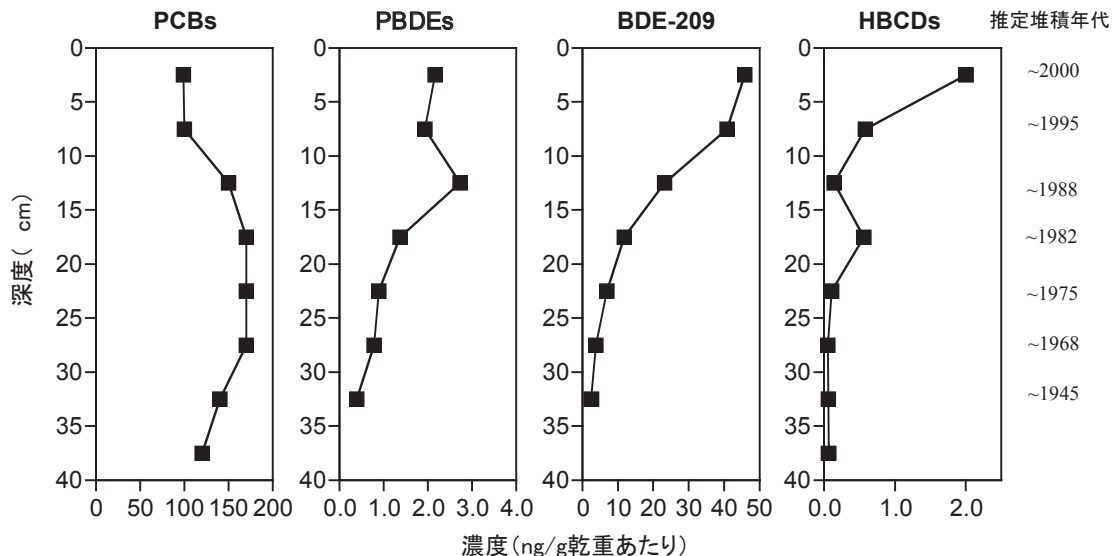


図5 東京湾柱状堆積物中のPCBs, PBDEs(1~9 臭素化体), BDE-209(10 臭素化体), HBCDs濃度の鉛直分布。(「分子でよむ環境汚染」(東海大学出版)³¹⁾より転載)

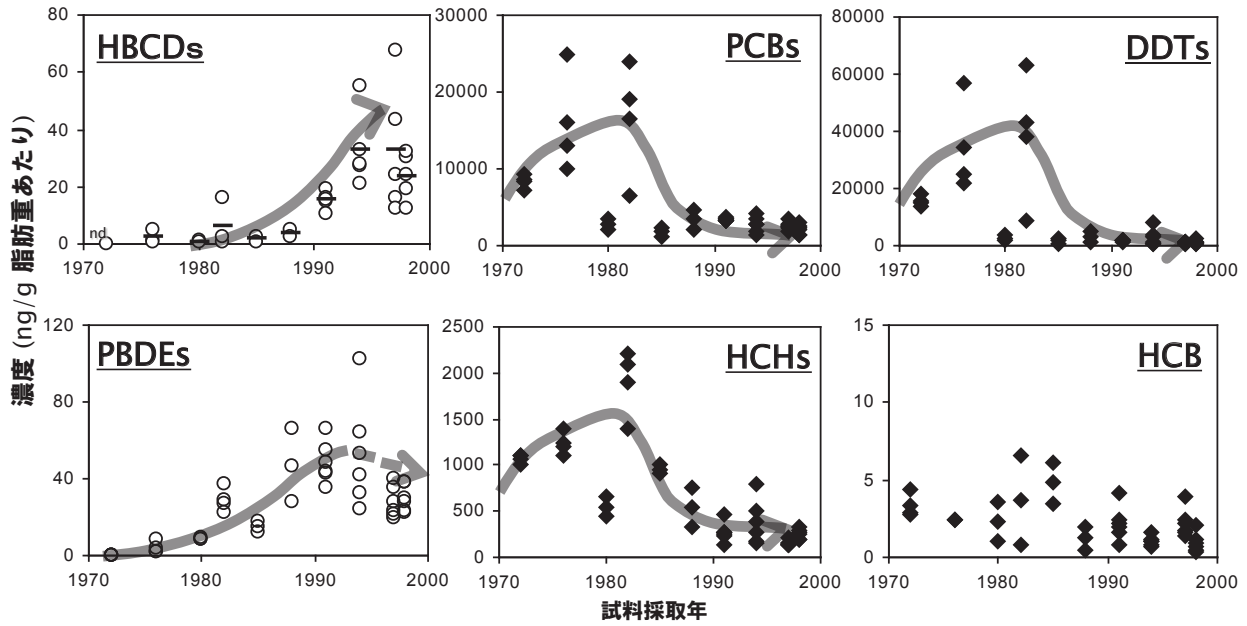


図6 三陸沖のキタオットセイから検出された有機ハロゲン化合物濃度の経年変化。
 (「分子でよむ環境汚染」(東海大学出版)³¹⁾より転載)
 HBCDs(Hexabromocyclododecanes, ヘキサブROMシクロドデカン類),
 PCBs(Polychlorinated biphenyls, ポリ塩化ビフェニル類),
 DDTs(Dichloro-diphenyl-trichloroethanes, ジクロロジフェニルトリクロロエタン及び代謝産物),
 PBDEs(Polybrominated diphenyl ethers, ポリ臭素化ジフェニルエーテル類),
 HCHs(Hexachlorocyclohexanes, ヘキサクロシクロヘキサン類),
 HCB(Hexachlorobenzene, ヘキサクロベンゼン).

物で表層に向かって上昇傾向を示し、使用時期と環境中への放出時期が必ずしも一致しないことを示唆している。HBCDsについては、消費量・堆積物中濃度ともに上昇傾向を示し、その環境負荷はさらに増大することが予測された。キタオットセイについては、1990年代以前の試料ではHBCDsはPBDEsに比べ明らかな低値を示したが、1990年代後半の試料ではほぼ同レベルで検出された(図6)。このことも、国内でのPBDEs需要の減少とHBCDs需要の増大を反映した結果と考えられる。キタオットセイから検出されたPBDEsの同族異性体組成は経時的に変化しており、なかでもヘキサ及びヘプタBDE異性体(BDE-153, BDE-154(6臭素化体, ヘキサブROMジフェニルエーテル), BDE-183(7臭素化体, ヘプタブROMジフェニルエーテル))の割合が調査期間をつうじて上昇していることが明らかになった(図7)。上記の結果は、この期間に工業製剤中のPBDEsの組成が変化したことを示しており、実際に日本国内では1991年以降ペンタ製剤の使用が中止され、オクタ製剤の使用が継続していた時期があった。さらに、2000年にはオクタ製剤の使用も中止され、以降はデカ製剤のみの使用が継続した。こうした高臭素化製剤への転換が、野生生物体内の異性体組成に反映されたものと考えられる。一方でHBCDsは95%以上が α -HBCD異性体であり、この組成は調査期間を通して変化は認められなかった。

南シナ海の中国沿岸で混獲されたスナメリのBFRsレベルも、1990年から2000年の10年間で明らかな

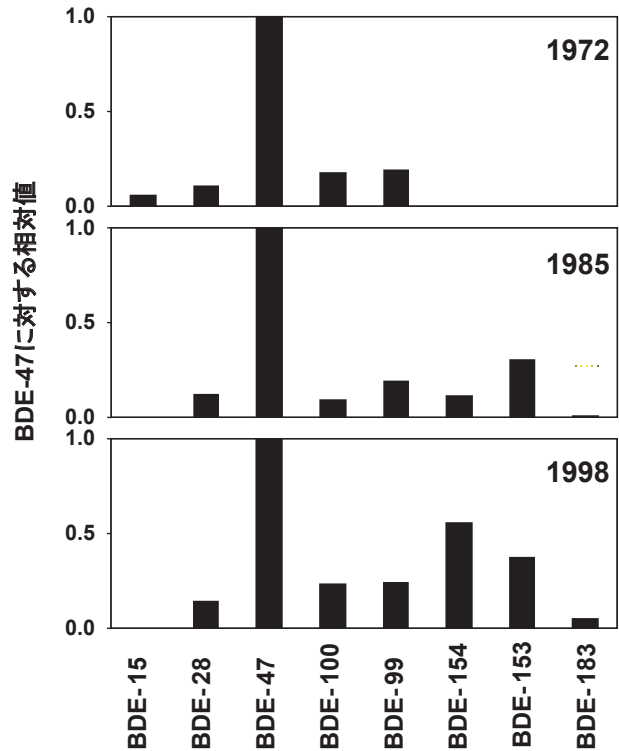


図7 三陸沖のキタオットセイから検出されたPBDEs異性体組成の経年変化(BDE-47(4臭素化体, テトラブROMジフェニルエーテル)を1としたときの相対組成)。
 (「分子でよむ環境汚染」(東海大学出版)³¹⁾より転載)
 BDE-15(2臭素化体, ジブROMジフェニルエーテル),
 BDE-100・BDE-99(5臭素化体, ペンタブROMジフェニルエーテル).

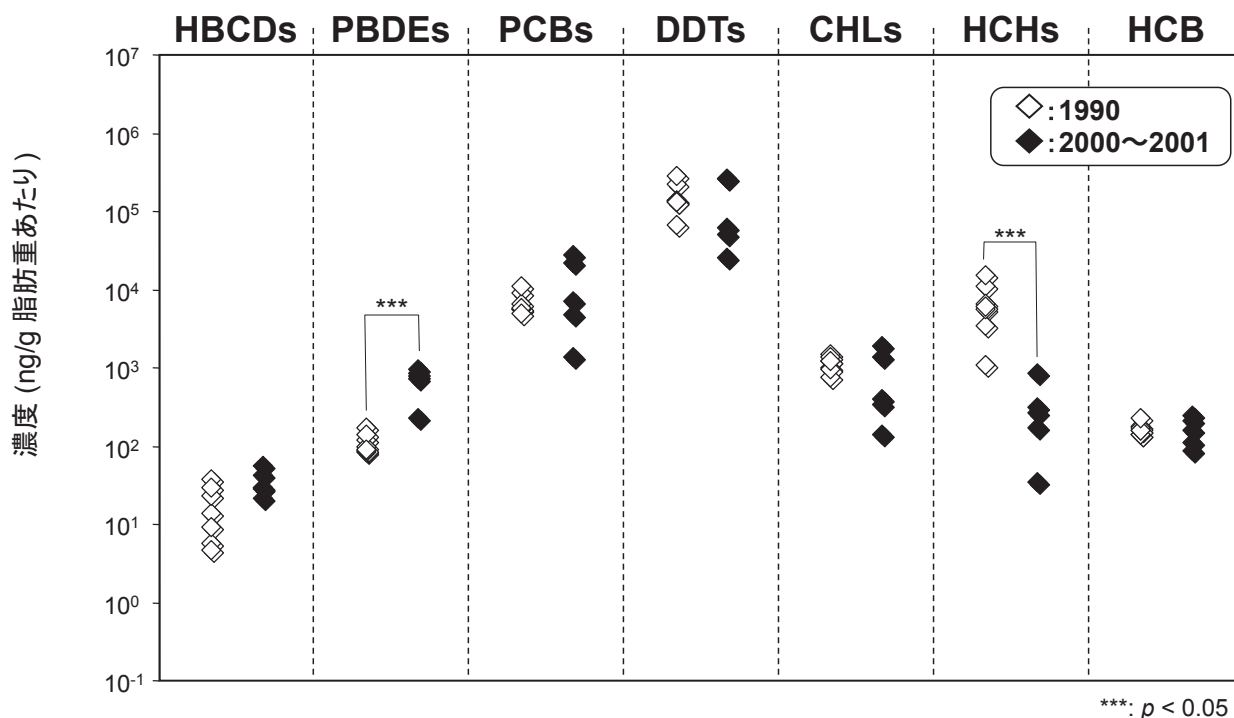


図8 南シナ海沿岸のスナメリから検出された有機ハロゲン化合物濃度の経年変化。
 ([分子でよむ環境汚染](東海大学出版)³¹⁾より転載)
 HBCDs(ヘキサブROMシクロドデカン類), PBDEs(ポリ臭素化ジフェニルエーテル類),
 PCBs(ポリ塩化ビフェニル類), DDTs(ジクロロジフェニルトリクロロエタン及び代謝産物),
 CHLs(Chlordane, クロルデン化合物類), HCHs(ヘキサクロシクロヘキサン類),
 HCB(ヘキサクロベンゼン).

上昇傾向がみられた(図8)。PBDEs濃度の平均値は、1990年の84 ng/g(脂肪重あたり)から2001年には一桁上昇して980 ng/g(脂肪重あたり)を示した。このことは、近年この地域でPBDEsが広域使用されるようになったことを示唆している。中国における2000年のBFRs生産量は10,000トンであり、年間約8%ずつ増加している。PBDEsの異性体組成からは、この地域におけるペンタ製剤の使用の継続が示唆された。PBDEsと同様にHBCDsも経年的な濃度上昇傾向を示し、その平均濃度は1990年から2000年~2001年の間に約2倍上昇していた。この地域の野生高等動物からHBCDsを検出したのは本研究が初めてであり、アジア途上国における汚染の拡大が確認された。ただし、PBDEs濃度は過去10年間で約5倍上昇していたが、HBCDs濃度は約2倍の上昇にとどまった。また、日本周辺のキタオットセイやカズハゴンドウ、スジイルカなどと異なり、南シナ海のスナメリ体内のHBCDs濃度は、2000年~2001年においても依然としてPBDEsの20分の1程度と低値を示した。このことは、この周辺の途上国において近年PBDEsの使用が急増しているのに対して、HBCDsの利用は活発ではないことを示唆している。

日本沿岸に座礁したカズハゴンドウの場合、2001年及び2011年の個体から検出されたBFRs濃度は1982年と比較して、PBDEsは約10倍、HBCDsは約50倍の高値を示した(図9)。この結果は、本種が

低緯度地方から中緯度地方を回遊するため、アジア途上国と日本沿岸の両海域で汚染のばく露を受けたことを示唆している。すなわち、PBDEsは過去20~30年間にアジア途上国と日本の両海域で、またHBCDsは近年使用量が増加している日本沿岸でそれぞればく露を受け、残留レベルが上昇したものと推察される。スジイルカも、熱帯から温帯海域を回遊しているため、汚染物質残留レベルの推移はカズハゴンドウと類似の傾向を示した(図10)。既存のPOPs濃度は横ばい、又は減少傾向がみられるのに対し、BFRsの濃度は近年顕著に上昇したことがわかる。スジイルカの歴史トレンドを詳細に解析すると、PBDEs濃度は1993年まで急激に増大した後、2003年では上昇が緩やかになったのに対し、HBCDs濃度は1990年代以降で急激な濃度上昇が認められた。本種から検出されたPBDEsはアジア途上国と日本沿岸の両海域でばく露を受け、近年日本等でのPBDEs使用規制の効果により汚染レベルの上昇が緩慢になったと推察される。一方、HBCDsは近年日本沿岸でばく露を受け、急速に汚染が進行したものと推測される。

本研究により、臭素系難燃剤(BFRs)による東アジア地域の環境汚染の広域化と歴史トレンドが明らかにされた。既に規制の進んでいる既存のPOPsと異なり、BFRsによる汚染レベルは上昇傾向が認められた。日本沿岸や近海のBFRs汚染は、その国内使用実績を反映して1990年代中盤以降はPBDEsより

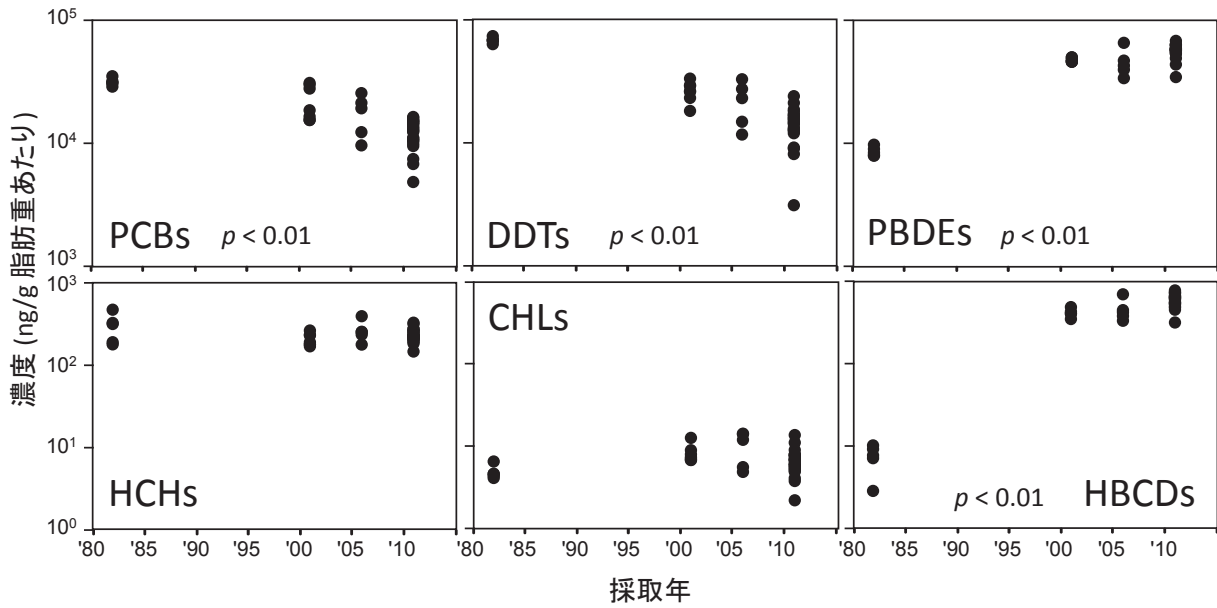


図9 外洋性鯨類カズハゴンドウから検出された有機ハロゲン化合物濃度の経年変化。
 (「分子でよむ環境汚染」(東海大学出版)³¹⁾より転載)

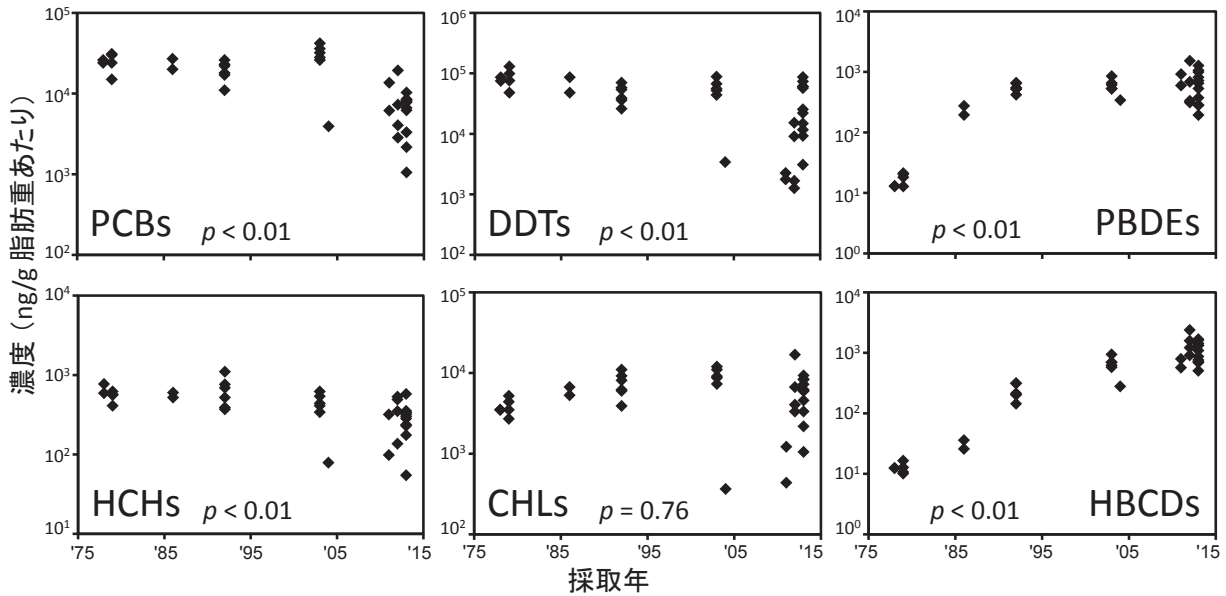


図10 外洋性鯨類スジイルカから検出された有機ハロゲン化合物濃度の経年変化。
 (「分子でよむ環境汚染」(東海大学出版)³¹⁾より転載)

も HBCDs の汚染レベルの上昇が顕著であった。一方、南シナ海沿岸では、PBDEs による急激な汚染の進行が示唆された。途上地域の HBCDs 汚染の現状は低レベルで推移しているが、PBDEs の代替物質としての利用が進み、POPs 条約の効果が現れるまでその環境汚染は拡大することも予想されるため、継続的なモニタリングが必要である。

4. まとめ

PBDEs や HBCDs などの BFRs がイガイや魚類、海棲哺乳類など全ての生物試料から検出された事実は、これらの物質のばく露源がアジア-太平洋地域に遍在していることを示している。とくに、韓国や

中国沿岸、日本で高値が認められ、また他の国々でも広く検出されたことから、アジア地域の主な汚染源を特定する調査が必要である。また、アジアの途上国では BFRs の使用・流通・廃棄を規制する法律が未整備なため、今後もこの地域の汚染レベルは拡大する可能性があり、継続的なモニタリングが必要と考えられる。また、BFRs は電気・電子機器に含まれているため、これらのリサイクルや廃棄にともない環境中へ流出することが懸念される。欧米や日本など先進工業国からアジア途上国への中古電気・電子機器の輸出は今なお続いており、今後、その廃棄物(e-waste)を含めた動向を注視する必要がある。海棲哺乳類の保存試料を用いた研究では、日本や中国沿岸で BFRs の経年的汚染レベルの上昇が明らか

になった。保存試料を用いた研究に対する期待は今後も高まることが予想され、アジア地域における生物・環境試料バンクの構築・拡大が望まれる。PBDEsに比べ、HBCDsのモニタリングデータは現状では限られているが、POPs条約の効果が現れるまでその環境汚染レベルは上昇することが予想されるため、今後も継続的な環境監視が必要である。また、使用量の最も多いテトラブプロモビスフェノールA (TBBPA)や、デカブプロモジフェニルエタン(DBDPE; Decabromodiphenylethane)など既存BFRsの代替物質についても、環境汚染の実態解明とリスク評価が必要である。

引用文献

- 1) de Wit, C. A. (2002) An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46, 583-624.
- 2) Rahman, F., K. H. Langford, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester (2001) Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Science of The Total Environment*, 275, 1-17.
- 3) Hites, R. A. (2004) Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations. *Environmental Science & Technology*, 38, 945-956.
- 4) Kajiwara, N., D. Ueno, A. Takahashi, N. Baba and S. Tanabe (2004) Polybrominated diphenyl ethers and organochlorines in archived northern fur seal samples from the Pacific coast of Japan, 1972-1998. *Environmental Science & Technology*, 38, 3804-3809.
- 5) Ueno, D., N. Kajiwara, H. Tanaka, A. Subramanian, G. Fillmann, P. K. S. Lam, G. J. Zheng, M. Muchitar, H. Razak, M. Prudente, K. H. Chung and S. Tanabe (2004) Global Pollution Monitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers Using Skipjack Tuna as a Bioindicator. *Environmental Science & Technology*, 38, 2312-2316.
- 6) de Wit, C. A., M. Alaee and D. C. Muir (2006) Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. *Chemosphere*, 64, 209-233.
- 7) Darnerud, P. O., G. S. Eriksen, T. Jóhannesson, P. B. Larsen and M. Viluksela (2001) Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environmental Health Perspectives*, 109, 49-68.
- 8) 環境省ホームページ(2009)POPs条約第4回締約国会議(COP4)の結果について。
(<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11117>)
- 9) United States Environmental Protection Agency ホームページ(2013) Polybrominated diphenylethers (PBDEs) Significant New Use Rules (SNUR).
(<http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/qanda.html>)
- 10) Watanabe, I. and S. Sakai (2003) Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environment International*, 29, 665-682.
- 11) Akutsu, K., M. Kitagawa, H. Nakazawa, T. Makino, K. Iwazaki and H. Oda (2003) Time-trend (1973-2000) of polybrominated diphenyl ethers in Japanese mother's milk. *Chemosphere*, 53, 645-654.
- 12) Eslami, B., A. Koizumi, S. Ohta, K. Inoue, O. Aozasa, K. Harada, T. Yoshinaga, C. Date, S. Fujii, Y. Fujimine, N. Hachiya, I. Hirose, S. Koda, Y. Kusaka, K. Murata, H. Nakatsuka, K. Omae, N. Saito, S. Shimbo, K. Takenaka, T. Takeshita, H. Todoriki, Y. Wada, T. Watanabe and M. Ikeda (2006) Large-scale evaluation of the current level of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk from 13 regions of Japan. *Chemosphere*, 63, 554-561.
- 13) Koizumi, A., T. Yoshinaga, K. Harada, K. Inoue, A. Morikawa, J. Muroi, S. Inoue, B. Eslami, S. Fujii, Y. Fujimine, N. Hachiya, S. Koda, Y. Kusaka, K. Murata, H. Nakatsuka, K. Omae, N. Saito, S. Shimbo, K. Takenaka, T. Takeshita, H. Todoriki, Y. Wada, T. Watanabe and M. Ikeda (2005) Assessment of human exposure to polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Japan using archived samples from the early 1980s and mid-1990s. *Environmental Research*, 99, 31-39.
- 14) 経済産業省ホームページ(2013)1,2,5,6,9,10-ヘキサブプロモシクロドデカン(HBCD)について。
(http://www.meti.go.jp/committee/summary/0004475/pdf/118_s08_00.pdf)
- 15) Budakowski, W. and G. Tomy (2003) Congener-specific analysis of hexabromocyclododecane by high-performance liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17, 1399-1404.
- 16) Cariou, R., J. P. Antignac, P. Marchand, A. Berrebi, D. Zalko, F. Andre and B. Le Bizec (2005) New multiresidue analytical method dedicated to trace level measurement of brominated flame retardants in human biological matrices. *Journal of Chromatography A*, 1100, 144-152.
- 17) Law, R. J., M. Kohler, N. V. Heeb, A. C. Gerecke, P. Schmid, S. Voorspoels, A. Covaci, G. Becher, K. Janák and C. Thomsen (2005) Hexabromocyclododecane challenges scientists and regulators. *Environmental Science & Technology*, 39, 281A-287A.
- 18) Law, K., T. Halldorson, R. Danell, G. Stern, S. Gewurtz, M. Alaee, C. Marvin, M. Whittle and G. Tomy (2006) Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg

- (Canada) food web. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, 2177-2186.
- 19) Sellström, U., A. Bignert, A. Kierkegaard, L. Häggberg, C. A. de Wit, M. Olsson and B. Jansson (2003) Temporal trend studies on tetra- and pentabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in guillemot egg from the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology*, 37, 5496-5501.
- 20) Darnerud, P. O. (2003) Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International*, 29, 841-853.
- 21) Law, R. J., M. Alae, C. R. Allchin, J. P. Boon, M. Lebeuf, P. Lepom and G. A. Stern (2003) Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife. *Environment International*, 29, 757-770.
- 22) Bromine Science and Environmental Forum ホームページ.
〈<http://www.bsef.com/>〉
- 23) Goldberg, E. D. (1975) The mussel watch - A first step in global marine monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 6, 111.
- 24) Tanabe, S. and A. Subramanian (2006) Bioindicators of POPs: Monitoring in Developing Countries. Kyoto University Press and Trans Pacific Press, Kyoto, Japan, 190p.
- 25) Isobe, T., H. Takada, M. Kanai, S. Tsutsumi, K. O. Isobe, R. Boonyatumanond and M. P. Zakaria (2007) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and phenolic endocrine disrupting chemicals in South and Southeast Asian mussels. *Environmental Monitoring and Assessment*, 135, 423-440.
- 26) Ramu, K., N. Kajiwara, A. Sudaryanto, T. Isobe, S. Takahashi, A. Subramanian, D. Ueno, G. J. Zheng, P. K. S. Lam, H. Takada, M. P. Zakaria, P. H. Viet, M. Prudente, T. S. Tana and S. Tanabe (2007) Asian Mussel Watch Program: Contamination Status of Polybrominated Diphenyl Ethers and Organochlorines in Coastal Waters of Asian Countries. *Environmental Science & Technology*, 41, 4580-4586.
- 27) Ueno, D., M. Alae, C. Marvin, D. C. G. Muir, G. Macinnis, E. Reiner, P. Crozier, V. I. Furdui, A. Subramanian, G. Fillmann, P. K. S. Lam, G. J. Zheng, M. Muchtar, H. Razak, M. Prudente, K. H. Chung and S. Tanabe (2006) Distribution and transportability of hexabromocyclododecane (HBCD) in the Asia-Pacific region using skipjack tuna as a bioindicator. *Environmental Pollution*, 144, 238-247.
- 28) Tanabe, S. and K. Ramu (2012) Monitoring temporal and spatial trends of legacy and emerging contaminants in marine environment: results from the environmental specimen bank (es-BANK) of Ehime University, Japan. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 1459-1474.
- 29) Ramu, K., N. Kajiwara, P. K. S. Lam, T. A. Jefferson, K. Zhou and S. Tanabe (2006) Temporal variation and biomagnification of organohalogen compounds in finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from the South China Sea. *Environmental Pollution*, 144, 516-523.
- 30) Isobe, T., K. Ramu, N. Kajiwara, S. Takahashi, P. K. S. Lam, T. A. Jefferson, K. Zhou and S. Tanabe (2007) Isomer specific determination of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in small cetaceans from the South China Sea - Levels and temporal variation. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1139-1145.
- 31) 磯部友彦・国末達也・田辺信介(2009)分子でよむ環境汚染, 第一章アジア-太平洋地域の化学汚染, 鈴木 聡編著, 東海大学出版会, 2-37.
- 32) Minh, N. H., T. Isobe, D. Ueno, K. Matsumoto, M. Mine, N. Kajiwara, S. Takahashi and S. Tanabe (2007) Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environmental Pollution*, 148, 409-417.



田辺 信介

Shinsuke TANABE

1951年大分県生まれ。愛媛大学卒。農学博士(名古屋大学)。愛媛大学農学部教授を経て、愛媛大学沿岸環境科学研究センター教授(現職)。愛媛大学特別栄誉教授。日本学術会議連携会員。専門は環境化学。有害物質による環境と生態系汚染の実態を地球規模で研究。主な著書に、『環境ホルモン-何が問題なのか』(岩波書店), 『Bioindicators of POPs - Monitoring in Developing Countries』(Kyoto University Press)など。日産科学賞(1999年), ISI引用最高栄誉賞(2000年), SETAC Founders Award 国際賞(2005年), 紫綬褒章(2011年)など受賞。



磯部 友彦

Tomohiko ISOBE

1974年名古屋生まれ。東京農工大学大学院連合農学研究科修了, 博士(農学)。国立環境研究所 NIES ポスドクフェロー, 愛媛大学 COE 研究員, 愛媛大学沿岸環境科学研究センター准教授を経て、現在は国立環境研究所任期付き研究員。新規環境汚染物質の分析法開発, 有機汚染物質の環境動態・生物濃縮性解析, 汚染レベルの時空間分布解明を軸に研究を展開。