

化学物質の影響把握と分析手法の検討

卯田 隆・瀧野昭彦・津田泰三・河原 晶・北川典孝・佐貫典子・坪田てるみ・田中勝美・奥村陽子・居川俊弘¹⁾

1. 目的

化学物質については、有害性や暴露、環境残留性に関する情報が不足しており、科学的な環境リスク評価の推進が全国的な課題になっている。琵琶湖やその流入河川において、今後の実態把握と対策に備えるためにも、現状把握に有効な手法の検討等を通じて必要な情報の蓄積につなげる必要がある。

これを踏まえ、本研究では、琵琶湖や周辺河川等の環境中の化学物質に関する情報を得るため、モニタリングデータを活用して初期リスク評価のためのスクリーニング手法を検討するとともに、日常生活等で新たに用いられるようになった物質の分析法や、それぞれの環境汚染物質毎ではなく総量としてのリスク評価を視野にいたれたバイオアッセイ手法を検討する。また、琵琶湖の底質について過去に実施した重金属や化学物質の追跡調査を行うとともに今後の調査の方向性を提示する。

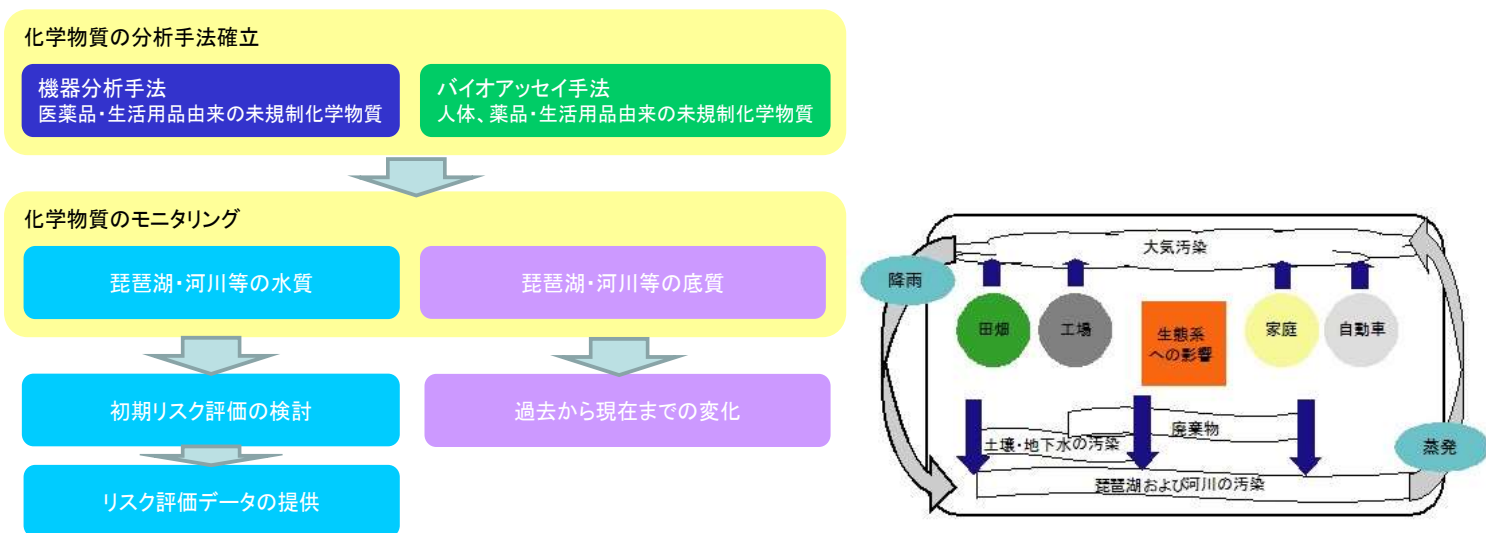


図1 研究全体のイメージ

2. 研究内容と結果

【サブテーマ(1) 水および大気環境における未規制化学物質の初期リスク評価手法の検討】

■ 内容

○琵琶湖水や県内大気環境中でモニタリングされた未規制化学物質の測定データを活用して、初期リスク評価手法を検討するために、これら測定された物質のうち、9物質を対象に毒性情報を収集している。このうち7物質の無毒性量等から、環境省ガイドライン（以下、「ガイドライン」という。）に準拠して予測無影響濃度を算出した（表1）。

■結果および評価

○これら7物質の予測無影響濃度と検出濃度の値から、初期リスク評価手法を適用したところ、健康・生態リスクとも、すべて「現時点では作業は必要ない」と問題のない濃度レベルであることを、ガイドラインに照らし合わせて確認した。

○今後、この初期リスク評価の手法を用いることにより、未規制化学物質が琵琶湖等で検出された場合、その影響評価の情報を提供することが可能となる。

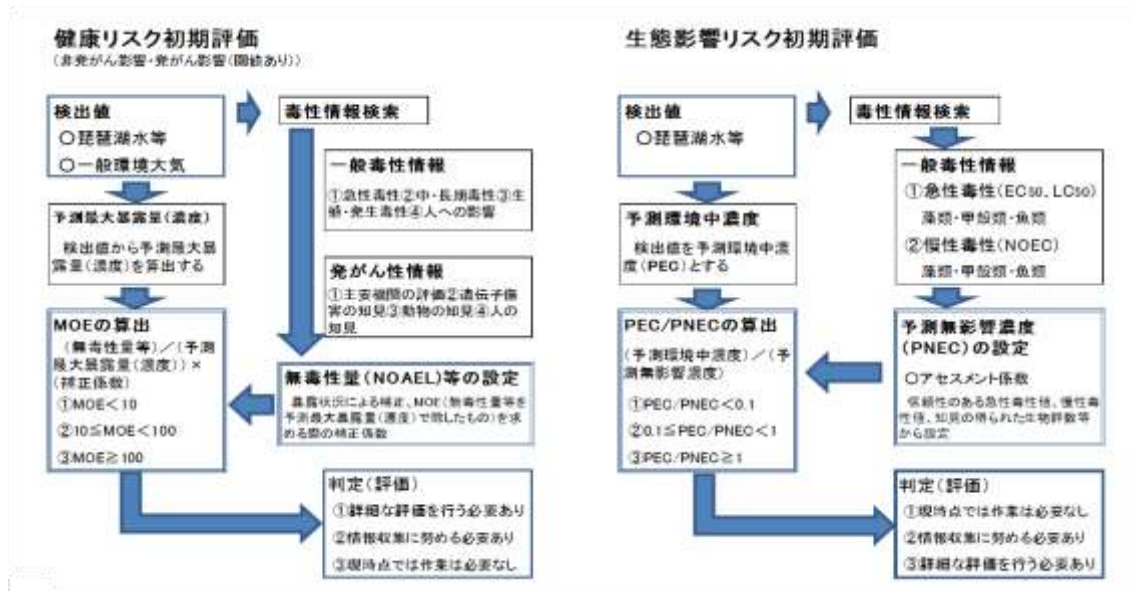


図2 初期リスク評価のフローシート

表1 7物質における予測無影響濃度と検出濃度

| 物質名 | 予測無影響濃度 | 検出濃度(琵琶湖) | 判定 |
|-----------------------------|----------|-------------|------------------------|
| 1) ヘルフルオロヘキサン酸 | 999μg/L | 0.0037μg/L | 現時点では、 作業は必要 ない。 |
| 2) ヘルフルオロノン酸 | 130μg/L | 0.0041μg/L | |
| 3) 2-アミノピリジン | 11μg/L | 0.0022μg/L | |
| 4) ペンタナール | 124μg/L | <0.020μg/L | |
| 5) メチル=ベンゾイミダゾール-2-イルカルバマート | 0.07μg/L | <0.0063μg/L | |
| 6) プロピルパラベン | 20μg/L | <0.0050μg/L | |
| 7) 3,3'-ジメチルベンジジン | 1.6μg/L | <0.0016μg/L | |

※1), 2)は有機フッ素化合物、3)は医薬品原料、4)は香料、5)は防かび剤、6)は化粧品保存料、7)は染料中間体。

【サブテーマ(2) 琵琶湖底質調査の最適化検討と化学物質等の実態把握調査】

■内容

○今回の第3回琵琶湖底質調査(H23~H25)においては、これまで約10年毎に実施した2回の調査((第1回底質調査(S61~S63):48調査地点 第2回底質調査(H11~H13):46調査地点)の結果を用いて、調査地点の最適化(効率化)の検討(各調査物質に関して濃度分布の特異点である調査地点に注目しながら、調査地点を順次減らしても、同じような濃度分布が再現できる地点等を調査地点に選ぶ。)により、26調査地点

をこの特異点等と水質環境基準点から選択した（図 2）。

○底質採取方法は、調査船上での操作性、1 調査地点で分析に必要なサンプル量がある程度確保する視点から、エクマン・バージ採泥器（図 3）を用い、採取試料は表層から 2cm までの底質とした。なお、調査項目等は底質の一般性状を示す含水率、強熱減量をはじめ、重金属類、アルキルフェノール類、フタル酸エステル類、多環芳香族炭化水素類、有機フッ素化合物等とした。

■結果および評価

○今回の調査を含め、3 回の調査結果を比較すると、調査項目について①～④に分類することができる。

- ①琵琶湖全域で濃度減少しているもの（総水銀等）
- ②これまでの濃度分布と大きく変化がないもの（ひ素、全りん等）
- ③これまでの濃度分布と大きく異なるもの（ノニルフェノール等：図 5）
- ④はじめて濃度分布を把握したもの（有機フッ素化合物）

○このうち③または④に分類され、濃度が上昇傾向にある、または残留性が推定される化学物質等については、継続調査することが望まれる。琵琶湖底での年間平均堆積速度は 1～2mm と言われており、引き続き、底質の状況と化学物質等の汚染実態把握のためには、琵琶湖底質調査を同じ底質採取方法で約 10 年毎に、その期間やそれ以前に課題となった化学物質等を調査対象に加えて実施することが必要である。

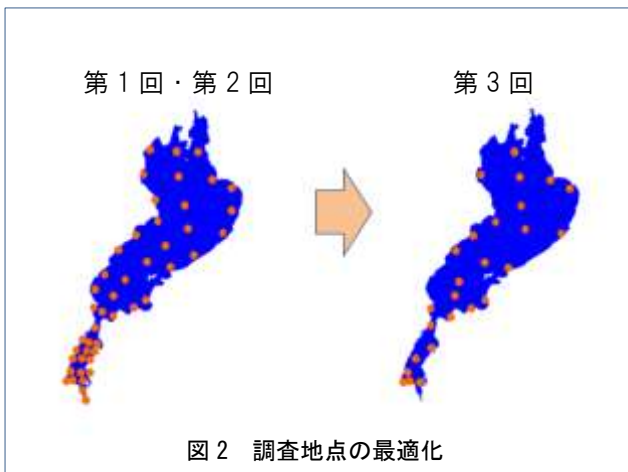


図 2 調査地点の最適化



図 3 エクマン・バージ採泥器

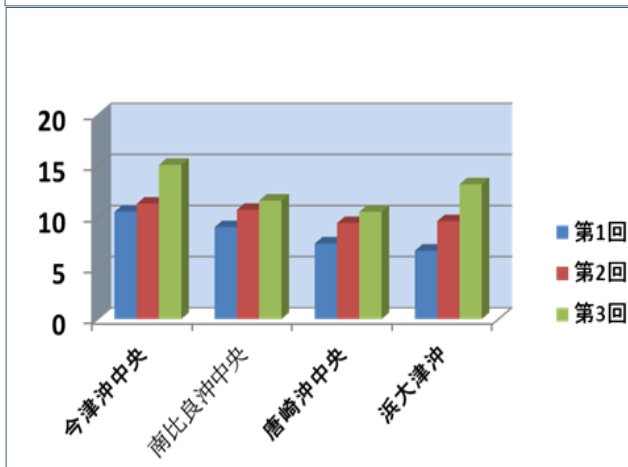


図 4 強熱減量の推移 %

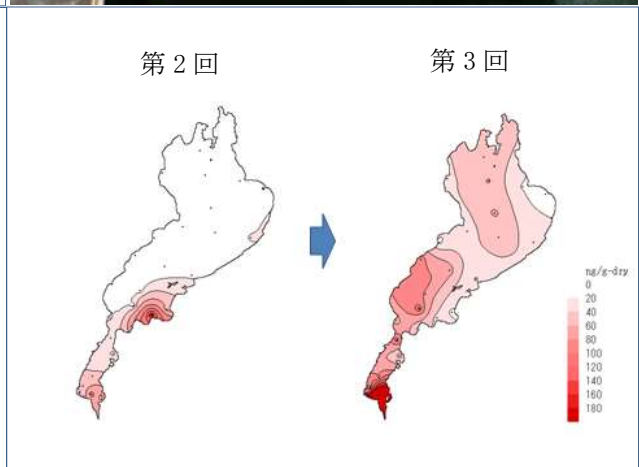


図 5 ノニルフェノール濃度推移 (コンタ図)

【サブテーマ(3) 琵琶湖水および周辺河川水における医薬品・生活用品由来化学物質の分析手法確立】

■内容

○医薬品・生活用品由来化学物質のうち、生態毒性が強いとの報告があるトリクロサン等フェノール系殺菌剤 5 物質を対象に琵琶湖等でのモニタリングが実施できるように、液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS/MS)による一斉分析法を確立した(図 6)。この一斉分析法が実試料に有効なことを確認するために、実際の湖水、河川水試料に適用した。

■結果および評価

- 琵琶湖水にフェノール系殺菌剤の標準液を添加した場合の添加回収率と、定量下限値は表 2 のとおりであり、分析方法の妥当性を確認した。
- また、琵琶湖水および河川水からは、フェノール系殺菌剤 5 物質のうち、国内製造や輸入もされていない DNOC (4,6-ジニトロ-*o*-クレゾール) のみが極微量検出された。その際の検量線は図 7 のとおり。

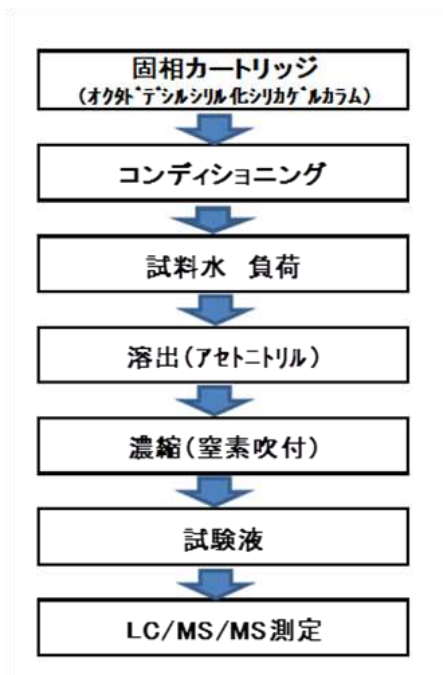


図 6 LC/MS/MS 分析フローシート

表 2 フェノール系殺菌剤の添加回収率

| フェノール系殺菌剤 | 定量下限値(ng/L) | 添加回収率(%) |
|---------------------|-------------|-----------|
| DNOC | 5.60 | 71.2±5.0 |
| 4-イソプロピル-3-メチルフェノール | 44.8 | 88.8±4.6 |
| 4-クロロ-3,5-キシレノール | 31.5 | 92.9±4.7 |
| チモール | 44.8 | 100.3±5.6 |
| トリクロサン | 10.2 | 102.1±1.5 |

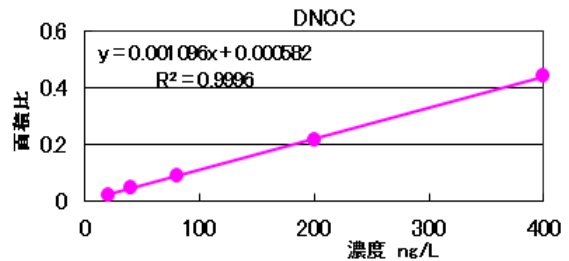


図 7 DNOC の検量線

【サブテーマ(4) バイオアッセイ法による環境リスク化合物の総量分析手法確立】

■内容

○人体にストレス作用を示すヒドロコルチゾン等のステロイド系化合物 8 物質を対象とする、メダカ細胞を用いたレポーター遺伝子アッセイ (バイオアッセイ法の 1 種。共同研究先で開発。) の精度を評価するために、各対象物質を測定する機器分析法 (ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) による分析方法) を確立した (図 8)。この機器分析法が実試料に有効なことを確認するとともに、このバイオアッセイ法と同時分析を実施した。

■結果および評価

○蒸留水にステロイド系化合物 8 物質の標準液を添加した場合の添加回収率と、定量下限値は表 3 のとおりであり、分析方法の妥当性を確認した。

- 機器分析法を環境水試料に適用したところ、環境水からはステロイド系化合物 8 物質は検出されなかった。
- 機器分析法とバイオアッセイ法の同時分析により、このバイオアッセイ法の精度を確認した。



図 8 GC/MS 分析フローシート

表 3 ステロイド系 8 物質の添加回収率

| 化合物名 | モニターイオン 1 | モニターイオン 2 | 添加回収率 % | 標準偏差 | 定量下限値 µg/L |
|---------------|--------------|--------------|---------|------|---------------|
| デオキシコルチコステロン | 387 | 271 | 90 | 4.3 | 0.1 |
| コルチゾン | 373 | 486 | 139 | 0.9 | 0.1 |
| コルチコステロン | 403 | 315 | 95 | 2.5 | 0.1 |
| プレドニゾン | 484 | 574 | 101 | 9.6 | 0.1 |
| コルチゾール | 488 | 375 | 110 | 4.3 | 0.1 |
| プレドニゾロン | 578 | 486 | 96 | 15 | 0.1 |
| トリアムシロンアセトド | 520 | 578 | 130 | 6.0 | 0.1 |
| デキサメタゾン | 446 | 521 | 101 | 2.5 | 0.1 |
| コレステロール(内部標準) | 368 | 458 | - | - | - |

3. まとめ

- モニタリングされた未規制化学物質を対象に、毒性情報から算出した無影響濃度と検出濃度との比較による初期リスク評価手法を適用した。今後、新たな化学物質が検出された時に、この初期リスク評価手法の適用により、迅速な情報提供ができる。
- 琵琶湖底質調査では、26 地点で採泥を行い、調査分析した項目に関して実態把握ができた。今回を含む 3 回の調査結果から、湖底では有機質（有機物・強熱減量）が増加しており、これら有機質に残留しやすく、分解が遅いアルキルフェノール類や有機フッ素化合物等の化学物質については、今後も実態把握と汚染原因の究明のために、継続的なモニタリングが必要である。
- フェノール系殺菌剤を対象に確立した高速液体クロマトグラフ質量分析計による一斉分析法は、今後も追加規制が想定されるアルキルフェノール類に適用する可能性が見込め、琵琶湖水等でのモニタリングに利用できるように改良が必要である。
- ステロイド系化合物を対象としたバイオアッセイ法による分析手法（長浜バイオ大学、㈱日吉および滋賀県工業技術総合センターとの共同研究）の精度が確認できたため、今後、この成果であるバイオアッセイ法の適用や普及が課題である。