

化学物質の影響把握と緊急事故対応のための基盤構築

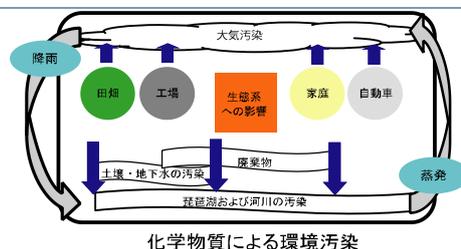
環境監視部門 化学環境係・生物圏係

1. 目的

琵琶湖流域において未規制化学物質の有害性等に関する知見を得るため、また、法定モニタリングでの省力化・効率化を行うため、類縁の化学物質にかかる一斉機器分析法を確立するとともに、同手法を用いたモニタリングによるリスク評価を行う。また、個別の化学物質の濃度では評価が難しい化学物質総量としてのリスク評価を行うため、生物を用いた生態影響試験法を確立する。これらの技術を活用し、緊急事故対応に資する手法として、環境面での危機管理の強化につなげる。

【現状における課題】

- 不足する未規制化学物質の情報
- 増加する環境基準・要監視項目への対応
- 個別の化学物質濃度では捉えられない影響評価
- 化学物質流出による水質事故対応への備え

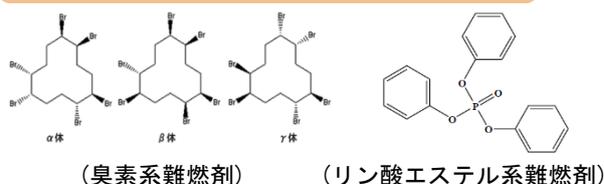


【課題解決に向けた対応】

1 未規制化学物質の分析法の確立と検出状況の把握

- LC/MS、GC/MSを用いた未規制化学物質の一斉機器分析法の確立
- 同法を用いたモニタリングによるリスク評価

個別化学物質のリスク評価



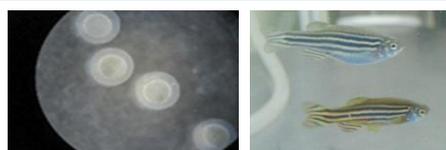
3 緊急事故発生時の原因究明と影響把握

- LC/MS データベースライブラリの作成
- ゼブラフィッシュによる急性毒性試験マニュアルの作成

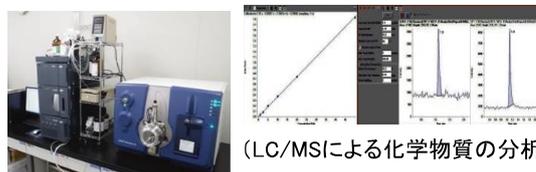
2 生態影響試験等の精度向上と活用方法の検討

- 国が導入を検討しているWET試験法の技術確立と試験精度の向上
- 同試験の有効活用方法の検討

化学物質総量としてのリスク評価



(WET試験法で使用するゼブラフィッシュ)



(LC/MSによる化学物質の分析)

2. 研究内容と結果

【サブテーマ①：未規制化学物質の一斉分析による実態把握】

(1) リン酸エステル系難燃剤 (Phosphate Flame Retardants : PFRs) の分析方法の検討

プラスチックの難燃剤や可塑剤として広く使用されている PFRs のうち、先行する調査事例等を参考に以下の8種類を対象とした分析方法の検討を行った。

分析対象とした PFRs

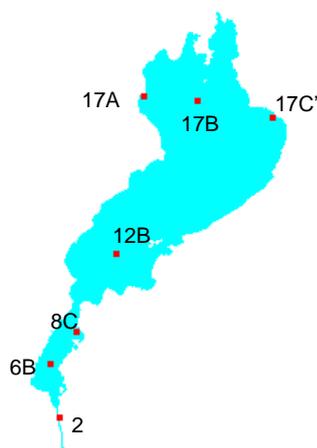
物質名	分子量
リン酸トリエチル (TEP)	182.15
リン酸トリプロピル (TPP)	225.40
リン酸トリブチル (TBP)	266.31
リン酸トリフェニル (TPhP)	326.28
リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBOEP)	398.47
リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)	285.48
リン酸トリス(2-クロロ-1-メチルエチル) (TCIPP)	327.57
リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)	430.90

平成 30 年度は、標準試料を用いて機器(LC/MS)分析の条件を確立し、「化学物質環境実態調査実施の手引き(平成 27 年度版)」に基づき装置検出下限値(IDL)を算出した。その結果は以下のとおりであった。今後試料の前処理方法を検討し、琵琶湖における現状把握を行う予定である。

PFRs の装置検出下限値 (IDL)、IDL 試料換算値、変動係数

物質	TEP	TPP	TBP	TPhP
IDL(ng/mL)	0.0086	0.0058	0.0051	0.23
IDL 試料換算値(ng/L)	0.043	0.029	0.026	1.2
CV(%)	10.5	5.4	6.2	13.6
物質	TBOEP	TCEP	TCIPP	TDCPP
IDL(ng/mL)	0.0042	0.016	0.019	0.051
IDL 試料換算値(ng/L)	0.021	0.080	0.095	0.25
CV(%)	6.0	7.6	11.5	13.9

(2) 臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)の実態把握と初期リスク評価



HBCD 調査地点

平成 30 年 2 月、5 月、8 月、11 月に琵琶湖・瀬田川 7 地点で HBCD の調査を実施したところ、瀬田川(地点 2)を除く 6 地点では 4 回すべて検出下限値未満であった。地点 17B においては、5 月を除く 3 回の調査で表層に加えて水深 85m の水も調査したが検出下限値未満であった。

瀬田川(地点 2)では、5 月に γ 体が、11 月に α 体と γ 体が検出された。瀬田川での各月の結果は以下のとおりであった。

地点 2 での HBCD 調査結果 (ng/L)

	2月	5月	8月	11月
α -HBCD	ND	ND	ND	tr(0.051)
β -HBCD	ND	ND	ND	ND
γ -HBCD	ND	tr(0.033)	ND	0.089
t-HBCD	ND	tr(0.033)	ND	0.14

今回検出された異性体の合計濃度(t-HBCD)は最大で 0.14ng/L であり、オオミジンコの 21 日間無影響濃度(NOEC) 3.1 μ g/L から環境省「化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン」に基づき算出した予測無影響濃度(PNEC) 31ng/L の 1/100 未満と低いものであった。

【サブテーマ②：生態影響試験の活用方法についての検討】

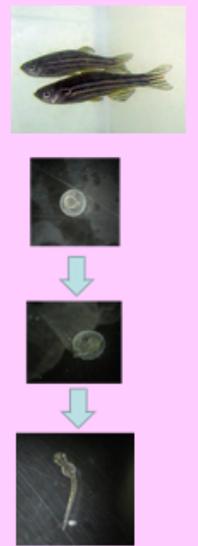
(1) WET 試験法の精度確認

国立環境研究所および地方環境研究所で実施しているⅡ型共同研究「WET 手法を用いた水環境調査のケーススタディ」に参画し、統一試料(河川サンプル)を対象とした、ゼブラフィッシュを用いた短期毒性試験を実施したところ、他の分析機関が実施した結果と同様の結果が得られた。当センターの試験精度が、今回の試料については他の分析機関と同レベルにあることを確認することができた。

魚類(ゼブラフィッシュ)を用いた短期毒性試験

評価: 生存率、ふ化率、ふ化後生存率、生存指標
による評価

- (1) 生存率
試験終了後、生存した胚体または仔魚の割合
- (2) ふ化率
試験期間中、ふ化した卵の割合
- (3) ふ化後生存率
試験終了後、ふ化した仔魚の生存割合
- (4) 生存指標
 $\text{ふ化率} \times \text{ふ化後生存率} / 100$



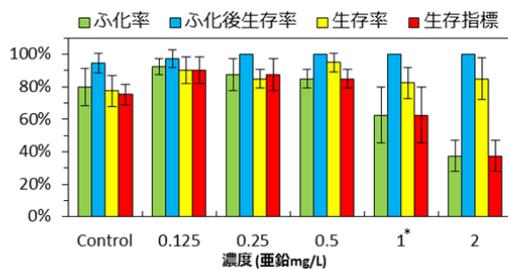
WET 試験法(魚類の概要)

(2) 環境基準値と WET 法の感度確認試験

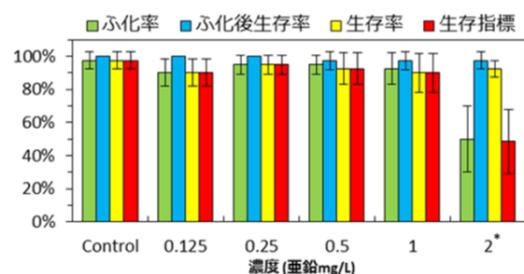
環境基準値が設定されている亜鉛、ふっ素を用いて、ゼブラフィッシュを用いた WET 法の感度確認試験を実施した。

その結果、単独でばく露させた場合は亜鉛の濃度が 1mg/L 程度で、ふっ素を複合させた場合は亜鉛の濃度が 2mg/L 程度で胚・仔魚期のゼブラフィッシュに影響がはじまり、ふっ素との複合による影響は認められないことを確認した。

試験結果 (step1・亜鉛単独)



試験結果 (step2・亜鉛にふっ素 (0.16mg/L) を複合)



胚・仔魚期のゼブラフィッシュを用いた試験 (WET 試験) の結果

(左: 亜鉛単独、右: 亜鉛にふっ素 (0.16mg/L) を複合、*印は影響が認められた最も低い濃度)

【サブテーマ③：緊急事故対応のための基盤構築】

(1) LC/MS データベースライブラリの作成

工場・事業場等からの化学物質流出事故を想定して選定した測定対象候補物質 23 物質について LC/MS の分析方法を検討した。

本手法で測定が可能であった 19 物質について、「化学物質環境実態調査実施の手引き(平成 27 年度版)」に基づき、分析方法の検出下限値 (MDL) および定量下限値 (MQL) を算出し、添加回収試験を実施

した。

19 物質のうち、18 物質について定量分析目標濃度を満足して測定可能であることが確認できた。また、添加回収試験結果は、緊急事故時のスクリーニングとして本手法を用いることが可能であると考えられた。

(2) ゼブラフィッシュによる急性毒性試験の検討
サブテーマ②を実施するために継代・飼育しており常時供給可能であるゼブラフィッシュを用いて、リン酸エステル系難燃剤による急性毒性試験を実施した。その結果、TPhP は 140mg/L、TBOEP は 18mg/L の濃度下で 96 時間後には過半数の個体が致死に至ると算出された。

MQL、定量分析目標濃度、回収率

物質名	MQL(μg/L)	定量分析目標濃度(μg/L)	回収率(%)
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 C10	0.2	5	97 ~ 103
C11	0.7		101 ~ 110
C12	1.9		101 ~ 124
C13	1.3		101 ~ 122
C14	0.1		106 ~ 120
4-ヒドロキシ安息香酸メチル	1.1	600	115 ~ 123
4-ノニルフェノール	0.1	2.8	103 ~ 122
4-tert-ブチルフェノール	5.0	5.1	144 ~ 162
2,4-ジ-tert-ブチルフェノール	3.8	6.8	74 ~ 105
ビスフェノールA	0.5	46	94 ~ 103
アニリン	33	50	86 ~ 94
アクリルアミド	1.7	1000	116 ~ 130
ヘキサメチレントリアミン	4.7	34	83 ~ 101
ホリ(オキシエチレン)ニルフェニルエーテル(NPE2~15)*		下表	
N,N-ジメチルアセトアミド	66	5000	90 ~ 101
チオ尿素	1.7	1100	99 ~ 118
4,4'-メチレンジアニリン	0.2	206	114 ~ 128
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	0.3	520	120 ~ 129
ジフェニルアミン	38	38	84 ~ 97
ベンゾフェノン	12	100	82 ~ 92
ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)ペルオキド	20	4.7	78 ~ 97
ビス(2-アミノフェニル)メタン	7.8	1210	88 ~ 102
ト-イミダゾリジンアオン	5.4	18000	99 ~ 118
ホリ(オキシエチレン)ニルフェニルエーテル(NPE2~15)*			
NPE2	0.62	10	78 ~ 106
NPE3	0.47	10	104 ~ 122
NPE4	0.20	10	97 ~ 128
NPE5	0.17	10	109 ~ 124
NPE6	0.16	10	109 ~ 124
NPE7	0.29	10	101 ~ 118
NPE8	0.21	10	101 ~ 127
NPE9	0.15	10	107 ~ 129
NPE10	0.29	10	107 ~ 125
NPE11	0.46	10	110 ~ 130
NPE12	0.28	10	102 ~ 128
NPE13	0.35	10	93 ~ 107
NPE14	0.70	10	125 ~ 129
NPE15	0.41	10	89 ~ 117

半数致死濃度 (96hrLC50) (単位 : mg/L)

	TPhP	TBOEP
ゼブラフィッシュ成魚	140	18

TPhP: リン酸トリフェニル
TBOEP: リン酸トリス(2-ブトキシエチル)

3. まとめ

- 未規制化学物質の琵琶湖流域での実態把握を行うため、リン酸エステル系難燃剤について LC/MS を用いた測定法を確立した。今後、試料の前処理方法を検討し、琵琶湖における現状把握を行う予定である。(サブテーマ①)
- 臭素系難燃剤 HBCD について琵琶湖・瀬田川 7 地点で調査を実施した結果、瀬田川において α 体と γ 体を検出した。その値について初期リスク評価を行った結果、予測無影響濃度を大きく下回るものであった。(サブテーマ①)
- 国立環境研究所と地方環境研究所における II 型共同研究「WET 手法を用いた水環境調査のケーススタディ」に参画し、当センターの試験精度が参加他機関と同等であることを確認できた。(サブテーマ②)
- 環境基準が設定されている物質を用いて WET 法の感度確認試験を実施したところ、単独でばく露させた場合は亜鉛の濃度が 1mg/L 程度で、ふっ素を複合させた場合は亜鉛の濃度が 2mg/L 程度で胚・仔魚期のゼブラフィッシュに影響が出始め、ふっ素との複合による影響は認められないことを確認した。(サブテーマ②)
- 工場・事業場等からの化学物質流出事故を想定して決定した測定対象候補物質 23 物質中 18 物質について、定量分析目標濃度を満足して測定可能であることが確認できた。(サブテーマ③)
- ゼブラフィッシュ成魚を用いた急性毒性試験の試行では、96 時間後の過半数致死濃度について、TPhP は 140mg/L、TBOEP は 18mg/L と算出された。(サブテーマ③)