

令和元年6月20日現在

機関番号：82405

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K16189

研究課題名(和文)水環境における環状シロキサン及びその類縁化合物の残留特性評価と有機ケイ素収支

研究課題名(英文)Cyclic methylsiloxanes and related compounds in the water environment:
assessment of their persistent property and occurrence of total organic silicon

研究代表者

堀井 勇一(Horii, Yuichi)

埼玉県環境科学国際センター・化学物質・環境放射能担当・専門研究員

研究者番号：30509534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：環境残留性及び生物蓄積性の懸念される揮発性環状メチルシロキサン及びその類縁化合物について、東京湾流域を対象とした水・底質等の水環境モニタリング及びリスク評価を実施した。河川モニタリングでは、過去のデータを含めて解析することで5年間の経年変化を明らかにし、国際的にも新規性の高いデータを得た。水環境中の最終堆積場と考えられる底質については、得られた濃度プロファイルに全有機ケイ素成分の情報を追加することで、底質中低分子シロキサンは全体の僅か2割程度であることを見出した。本研究から、シロキサン類全体の環境内分布の把握には、ターゲット分析のみでなく、総量分析の組合せが有用であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環状シロキサン類に関する各国の詳細リスク評価から、特に水系への排出実態及び環境中濃度分布の把握が急務となっている。しかしながら、国内における環境データは非常に限られる状況にあり、本研究で得られた成果は、学術的にも新規性が高く、また、これら化学物質のリスク評価にも大いに貢献できるものと考えられる。現在、欧州における環状シロキサンに関する化学物質管理体制の強化から、国際的にも、その用途や代替物質を含む環境への排出量が激変すると予想され、本研究で確立したGC/MSターゲット分析と全有機ケイ素の総量分析の組合せは、シロキサン類全体の環境内分布及び濃度推移を把握する上で強力なツールとなり得る。

研究成果の概要(英文)：In this study, we conducted environmental monitoring for volatile methylsiloxanes (MSs) and related compounds and their risk assessment in water and sediment environment from Tokyo Bay watershed. In river water monitoring, the concentration profiles of methylsiloxanes for over five-years including previous data were determined and were analyzed for understanding its time trend. Owing to their persistence in the environment and high adsorption onto organic carbon, sediment is considered as final sink for MSs in aquatic environment. To investigate occurrence and fate of a wide range of MSs, we simultaneously measured 35 MSs, including 7 cyclic MSs, 13 linear MSs, and 15 other MSs (e.g. hydrogen-, vinyl-, and phenyl-modified) in river sediment samples. Moreover, total organic silicon (TOSi) was tried to use as indicator for understanding the environmental distribution for whole silicone compounds.

研究分野：環境分析化学

キーワード：メチルシロキサン 有機ケイ素 東京湾流域 環境分析 環境技術

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

シロキサン類はシリコン工業における主要化学物質であり、シリコンポリマーの中間原料や日用品の溶剤等に使用される高生産量化学物質である。しかしながら、最近の調査・研究では、一部の環状メチルシロキサン (CMS、4~6量体、それぞれ D4、D5、D6) について環境残留性や生物蓄積性が指摘されている。各国で CMS に関する詳細なリスク評価が進められ、カナダや EU では一部の CMS について水系への排出量削減に向けた取り組みが進められている。国内でも、化審法に関連し 2010 年頃よりリスク評価が進められているものの、環境データについては非常に限られ、特に水系への排出実態及び環境中濃度分布の把握が急務となっている。

シロキサン類はメチル基だけでなく、ケイ素に水素、エチル、ビニル、フェニル、ハロゲン等の多様な置換基を付与することで、数千種もの様々な化学構造をもち、さらに、モノマー、オリゴマー、ポリマーと製品の分子量も幅広い。環境中に存在するこれらシリコン化合物(つまり全有機ケイ素成分: TOSi)は、すべて人為起源と考えられる。このことから、通常の GC/MS 分析(ターゲット分析)から得られるシロキサン類の濃度プロファイルに全有機ケイ素成分の情報を追加することで、TOSi に占める CMS や類縁物質の割合や各環境媒体における残留特性の解析、さらに人工化合物である TOSi の環境内収支の推定が可能と考えられる。欧州における当該化学物質に対する化学物質管理体制の強化から、世界的に、つまり国内においても CMS の用途や代替物質を含む環境への排出量が激変すると予想される。個別化合物の濃度だけでなく、有機ケイ素全体の排出実態及び環境内分布を把握することは、これら化学物質管理に関する施策の実効性を評価する上でも、非常に重要と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、環境リスク評価の最優先化学物質として注目される環状シロキサン及びその類縁化合物について、東京湾流域の水質・底質を対象に、水環境中の存在実態を明らかにすることを目的とした。得られた濃度プロファイルに全有機ケイ素成分の情報を追加することで、各媒体における環状シロキサン及びその類縁化合物の残留特性を評価し、さらに、人工化合物である有機シリコン化合物全体(つまり有機ケイ素成分: TOSi)の環境内収支の推定を試みた。これらを達成するため ~ を実施した。

東京湾流域を対象に、環状及び直鎖状(LCM)を含むシロキサン類について、水質・底質の水環境モニタリング調査を実施した。調査から得られた水中、底質中濃度と既報データを整理し、これらを水生生物に対する無影響濃度と比較することで、CMS の環境リスクを評価した。また、水環境中濃度の経年変化を明らかにした。

日用品中シロキサン類の平均的な濃度組成を把握するため、一般不燃ごみ処理において発生する不燃残渣(破砕物)を調査し、破砕物から発生するガスや破砕物溶出試験の水溶出液に含まれるシロキサン類の濃度を測定した。これらシロキサン類濃度と不燃ごみ中のパーソナルケア製品残存量や埋立地への汚濁負荷量との関係について調査した。

ICP を用いる環境試料中の TOSi 分析法を確立した。これを水環境中シロキサン類の最終堆積場と考えられる底質に適用することで、全有機ケイ素成分の存在実態を明らかにし、東京湾流域への排出量を推定した。

3. 研究の方法

3.1 一斉分析法の検討

LMS の 7 量体以上については単体の高純度試薬が市販されていないため、ポリジメチルシロキサン(PDMS、5cSt、Aldrich)の混合物を標準試料として用いる定量法を検討した。PDMS 試料に含まれる各成分の割合は、GC/FID 測定から得られたピーク面積をベースに、各成分の炭素構成比で補正することで算出した。L7~L15 について得られた各成分の割合は 2.2~15.5% であった。GC/MS の分析条件は既報を一部変更した。機器ブランクを低減するため、GC インレットセプタム及び GC パイアルシールにはフッ素ゴム製品を用いた。また、同じく機器ブランク低減を目的に、注入口条件としてスプリット及びスプリットレスの双方を検討した。各対象物質のモニターイオンには、各標準試薬のスキャン測定から得られたマスフラグメントを基に、相対強度の高い 2 つのイオンを選定した。L7~L15 のマスフラグメントはいずれも特長的で類似しており、 m/z 221、281、295、369 の相対強度が高いことから、このうち m/z 221 および 295 をモニターイオンに選定した。

3.2 不燃ごみ調査

試料: 埼玉県内のごみ処理場において、1 か月間(2017 年 6 月)に搬出・埋立される一般廃棄物の不燃残渣を調査した。一般不燃ごみは選別後に破砕処理され、埋立地への搬出まで、ほぼ選別日別に施設内のコンテナで一時保管される。各コンテナから通常処理工程の一般不燃ごみ残渣(残渣 A、 $n=6$)を採取し、ごみ組成分析及び溶出試験に供試した。さらに、一般不燃物の選別時に、試験的に 2 日間に渡り医薬品・パーソナルケア製品(PPCPs)ごみの抜き取りを実施し、これらを除外した破砕物(残渣 B、 $n=2$)を比較試料とした。当該施設で 1 か月間に発生する不燃残渣は約 7000 kg であった。選別した PPCPs ごみの重量は、全体の不燃残渣重量に対して 1.2% であった。

ガス採取： コンテナに一時保管された不燃残渣（490～1140 kg）の表面をPP製ボックスで覆い、30分経過後に内部ガスをミニポンプで採取した。捕集には固相カートリッジ（Sep-Pak plus PS-2、Waters社）を用い、試料量を48L（0.8L/min、1h）とした。
 溶出試験： 不燃残渣試料の水溶出試験を実施し、メチルシロキサン類の溶出量を調査した。試験方法は産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアルに従い（破砕物140gに対して1.4Lの蒸留水で振とう抽出）得られた溶出液を定量分析に供試した。

3.3 水質調査

2017年の各年4月に、埼玉県に位置する河川環境基準の39地点（荒川、中川、隅田川、利根川水系）の調査を実施した。これら河川の大部分は、最終的に東京湾へ流入する。水質調査の対象物質は、3～6量体のCMSと3～6量体のLMSの8化合物とした。水試料の分析には、ガス洗浄ピンと捕集材として固相抽出カートリッジ（Sep-Pak plus PS-2、Waters社製）を組み合わせた改良型パージトラップ-溶媒溶出-GC/MS法を適用した。

3.4 底質調査及び全有機ケイ素成分分析

底質試料は埼玉県に位置する隅田川、荒川、中川水系の環境基準点（23地点）から2016年12月に採取した。メチルシロキサン類及びTOSi分析には湿泥（4g）をそれぞれ供し、ヘキサン及びアセトニトリルの混合溶媒（1:1、vol）を用いて振とう抽出した。このヘキサン相を分取し、グラファイトカーボン（InertSep GC）で精製したヘキサン溶出液を機器分析に供した。ターゲット分析の対象物質はCMSの3～9量体（D3～D9）、直鎖状メチルシロキサン（LMS）の3～15量体（L3～L15）及び修飾シロキサン（15種）とした。TOSiは、グラファイトカーボン精製から得られたヘキサン溶出液をメチルイソブチルケトンに置換し、内標準にCoを用いてICP-AESで定量した。

4. 研究成果

4.2 河川水中の濃度分布及びリスク評価

濃度分布： 既報のデータも含め、2013年、2015年、2017年の調査から得られた水中CMS総濃度の平均は、それぞれ240 ng/L、190 ng/L、210 ng/Lであり、その濃度範囲は4.9～1700 ng/L、7.9～840 ng/L、3.8～1000 ng/Lであった。これら5年間に渡る調査結果から、CMS濃度の減少傾向は認められなかった。河川水中の濃度分布は、荒川の下流域や利根川の支流（元小山川、）で濃度が高く、流域の状況から下水や生活雑排水の流入の影響と示唆された。河川水中のシロキサン類の濃度組成は、D5が全体の8割と優位であり、D3、D4、D6がそれぞれ6～8%を占めた。LMS濃度は検出下限値付近であり、全体に占める割合はそれぞれ1%未満であった。これは、下水放流水やパーソナルケア製品に見られるシロキサン類濃度組成と類似するものであり、水系へのシロキサン類排出源として生活排水の影響が高いことが改めて確認された。欧州REACH規則では、2020年より一部CMSについて水系排出用途の製品への使用制限が開始されることから、国内においても環境排出量や環境中濃度分布に影響を与えることが予想され、今後も継続的な監視が必要である。

リスク評価： シロキサン類のうちD4、D5については、欧州REACH規則において、それぞれPBT及びvPvB物質に分類される。そこで本研究では、Bridges and Solomon 2016 (J Tox Environ Health B, 19 345-379) の生態毒性データを基に、D4及びD5について水中濃度と種の感受性分布を比較した。河川環境基準点（39地点）の3か年調査から得られたD4濃度とNOECの分布を図1に示した。水中D4濃度の95th %tile値及びNOECの5th %tile値は、それぞれ59 ng/L

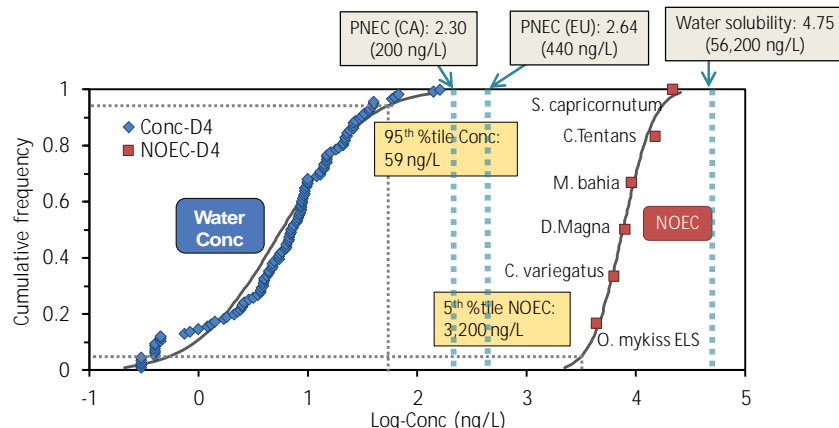


図1 河川水中D4の濃度分布と水生生物に対する無影響濃度分布との比較

及び 3200 ng/L であり、これらの比から算出した Risk Quotient (RQ) は 0.02 となった。同じく D5 については、95th %tile Conc-D5: 784 ng/L、5th %tile NOEC-D5: 1660 ng/L となり、RQ は 0.47 と算出された。これら RQ から、D4 については水生生物に対するリスクは十分に低いものと評価された。一方 D5 については、毒性情報が限られるものの RQ > 0.1 と評価されたことから、より詳細な情報収集が必要と示唆された。

4.2 一般不燃ごみ中のシロキサン類

ガス中のシロキサン類濃度: 残渣 A 及び B のシロキサン類濃度は、それぞれ 290 ~ 2600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び 110 ~ 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。残渣 A ガス中のシロキサン類濃度組成 (平均) は、D5 が 80% と高く、次いで D6 (11%)、D4 (4%) であり、LMS は数%程度と低い割合であった。コンテナから検出された最高濃度は、周辺大気中濃度 (0.93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) と比較して約 2800 倍の高値であった。残渣 A では、温度及び VOC 濃度が高値を示すコンテナにおいて、シロキサン類濃度が共に高くなり、また保管期間の長さに応じて濃度が減少する傾向が示された。一方で、残渣 B については、残渣中温度及び保管期間が同様のコンテナと比較して、CMS 濃度に明らかな減少が確認された。これらの CMS 濃度分布から、各コンテナで不燃残渣の組成に違いはあるものの、残渣からの発生ガスにシロキサン類が高濃度で含まれること、その発生源は PPCPs 破砕物が大部分を占めることが示唆された。

溶出液中のシロキサン類濃度: 残渣 A 及び B の溶出液中シロキサン類濃度は、それぞれ 280 ~ 2100 ng/L 及び 540 ~ 1300 ng/L と、両者に顕著な濃度差は確認されなかった。TOC を指標とした汚濁負荷量の変化は、若干の減少に留まった。これらの要因として、残渣 A の保管期間 (最大 26 日) 中にシロキサン類が揮散したこと、一方で、残渣 B は試料採取までの保管が 5 日と短期間であり、揮散が限られたこと、さらに、対象物質は揮発性が高く、水溶解度が低いため、水での溶出・保持が困難であることが挙げられる。溶出試験の結果を基に、一般不燃ごみ残渣からのシロキサン類溶出量を求めたところ、残渣 1 kg 当り 9 μg と推算された。これらから、一般不燃ごみ残渣の埋立てにおける浸出水としてのシロキサン類の負荷量は、下水処理施設からの排出と比較して極めて小さいと予測された。

4.4 底質中濃度分布

隅田川、荒川、中川水系の河川底質から検出された CMS 及び LMS の総濃度は 5.3 ~ 4120 ng/g-dry であり、調査地点により大きな濃度差が確認された。概して、上流の急流部では低値を示し、中流から下流の都市部 (特に中川水系) では ppm オーダーと高値であった。底質中のシロキサン類濃度と強熱減量の間には有意な相関 ($r = 0.728$ 、 $p < 0.001$) が得られ、疎水性を有するメチルシロキサン類の濃度が有機物の堆積状況に大きく依存することが示唆された。LMS 濃度は 3.6 ~ 2540 ng/g-dry であり、中では 11 量体の割合が最も高く、これを中心に割合が減少する濃度組成が確認された。これら CMS 及び LMS の濃度組成は、パーソナルケア製品のもつ組成と類似することから、底質への生活排水の影響が示唆された。本研究では、修飾シロキサン類 (15 種) を広く定量対象としたものの、methyltris(trimethylsiloxy)silane (CAS: 17928-28-8) 及び Phenyltris(trimethylsiloxy)silane (CAS: 2116-84-9) の 2 種が低濃度で検出されるに留まり、全体に占める濃度組成は 1.5% 未満であった。

4.5 底質中全有機ケイ素成分の存在実態

底質中の全有機ケイ素成分 (TOSi) は、平均濃度で 1.51 $\mu\text{g}/\text{g-dry}$ 、その濃度範囲は < 0.03 ~ 6.62 $\mu\text{g}/\text{g-dry}$ であった (図 2)。GC/MS 分析から得られた全 35 種のシロキサン類が TOSi 濃度に占める割合は 7.5 ~ 30% であり、底質中には約 8 割の未同定の有機ケイ素成分が存在する実態が初めて示された。GC/MS 分析では低分子成分を対象としていること、さらにシロキサン類の主な分解物であるシラノール類はヘキサシランに難溶であることから、未同定成分にはヘキサシランに可溶性高分子シリコンが多く含まれると推測された。

底質中の D5 濃度と TOSi の間には、有意な正の関係が認められた。この関係が主な排出源と推測される下水処理施設放流水に当てはまると仮定すると、東京湾流域では、ケイ素ベースで年間約 12,000 kg のシロキサン類が排出されていると予測された。

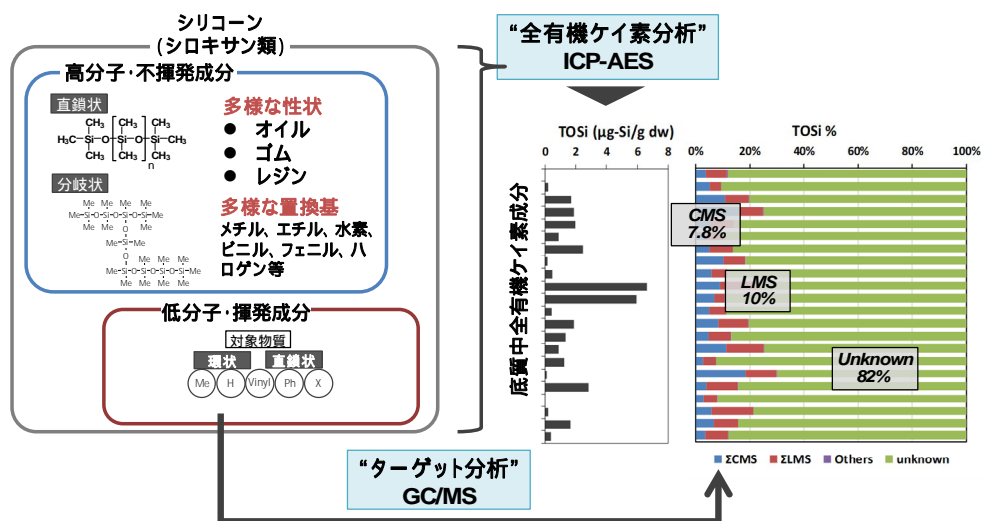


図2 シリコンの分類(左)と全有機ケイ素成分と GC/MS 定量成分が占める濃度割合(右)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

Horii, Y, Motegi, M, Minomo, K, Ohtsuka, N, Nojiri, K, Yamashita, N (2016) Annual profiles of volatile methylsiloxanes in atmospheric environment in Saitama, Japan. *Organohalogen Compounds*, Vol.78, 986-989.

Horii, Y, Minomo, K, Ohtsuka, N, Motegi, M, Nojiri, K, Kannan, K (2017) Distribution characteristics of volatile methylsiloxanes in Tokyo Bay watershed in Japan: Analysis of surface waters by purge and trap method. *Science of the Total Environment*, 586, 56-65.

Horii Y, Minomo K, Ohtsuka N, Motegi M, Nojiri K, Takemine S, Yamashita N (2018) Regional characteristics and temporal trends of methylsiloxanes in the atmospheric environment, Saitama, Japan -Simultaneous analysis for 20 compounds-. *Organohalogen Compounds*, 79, 全4ページ (web版).

堀井勇一, 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 茂木守, 竹峰秀祐, 山下信義 (2018) 大気中揮発性メチルシロキサン類分析法の検討と環境モニタリングへの適用, *分析化学*, 67, 313-322 (DOI: 10.2116/bunsekikagaku.67.313).

Horii, Y, Minomo, K, Ohtsuka, N, Motegi, M, Takemine, S, Hara, M (2018) Regional characteristics and annual and diurnal variations of methylsiloxanes in the atmospheric environment, Saitama, Japan. *Organohalogen Compounds*, 80, 385-388.

Horii, Y, Nojiri, K, Minomo, K, Motegi, M, Kannan K (2019) Volatile methylsiloxanes in sewage treatment plants in Saitama, Japan: Mass distribution and emissions. *Chemosphere*, 233, 677-686.

〔学会発表〕(計 14 件)

Horii, Y, Motegi, M, Minomo, K, Ohtsuka, N, Nojiri, K, Yamashita, N (2016) Annual profiles of volatile methylsiloxanes in atmospheric environment in Saitama, Japan. 36th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants.

Horii, Y, Yamazaki, T, Lam, J, Yamashita, N (2016) Temporal trends of volatile methylsiloxanes in Tokyo Bay sediment core, Japan. SETAC North America 37th Annual Meeting.

Horii, Y (2016) Occurrence of volatile methylsiloxanes in water, sediment, and fish samples collected from Tokyo Bay watershed シリコン工業会 PBT ワークショップ (招待講演).

堀井勇一, 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 茂木守, 竹峰秀祐, 野尻喜好 (2017) 埼玉県における大気中メチルシロキサン類の濃度分布と地域特性. 第26回環境化学討論会

Horii Y, Minomo K, Ohtsuka N, Motegi M, Nojiri N, Takemine S, Yamashita N (2017) Regional characteristics and temporal trends of methylsiloxanes in the atmospheric environment, Saitama, Japan -Simultaneous analysis for 20 compounds-. 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (国際学会)

Y. Horii, K. Minomo, M. Motegi, N. Ohtsuka, S. Takemine (2017) Distributions and risk assessment of cyclic volatile methylsiloxanes in surface water collected from Tokyo Bay watershed in Japan. 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (国際学会)

堀井勇一 (2017) GC/MS を用いるメチルシロキサン及び関連物質の一斉分析法の検討. 第 20 回日本水環境学会シンポジウム

堀井勇一, 竹峰秀祐, 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 茂木守 (2017) 水環境中メチルシロキサン類の濃度分布とリスク評価. 第 20 回日本水環境学会シンポジウム

Horii, Y (2017) Environmental monitoring of cVMS in Japan. 化学物質のPBT (Persistent, Bioaccumulative and Toxic)評価についての最新の研究動向に関するワークショップ (招待講演)

堀井勇一, 川寄幹生 (2018) 一般不燃ごみ処理におけるメチルシロキサン類の挙動. 第 27 回環境化学討論会

堀井勇一, 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 茂木守, 竹峰秀祐, 原政之, 野尻喜好 (2018) 大気中メチルシロキサン類の経時変化: 通年及び日内大気モニタリングを例に. 第 27 回環境化学討論会

Horii, Y, Minomo, K, Ohtsuka, N, Motegi, M, Takemine, S, Hara, M (2018) Regional characteristics and annual and diurnal variations of methylsiloxanes in the atmospheric environment, Saitama, Japan. 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (国際学会)

Horii, Y and Minomo, K (2019) Emission and distribution of volatile methylsiloxanes in Tokyo Bay watershed of Japan. 2019 Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2019) (招待講演, 国際学会)

堀井勇一, 大塚宜寿 (2019) 底質におけるメチルシロキサン類及び全有機ケイ素成分の存在実態. 第 28 回環境化学討論会

〔図書〕(計 1 件)

Horii, Y and Kannan, K (in press); The Handbook of Environmental Chemistry, Volatile Methylsiloxanes in the Environment (Chapter 2)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

該当無し

取得状況 (計 0 件)

該当無し

〔その他〕

ホームページ等

埼玉県県政ニュース 2018 年 7 月 9 日掲載「埼玉県環境科学国際センターが開発したシリコン測定方法が ISO 規格として認定されました」 (<https://www.pref.saitama.lg.jp/a0001/news/page/2018/0709-01.html>).

2018 年「分析化学」論文賞受賞, ぶんせき (2019) 5, 215 (<http://www.jsac.or.jp/bunseki/pdf/bunseki2019/201905p215.pdf>).

6. 研究組織

該当無し

科研費による研究は, 研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため, 研究の実施や研究成果の公表等については, 国の要請等に基づくものではなく, その研究成果に関する見解や責任は, 研究者個人に帰属されます。