

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12352

研究課題名(和文)水環境への新興化学物質の排出実態解明と発生源解析手法の開発

研究課題名(英文) Study on the actual state of emerging chemicals in the aquatic environment and analysis of their sources.

研究代表者

宮脇 崇 (Miyawaki, Takashi)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号：70346691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、各種分析機器を駆使した化学物質の包括的スクリーニング法を開発し、これを環境調査に適用することで、都市域河川中化学物質の環境実態や排出実態を明らかにした。また、検出物質の中から起源特異性を有するマーカー物質を複数探索し、これをCMB解析の指標成分として用いることで多角的な起源解析が可能になり、都市域河川から検出される化学物質の発生源やそこからの寄与について推定することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では大きく2つの成果があげられる。1つは化学物質の包括的スクリーニングによって、都市域河川における化学物質の環境実態や排出実態を明らかにできたことである。これは、今後の化学物質対策を講じる上で重要な知見になると考えられる。もう1つは、河川から検出される化学物質の発生源を推定する手法を確立できたことである。これは、事故や災害時に化学物質の流出や漏洩が起きた場合に、その発生源を特定する手法として活用できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We developed a comprehensive screening method for chemicals using various analytical instruments, and applied them to the environmental survey to clarify the actual state of chemical pollution in urban rivers. In addition, we searched for multiple marker substances with origin specificity from the detected substances and used them as index components for CMB analysis. Therefore, we were able to estimate the sources of chemicals found in urban rivers and their contributions.

研究分野：環境分析化学

キーワード：水環境 化学物質 環境実態 排出実態 スクリーニング 起源解析 ケミカルマスバランス

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

経済成長や科学技術の進歩によって、我々の生活は豊かで便利になったが、その一方で人間活動が地球環境や生態系に深刻な影響を及ぼしている。プラネタリー・バウンダリー(地球の限界)によれば、「生物多様性の損失」は閾値を越えており、現在の生態系は既に危機的な状況にあることが指摘されている。近年、国内においても水生生物への保全対策が進み、亜鉛、ノニルフェノール、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸類が環境基準物質として定められた。しかし、我々が過去に行った環境実態調査では、都市域河川から医薬品、パーソナルケア製品、難燃剤、可塑剤等の新興化学物質が検出され、規制対象物質よりも高い濃度で存在することが分かった¹⁾。また、欧州の調査では、新興化学物質による影響が河川生態系に現れているという報告があり²⁾、これら化学物質の環境実態について詳細に調査することが求められる。

ところが、国内の化学物質監視調査では、規制物質のみを対象にしているため、都市域河川から検出される多種多様な化学物質の環境実態や排出実態については、十分な知見が得られていない。こうした実態を明らかにすることは、今後の化学物質対策を講じる上で重要な課題である。これを解決するためには、化学物質を網羅的に検知する分析手法が必要となるが、化学汚染に係る現行の公定法マニュアルには、有機および無機化学物質をスクリーニング的に計測する手法がない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、化学物質を包括的に計測するスクリーニング手法を確立し、都市域河川における化学物質の環境実態や排出実態を明らかにすることである。さらに、検出された物質について、それらの発生源を推定することである。以下に、その研究プロセスを示す。

GC-MS、LC-QTOFMS、ICP-MS等の分析機器を用いたスクリーニング法を開発し、妥当性試験を行う。

調査対象河川水および各種事業場排水を対象に、有機・無機化学物質の網羅分析を行い、検出物質とその実測濃度を明らかにする。

各発生源について化学物質のプロファイルを作成する。さらに、起源特異性のあるマーカー物質を複数用いて、ケミカルマスバランス(CMB)解析を行い、河川調査地点における各発生源からの寄与率を算出する。

3. 研究の方法

(1) 試料採取

福岡県内の都市域河川を調査対象とした。事業場が点在する上流域(St-1,2,3)から河口付近の下流域(St-5,6)の5地点および支流の1地点(St-4)計6地点で採水を行った。さらに、調査河川に排水している事業場のうち6箇所(事業場A:ガラス製造業,事業場B:食品加工業,事業場C:自動車産業,事業場D:金属メッキ業,事業場E:食品製造業,事業場F:下水処理場)から排水水を手し、これらを分析対象とした。

(2) 分析方法

半揮発性物質: 水質試料 500 mL (添加回収試験では 66 種の混合農薬を添加) に塩化ナトリウムを 15 g 添加し、ジクロロメタン 50 mL を加えて振とう抽出を 10 分間行い、これを 2 回繰り返した。回収した抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水処理した後、ロータリーエバポレーターと窒素気流により約 0.7 mL まで濃縮した。これに内標準物質 (RESTEK 社製, CERTIFIED REFERENCE MATERIAL) を 1 µg 添加して 1 mL に定容して測定用試料とし、GC-MS (島津製作所, TQ8050) にて測定した。なお、データ解析には約 1000 種の半揮発性物質を登録した自動同定定量データベース (AIQS-GC) を使用した。

親水性物質: 水質試料 250 mL (添加回収試験では 204 種の混合農薬を添加) に対して、ガラス繊維ろ紙を用いてろ過を行い、粒子態と溶存態の 2 つに分けた。粒子態はメタノールによる超音波抽出を行い、これを 2 回繰り返した。溶存態はタンデム (Waters HLB, AC-2) 固相抽出し、メタノールおよびジクロロメタンを用いて目的物質を溶出した。粒子態、溶存態両方の抽出液を合わせ、窒素気流下で濃縮した後、LC-QTOFMS (SCIEX, X500R システム) SWATH® Acquisition にて測定した。なお、データ解析には約 500 種の親水性物質を登録した自動同定定量データベース (AIQS-LC) を使用した。

金属類: 水質試料 10 mL に内標準物質 (Y, In, Bi) を添加し、これに硝酸および塩酸を加えて沸騰水中で 1 時間加熱処理した。その後、ICP-MS (Agilent, 7900) にて多元素同時測定を行った。なお、本調査では半定量解析の結果をもとに、有害物質を含む 32 項目を対象とした。

イオン成分: JIS K0102 (48.3 及び 35.3) に従い、孔径 0.2 µm のシリンジフィルターでろ過し、必要に応じて希釈を行い、イオンクロマトグラフ (Thermo Scientific, Dionex Integriion) を用いて分析した。なお、イオン成分は、10 項目を対象とした。

(3) 光分解試験

米国環境保護庁の農薬有害物質汚染防止局のテストガイドラインを参考に光分解試験を実施した。石英製の各容器に超純水 20 mL を入れ、各マーカ候補物質（アセトン溶液）を 1 µg ずつ添加し、密栓した状態で太陽光による照射試験を行った（図 1）。照射試験中は紫外線強度計を用いて連続モニターした。なお、照射時間は 4 時間とした。これは、調査対象河川の最上流地点の St-1 から河口までの推定距離と St-1 および 3 における平均流速（0.2～0.3 m/sec）から算出した流下予想時間を参考とした。なお、対照サンプルとして、各マーカ候補物質についてアルミホイルで遮光したものを準備した。



図 1 光分解試験の様子

(4) CMB 解析

CMB 解析に使用したソフトウェアは、EPA-CMB8.2 である。河川データは支流の St-4 を除く、全地点を選択した。発生源プロファイルは、全事業場の排水データを使用した。河川 St-5 および St-6 については、海水および支流 St-4 の河川データもプロファイルとして使用した。なお、指標成分は有機化学物質 8 種、金属類 3 種、イオン成分 2 種、計 13 種とした。

4. 研究成果

(1) 各種スクリーニング法の妥当性試験

GC-MS、LC-QTOFMS および ICP-MS を測定系とした各種スクリーニングについて妥当性試験を行った。GC-MS を測定系とした添加回収試験では、対象とした 66 物質すべてが検出され、概ね 70～130% の回収率が得られた。また、繰り返し分析の相対標準偏差（RSD）は 20% 以内であった。

LC-QTOFMS を測定系とした添加回収試験では、一部の物質で回収率が 50% 未満であったが、概ね 60～110% の回収率が得られた。また、繰り返し分析の RSD は 30% 以内であった。

ICP-MS を測定系としたスクリーニング（半定量解析）については、認証標準物質（河川水）を用いて妥当性試験を行った結果、実測濃度は認証値に対して概ね 70～130% であった。また、繰り返し分析の RSD は 30% 以内であった。

以上の結果から、各分析法について、スクリーニング法として妥当であると判断した。

(2) 化学物質の環境実態および調査

調査対象の河川 6 地点について、各種スクリーニング分析を実施した結果、有機化学物質および無機化学物質がそれぞれ 89～136、34～43 種検出された。各調査地点における有機化学物質の総濃度結果を図 2 に示す。最も濃度が高かったのは St-2 であり、そのほとんどが半揮発性有機物質であった。続いて総濃度が高かったのはその下流の St-3 であったが、その割合は親水性有機物質の方が高かった。特に、生活由来物質の Metformin や Sucralose 等が相対的に高い濃度で検出されたことから、隣接する事業場 F からの放流水の影響を受けたと考えられた。なお、事業場 F は下水処理場であり、その事業場排水（放流水）から検出された物質は、河川 St-3 のものとほぼ一致していた。

次に、無機化学物質の総濃度結果を図 3 に示す。イオン成分の濃度結果から、感潮域の St-5、St-6 で海水の影響が確認されたため、金属類のほう素（B）とストロンチウム（Sr）については個別に濃度表示した。金属類の総濃度は St-1 で最も高く、下流の St-2、St-3 にかけて漸次的に低下していた。興味深いことに、Sr の割合が特異的に高く、上流域にその発生源が存在することが示唆された。また、イオン成分の総濃度も、金属類と同様に St-1 から St-3 にかけて低下していた。このことから、検出された無機化学物質は、St-1 の上流域に位置する事業場 A～D から排出されたものと考えられ

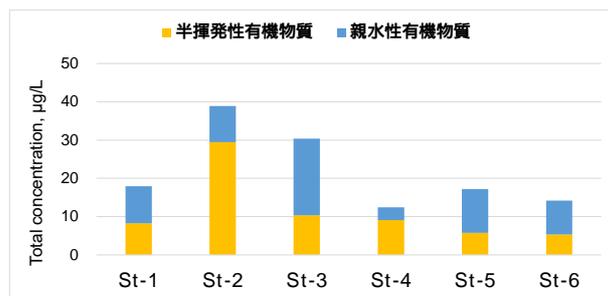


図 2 有機化学物質の総濃度（調査河川）



図 3 無機化学物質の総濃度（調査河川）

た。

そこで、河川 St-1 および事業場排水 A~D から検出された物質をもとに、化学物質のプロファイルを作成し（各成分濃度を平均値で除算して標準化したもの）その類似性について検証した。その結果を図 4 に示す。河川 St-1 のプロファイルは、無機物質が主体となっており、これに類似したプロファイルを示したのが事業場 A であった。また、事業場 D も金属主体のプロファイルであり、この排水も影響した可能性が考えられた。このように、複数の事業場排水が混在している場合には、それぞれの事業場からの寄与を推定することが難しい。そこで、本研究では、CMB 解析を用いることで、この問題の解決を図った。

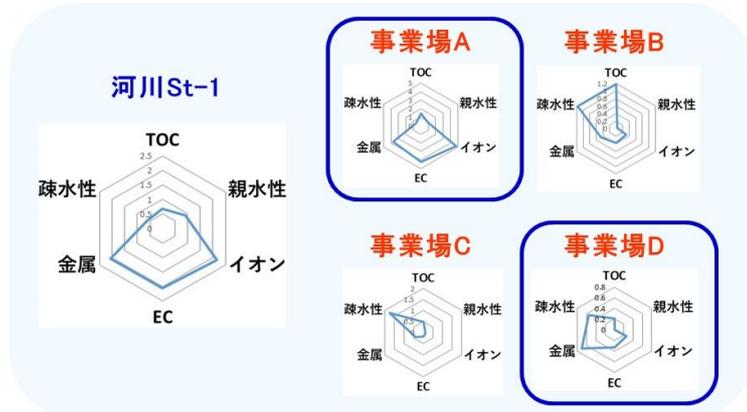


図 4 化学物質プロファイル（河川水と事業場排水）

(3) 光分解試験およびマーカー物質の探索

各事業場から検出された物質のうち、特徴的な無機および有機物質計 85 種を対象にクラスター解析を行い、各発生源と相関性の高い物質の中から起源特異性のある物質をマーカー候補物質として 13 種（有機化学物質 8 種、金属類 3 種、イオン成分 2 種）を選択した。

このうち、有機化学物質については環境中において分解する可能性が考えられるため、8 種のうち、標準物質の入手ができた 4 種（2-(Methylthio)-benzothiazol, Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate, Metformin, Sucralose）について光分解試験を実施した。なお、本研究ではコントロール（アルミホイルで遮光）に対する分解率が 20% 未満のものを「分解性なし」として判断した。本研究における光分解試験の結果、すべての対象物質について分解性がないことが確認された。残り 4 種の有機化学物質については未実施であるが、今回の報告ではこれらを含め、計 8 種を有機成分のマーカー物質とした。

(4) CMB 解析

これまでの結果から、本研究では、2-(Methylthio)-benzothiazol、Crotamiton、Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate、Carbendazim、Diphenhydramine、Fexofenadine、Metformin、Sucralose、Fe、Sr、Zn、Ca²⁺、Na⁺の計 13 種をマーカー物質とし、CMB 解析における指標成分とした。なお、今回の CMB 解析による統計値の妥当性は R² 値においてすべて 0.8 以上であった。また、X² 値について一部は 4 以上であったものの、%MASS は 103~136% であり、妥当性の目安から大きく外れるものはなかった。

河川調査地点 St-4 を除く、St-1 から St-6 における各事業場排水の寄与率の割合を図 5 に示す。河川の上流部である St-1~St-3 では、事業場 A からの寄与率が 60% 以上であり、高い値を示した。特に、St-1 では事業場 A と D からの寄与率を合わせると 90% を超えていたことから、これら 2 つの事業場からの排水の影響が大きいと考えられる。これは、前述した化学物質プロファイルの結果とも一致する。また、St-3 では、排水量が多い事業場 F からの影響がみられたが、ここでも事業場 A の寄与率が高いことが示された。一方、St-5~St-6 については、CMB 解析においても海水の寄与が支配的であった。

以上の結果から、化学物質の包括的スクリーニングによって複数のマーカー物質を探索し、これに CMB 解析を適用することで、化学物質による多角的な起源解析が可能になった。この手法は、都市域河川から検出される化学物質の発生源を推定する上で有用になると考えられる。

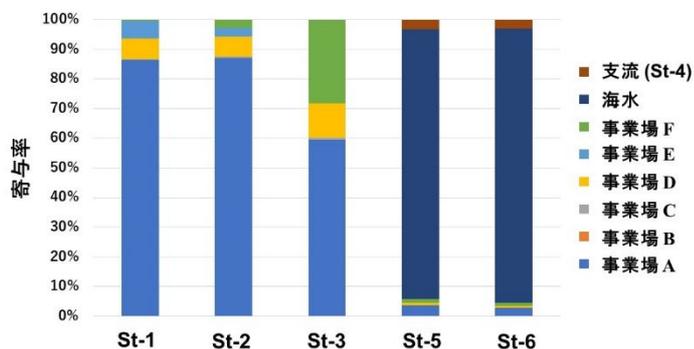


図 5 CMB 解析による各事業場排水の寄与割合

<引用文献>

- 1) 西野ら, 環境化学, 30, 37-56, 2020.
- 2) Zounkova, et al., Aquatic Toxicology, 150, 83-92, 2014.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takashi Miyawaki, Takahiro Nishino, Daichi Asakawa, Yuki Haga, Hitomi Hasegawa, Kiwao Kadokami	4. 巻 263
2. 論文標題 Development of a rapid and comprehensive method for identifying organic micropollutants with high ecological risk to the aquatic environment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 128258
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemosphere.2020.128258	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古閑豊和、宮脇崇	4. 巻 45
2. 論文標題 有機汚染物質のターゲットスクリーニングと生物応答試験による新たな水質評価手法の提案	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 全国環境研究会誌	6. 最初と最後の頁 174-179
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古閑豊和、宮脇崇	4. 巻 69
2. 論文標題 迅速前処理カートリッジを用いた環境水中有機汚染物質のターゲットスクリーニング法の開発（2）	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 121-134
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/bunseki.kagaku.69.121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮脇崇、古閑豊和、平川周作、石橋融子、門上希和夫
2. 発表標題 各種MSスクリーニングによる河川水中化学物質の実態把握と発生源特定への試み
3. 学会等名 第23回水環境学会シンポジウム講演要旨集
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古閑豊和、柏原学、平川周作、宮脇崇、石橋融子
2. 発表標題 豪雨災害を想定した緊急時環境調査手法の開発
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	古閑 豊和 (Koga Toyokazu) (30708467)	福岡県保健環境研究所・その他部局等・研究員 (87107)	
研究分担者	平川 周作 (Hirakawa Shusaku) (90527623)	福岡県保健環境研究所・その他部局等・研究員 (87107)	
研究分担者	門上 希和夫 (Kadokami Kiwao) (60433398)	北九州市立大学・環境技術研究所・教授 (27101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------