

機関番号：17401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510067

研究課題名 (和文) 生活関連物質による生態系の汚染実態と残留特性の解明 ～紫外線吸収剤を例に～

研究課題名 (英文) Occurrence and contamination of personal care products, benzotriazole UV stabilizers in the environment.

研究代表者

中田 晴彦 (NAKATA HARUHIKO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：60311875

研究成果の概要 (和文)：

生活関連物質による環境汚染を明らかにし、この種の物質がストックホルム条約の追加物質として新たに登録される可能性を検証した。実験の結果、紫外線吸収剤の UV-327 (CAS #: 3864-99-1) は、同条約附属書 D の 5 項目の基準をほぼ満たし、附属書 E の 7 項目の基準に関する科学的知見も集積されつつある様子が窺えた。UV-327 は POP 条約の追加物質になる可能性があり、今後は附属書 E および F に関する詳細な情報収集と解析を行う必要がある。

研究成果の概要 (英文)：

This study has tried to find new emerging contaminants which have characteristics similar to Persistent Organic Pollutants (POPs) in the environment. Four benzotriazole UV stabilizers (BUVSs) were focused as the 'Candidate of POPs', and their environmental fates, such as bioaccumulation, geographical distribution, temporal trends and source identification were investigated by analyzing environmental samples (n=336). As the results, it may be possible to conclude that UV-327 (CAS #: 3864-99-1) could be a candidate of the POPs Convention. Further studies are needed to evaluate environmental risks and human exposure to UV-327.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・放射線・化学物質影響科学

キーワード：生活関連物質 紫外線吸収剤 環境特性 POPs 条約

## 1. 研究開始当初の背景

近年、世界各地で医薬品および生活関連物質 (PPCPs) による生態系汚染とリスク評価への

関心が高まっている。これらの物質は概ね水溶性が高く、環境残留性は低いと考えられていたが、最近の調査により環境中で難分解かつ生物

蓄積性が高いなど、既知の難分解性有機物質 (POPs) と類似の特徴を有する可能性が示された。ところが、難分解性PPCPsとPOPsの環境特性を比較・解析した例は極めて少なく、その理由にこれらの科学的知見が欠落していることが挙げられる。

ストックホルム条約 (POPs条約) や欧州共同体が推進するREACH (人工化学物質の登録・評価・許可・規制に関する規則) の制定等により、難分解性化学物質の国際的な管理が厳しく問われる中、新たなPOPs候補物質を探索し、その環境特性を理解することは、日本を含む全球的な汚染リスクを早期に削減する上で重要な意味をもつ。また、現時点で難分解性PPCPsに着目して調査研究に取り組み、科学的知見を積み重ねることは、POPs条約等の化学物質の管理方法を定める議論の場で、日本が国際合意の促進に寄与する知見を提供することにも繋がる。

## 2. 研究の目的

本研究は、難分解性PPCPsの「ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (UV-320, UV-326, UV-327, UV-328)」と「人工香料 (HHCB, AHTN)」に着目し、これらがPOPs条約に新規登録される可能性の検証を目的とした (図1)。具体的には、POPs条約の登録申請に必要な同条約附属書D, Eの各項目について、環境分析で得られた科学的知見と、文献等の情報を基に解析・評価を行った。

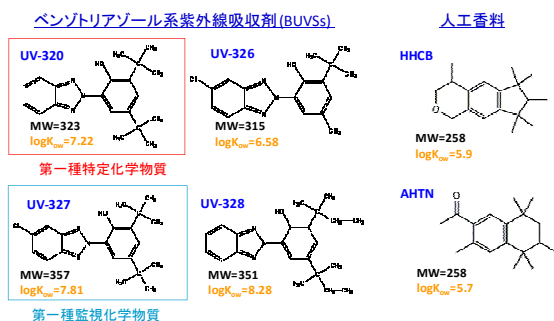


図1 難分解性PPCPs (紫外線吸収剤と人工香料) の化学構造

## 3. 研究の方法

国内外から採取した生物・底質・水質・ダスト等の環境試料 (n=334) を分析に供した。具体的には、POPs条約附属書Dの評価項目の「生物濃縮性」の解明は、有明海から採取した海洋生物と、日本・米国・韓国・中国・スペインからそれぞれ採取した人体脂肪を分析して行った。附属書Dの「長距離移動性 (広域汚染)」の把握は、アジア沿岸の10の国と地域 (韓国、香港、中国、フィリピン、インドネシア、マレーシア、カンボジア、インド、ベトナム・日本) から採取したイガイ試料を分析して行った。また、1994/95年と2004/05年に米国西海岸 (アラスカ州・オレゴン州・カリフォルニア州) 17地点からそれぞれ採取したイガイ試料を分析し、濃度値の地理的分布と経時変化を調べた。また、POPs条約附属書Eの「監視に基づく資料 (経年変化)」の調査は、過去30年間に日本近海で採集した海生哺乳類の脂肪組織と、東京湾から採取した柱状底質試料を分析した。附属書Eの「発生源」の検索は、中核都市にある排水処理施設から採取した水質・汚泥と道路粉じん試料を採取、分析して行った。得られた実験結果と文献等の情報を併せて解析し、難分解性PPCPsのPOPs条約登録への可能性を探った。

分析方法は既法に従い、試料を有機溶媒で抽出した後、ゲル浸透クロマトグラフおよびシリカゲルカラムで前処理を行った。試料溶液を濃縮後、ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) で目的物質の定性・定量を行った。

## 4. 研究成果

有明海の海洋生物を分析した結果、高次生物を含むほぼ全ての検体から紫外線吸収剤と人工香料が検出された。イルカにおけるUV-327 (紫外線吸収剤) の生物濃縮係数は33,300であり、有機塩素系農薬のヘキサクロロサイクロヘキサン (HCHs) のそれとほぼ一致した (図2)。このことから、UV-327はPOPs

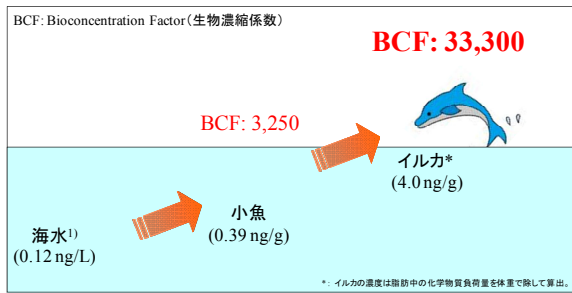


図2 海洋生態系におけるUV-327の生物濃縮係数(BCF)

と同程度の生物蓄積性を有する可能性が窺えた。

日本人、米国人、韓国人、中国人、スペイン人の脂肪組織から UV-327 が検出され、紫外線吸収剤の高い生物蓄積性が示された。

アジア沿岸と米国西海岸から採取したイガイを分析したところ、ほぼ全ての試料から難分解性 PPCPs が検出され、これらの広域汚染の存在が明らかになった。とくに、紫外線吸収剤は日本、韓国、香港、人工香料は韓国、米国からそれぞれ採取されたイガイで高濃度を示し、汚染の程度に顕著な地域差が観察された。

東京湾の柱状底質試料を分析したところ、深層から表層にかけて紫外線吸収剤濃度の上昇が確認された。概ね、1960年～70年代の底質層からこれらの物質が初めて検出され、1980年代後半から2000年にかけて濃度値の極大が見られた。このため、日本では紫

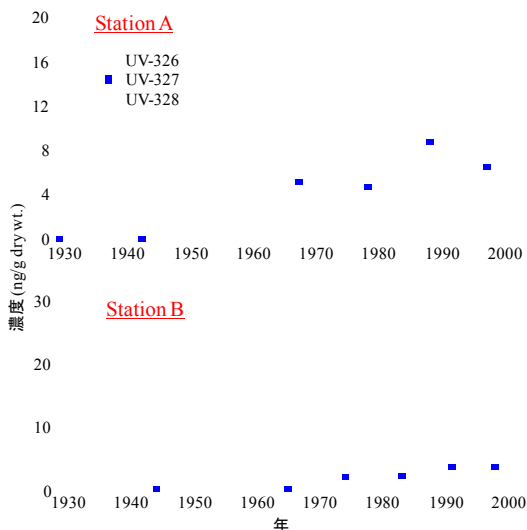


図3 東京湾の柱状底質試料における紫外線吸収剤の濃度分布

外線吸収剤による汚染が現在も進行中であると考えられた。

排水処理施設の流入水、流出水、汚泥を分析した結果、その全てから紫外線吸収剤が検出された。流入水に比べて流出水の濃度値は顕著に減少しており、処理過程におけるこれらの分解や汚泥へ吸着が示唆された。流出水から紫外線吸収剤が検出されたため、排水処理施設がこれらの環境排出源である様子が窺えた。また、国道沿いの道路粉じんから紫外線吸収剤が検出され、濃度値と車両交通量との間に有意な相関が得られた。このことから、車が紫外線吸収剤の発生源であり、道路粉じんが雨水等で河川へ流出して水環境の汚染を招く様子が示された。

POPs 条約附属書Dに記載された化学物質の環境半減期の基準は、水中が2ヵ月(約60日)以上、土中と堆積物中がいずれも6ヵ月(約180日)以上とある。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の環境半減期に関する実験データは存在しないため米国環境保護庁(US EPA)のOSCP(Office of Chemical Safety and Pollution Prevention)が監修する環境評価ソフト「PBT Profiler」からUV-327の環境半減期を計算した。その結果、水中、土中、堆積物中の半減期はそれぞれ60日、120日、540日であり、堆積物の日数は附属書の基準(180日)を大幅に超過していることがわかった。また、水中の半減期附属書の基準と同程度であり、UV-327はPOPs条約の追加申請に必要な附属書Dの条件をほぼ満たしていることが示された。また、発生源に関する知見や環境情報など、附属書Eの7項目の基準に関する科学的知見も蓄積されてきており、UV-327はPOP条約の追加物質になる可能性が高いといえよう。

2011年4月下旬、ジュネーブで行われた第5回POPs条約締約国会議(COP5)におい

て、一年後にエンドスルファンが同条約附属書 A に追加されることが決定した。POPs 条約に追加登録される化学物質は増加傾向にあり、その流れは今後強まることが予想される。こうした中、現時点で難分解性 PPCPs に着目して調査研究に取り組み、科学的知見を積み重ねることは、POPs 条約や REACH 等の化学物質の管理方法を定める議論の場で、日本が国際合意の促進に寄与する知見を提供することにも繋がる。本研究で得られた成果は、環太平洋域の環境監視やリスク評価等の専門家に貴重な示唆を与えられるものであり、ストックホルム条約 (POPs 条約) や REACH で議論される環境政策上のニーズに資する基礎情報を提示できたといえよう。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Nakata, H., Shinohara, R. Murata, S., Watanabe, M., Detection of benzotriazole UV stabilizers in the blubber of marine mammals by gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring* (2010), 12, 2088-2092. (査読有)
2. Nakata, H., Shinohara, R., Concentrations of benzotriazole UV stabilizers and polycyclic musks in wastewater treatment plant samples in Japan. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry-Environmental Specimen Bank*. Isobe, T., Nomiyama, K., Subramanian, A., Tanabe, S (eds), TERRAPUB Publishing, 51-59, (2010). (査読有)
3. 中田晴彦 (2010) 難分解性生活関連物質

による海洋生態系の汚染～ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を例に～, *水環境学会誌*, 33, 142-146. (総説・査読なし)

4. Nakata, H., Murata, S., Filatreau, J. (2009) Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environmental Science and Technology*, 43, 6920-6926. (査読有)
5. Nakata, H., Murata, S., Shinohara, R., Filatreau, J., Isobe, T., Takahashi, S., Tanabe, S. (2009) Occurrence and concentrations of persistent personal care products, organic UV filters, in the marine environment. Obayashi, Y., Isobe, T., Subramanian, A., Suzuki, S., Tanabe, S. (eds.) *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry - Environmental Research in Asia*, TERRAPUB Publishing, 239-246. (査読有)

[学会発表] (計 14 件)

1. 柳本隼人, 中田晴彦, 篠原竜一, 磯部友彦, 田辺信介, 能勢真人, 小森浩章, 有田典正, 上田規史, 渡部真文, Jemenez Begonia, Yang Jae-Ho, 国末達也, Kurunthachalam, Kannan 人体脂肪におけるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と人工香料汚染の国際比較 第 45 回水環境学会, 札幌, 2011 年 3 月 19 日.
2. 中田晴彦 難分解性有機化学物質による生態系の汚染と生物濃縮の態様 熊本大学沿岸域環境科学教育研究センター・島根大学汽水域研究センター合同シンポジウム, 熊本, 熊本大学工学部 100 周年記念館, 2010 年 10 月 24 日.

3. 柳本隼人, 中田 晴彦 人体脂肪中に残留する紫外線吸収剤と人工香料の濃度と蓄積特性 第 13 回日本水環境学会シンポジウム(MS 技術研究委員会), 京都, 京都大学, 2010 年 9 月 8 日.
  4. 中田 晴彦, 篠原竜一, 中澤優介, 渡部真文, 磯部友彦, 田辺信介, Kurunthachalam KANNAN, 上野大介 イガイを用いた環太平洋域の難分解性 PPCPs 汚染モニタリング 第 19 回環境化学討論会, 春日井市, 中部大学, 2010 年 6 月 21 日.
  5. 中田 晴彦, 篠原竜一, 磯部友彦, 田辺信介 東京湾柱状底質における紫外線吸収剤濃度の経年変化とその発生源の推定 第 19 回環境化学討論会, 春日井市, 中部大学, 2010 年 6 月 21 日.
  6. Nakata, H., Shinohara, R. Benzotriazole UV stabilizers (BUVSs) in wastewater treatment plants in Japan -Source identification of BUVSs in the environment. International Symposium on Environmental Specimen Bank -Exploring Possibility of Setting-up ESBs in Developing Countries-, Matsuyama, Ehime University, December, 4, 2009 (招待講演).
  7. Shinohara, R. Nakata, H., Isobe, T., Takahashi, S., Tanabe, S. Temporal trend of benzotriazole UV stabilizers concentrations in coastal water of Japan. 30th SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) North America, New Orleans, USA, New Orleans Hilton Riverside, November 21 2009.
  8. 中田 晴彦 環境中から高頻度で検出される難分解性 PPCPs 等の環境特性 第 12 回日本水環境学会シンポジウム (水環境と洗剤研究委員会), 東京 お茶の水女子大学, 2009 年 9 月 15 日 (招待講演).
  9. Nakata, H., Bioaccumulation, distribution, and temporal trend of synthetic musks and UV filters in the marine organisms. International Symposium on the Existing and Emerging POPs in Coastal and Marine Environment. Busan, Korea, NOVOTEL AMBASSADOR, July 14, 2009 (招待講演).
  10. 篠原竜一, 中田 晴彦, 村田清香, 磯部友彦, 高橋真, 田辺信介 日本沿岸域における紫外線吸収剤の経年変化と季節変動 第 18 回環境化学討論会, つくば, つくば国際会議場, 2009 年 6 月 10 日.
- [図書] (計 2 件)
1. 中田晴彦 POPsの環境動態ほか 環境毒性学 渡邊泉・久野勝治編 朝倉書店 pp. 252 (2011).
  2. Nakata, H., Shinohara, R., Murata, S., Sasaki, H., Synthetic musks and benzotriazole UV stabilizers in the marine ecosystems. *Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals*. Loganathan, B and Ram, P. S. K. (eds), Taylor and Francis Publishing, In press, (2011).
6. 研究組織  
 (1) 研究代表者  
 中田 晴彦 (NAKATA HARUHIKO)  
 熊本大学・大学院自然科学研究科・  
 准教授  
 研究者番号: 60311875