

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25281049

研究課題名(和文) 未規制の環境中分解物を含めた法規制有害物質の一斉分析とリスク評価

研究課題名(英文) Simultaneous monitoring and environmental risk estimation of Japanese PRTR/MSDS chemicals and their degradation products

研究代表者

亀屋 隆志 (KAMEYA, Takashi)

横浜国立大学・環境情報研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70262467

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：化管法対象の有害化学物質について、文献情報収集および光分解・加水分解性試験を実施し、化管法対象物質92種の分解生成物249物質をリストアップした。これらのうち、親60物質および分解生成物106物質について、固相抽出とGC/MSあるいはLC/MS/MSを用いた一斉分析法を開発した。都市河川でのモニタリングを実施したところ、検出されたのは親50物質に対して分解生成物70物質であり、0.1ug/Lを超える物質が46物質も存在した。親物質よりも強い水生生物毒性を有する物質も検出された。分解生成物の有害性と分解による環境リスクの増加を精査する必要がある。

研究成果の概要(英文)：The toxic chemicals that have been regulated in the Japanese PRTR/MSDS act were conducted literature searches, photo-degradation test and hydrolytic degradation test. The degradation products of 249 kinds from the 92 kinds parent chemicals were listed up. The simultaneous measuring method for the 60 kinds parent chemicals and their 106 kinds child chemicals were developed by using a solid phase extraction and GC/MS or LC/MS/MS analysis. The environmental monitoring was conducted in urban rivers and 70 kinds child chemicals were detected, while 50 kinds parent chemicals detected at the same time. The child chemicals of 46 kinds persisted at the concentration over 0.1ug/L. There was a child chemical with stronger toxicity than its parent chemical. Necessity for evaluation of toxicity of degradation products and increase of environmental risks were shown in this study.

研究分野：環境学

キーワード：環境分析 モニタリング 有害化学物質 環境リスク 化学物質管理

1. 研究開始当初の背景

国際化学物質管理戦略(2006年)や欧州 REACH 規則(2006年)等の国際的取組の中で、化学物質のリスクを2020年までに最小化することが求められている。国内では、化学物質の審査及び規制に関する法律(化審法)および特定化学物質の環境への排出の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(化管法)対象の数百種類に及ぶ化学物質についての環境リスク評価が不可欠になっている。

2. 研究の目的

法規制対応の有害化学物質に加え、それらの環境中分解物にも着目して、環境中挙動を踏まえた親・子化合物の包括的な環境ばく露解析を実施し、その重要性を社会に提示することとした。具体的には、①国内外の大量の文献情報収集・整理および光分解・加水分解性試験を実施し、環境リスク評価が求められている有害化学物質の環境中分解物を明らかにしてリスト化することとした。また、②都市河川における環境中分解物の一斉モニタリング手法を開発し、環境中ばく露の解析を実施することとした。

3. 研究の方法

(1) 化管法対象物質および化審法対象物質(優占評価化学物質および旧第三種監視化学物質)を中心に、光分解や加水分解の有無についてプレ実験を行って調べ、分解性のある物質を絞り込んだ。その後、CHRIP(NITE)や ScienceDirect(ELSEVIER)などのデータベースを用いて学術文献の調査を行い、環境中に排出された有害物質の光分解物や加水分解物などのリスト構築を図った。

(2) 化管法・化審法対象物質とその環境中分解物について、GC/MS同時同定定量DBシステム AIQS-DBの適用を図った。標準物質を用いて保持時間、質量スペクトル、検量線の情報を実測し、DBへの追加を図った。また、GC/MSによる分析が困難な物質について、LC/MS/MS一斉分析法の適用を検討した。

(3) 都市近郊の環境水質測定点や農耕期の農地近郊の河川水のサンプリング収集を行い、前処理を行って分析試料を調製し、一斉分析を実施して実環境モニタリングデータの蓄積を図った。これらの分析情報から環境中の親・子物質の存在状況を明らかにする。検出状況に関して検出の有無や検出パターン等の解析を行った。

(4) 化学物質のリスク評価を行うためにも、毒性情報が必要となる。そこで、(1)(2)でリストアップされた物質を対象に、国内外の公的機関等が公開している信頼できる水生毒性情報の収集・整理を行った。

(5) モニタリング結果に基づいて、親・子化合物の水生生物に対する包括的な環境リスクの比較を試みた。また、多地点での検出状況について、検出有無や検出パターンの変化、検出濃度比の変化の有無、地域間や季節間での検出パターンの類似性/比類似性の解析を行い、当該化学物質の使用量や用途情報、PRTR届出情報に基づく排出源情報等と合わせて、有害物質およびその分解物でみた各地点における水環境の状況分類を行った。

4. 研究成果

(1) 文献調査によって急速分解性が認められ、分解物を特定できた親物質は89種であった。文献調査では分解生成物を特定できなかった親物質を対象に分解試験のマススペクトル照合による親子の特定を行った(図1)。単物質を光・加水分解させ、試験液をGC/MSで分析すると親物質とは別の保持時間でピークが確認され、親物質と構造が酷似した分解生成物が新たに確認できたものが10種存在した。親子関係の構造を比較するとメチル基などの官能基が脱離する物質、官能基が酸化・還元し変換される物質があることが明らかとなった。文献及び分解試験より親物質99種、分解生成物249種の親子リストを作成できた。

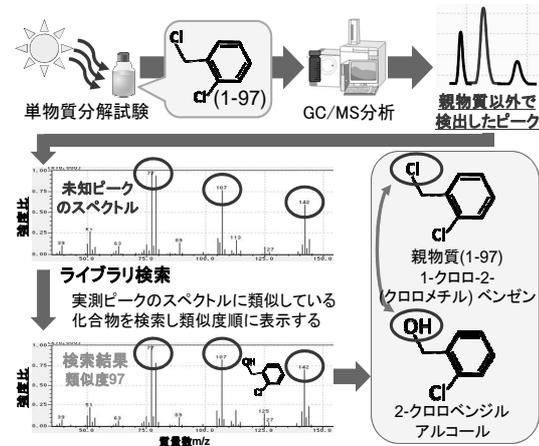


図1 マススペクトル照合による親子の特定例

(2) GC/MSおよびLC/MS/MSにより一斉分析の可否の検討を行った結果、親60種の分解生成物106種についての同定、定量が可能な一斉分析条件を確立した(表1)。

表1 化管法対象物質と分解物の一斉分析条件の例

No.	化管法対象物質 (親)	分解生成物 (子)	定量 イオン	確認 イオン1	確認 イオン2	RT [min]	LOQ [mg/L]
1	アニリン	アゾベンゼン	77	182	105	19.33	0.03
2	アニリン	ベンジジン	184	-	-	26.07	0.1
3	アセナフテン	アセナフチン	152	151	76	16.66	0.03
4	4-ヒドロキシジフェニルアミン	カルバゾール	184	107	183	23.34	0.3
5	ジフェニルアミン	カルバゾール	167	166	83	22.27	0.03
6	アントラセン	アントラキノン	208	180	152	23.96	0.03
7	ニトロベンゼン	2-ニトロフェノール	139	-	-	11.31	0.1
8	アセナフテン	1,8-ナフタル置換水和物	126	154	198	24.60	0.3
9	ベンジルクロリド	ベンジルアルコール	79	108	107	9.94	0.01
10	o-ニトロトルエン	2-メチル4-ニトロフェノール	153	77	120	18.77	0.1
11	ビスフェノールA	シュウ酸ジメチル	59	45	60	5.10	0.03
12	p-クロロフェノール	4-メチル3-ベンゼン2-オン	88	55	98	4.25	0.03
13	2,6-ジメチルアニリン	3-ヘキサノン	57	71	100	4.83	0.03
14	1-クロロ2-(クロロメチル)ベンゼン	2-クロロベンゼンメチノール	77	79	107	12.52	0.03
15	3,3'-ジクロロベンジジン	2,4-ジニトロベンズアルデヒド	120	75	108	18.78	0.3
...
119	p-アニシジン	アニソール	108	78	65	6.54	0.03

(3) 親子の検出状況の比較を行った。対象分解生成物 106 種のうち検出した分解生成物は 70 種であった。一方、検出した親物質は 50 種であり、今まで水環境中存在状況が不明であった分解生成物が親物質よりも多数環境中に存在していることが明らかとなった。また分解生成物が親物質よりも高濃度で存在している地点も多数存在した。化学物質の適切な環境リスク評価を行う際に分解生成物を含めた評価を行う必要性が示された。また、分解生成物の中には平均検出濃度が EU 指令の環境汚染物質濃度 0.1 ug/L を超過して検出される物質も多数見つかっており、親物質よりも高濃度で検出される物質も多数見つかった。

(4) 検出頻度が高かった分解生成物及びその親物質について、藻類、甲殻類、魚類に対する慢性毒性情報 (PNEC: 予測無影響濃度) を収集した。信頼性のある慢性毒性情報が得られなかった分解生成物については、急性毒性情報に生物種間および試験期間等の不確定係数を考慮して決定された PNEC 情報を収集した。急性毒性情報も得られない分解生成物については化学物質の構造から生態毒性を予測するモデルソフト EPISuite を用いて毒性を予測した。

(5) 分解前後で水生生物毒性が上昇した分解生成物はベンズアルデヒド、ベンジルアルコール、2-キノリノンであり、これらは親物質よりも高濃度で検出される地点も多かったが、問題となるレベルの濃度ではなかった。また、親物質が光・加水分解されにくくほとんど検出されない分解生成物が 106 物質中 50 種あった。親物質と同レベルの濃度で検出された分解生成物は 106 物質中 14 種あったが、これらの物質には上流と下流で濃度変化が見られた場合もあった。さらに、分解生成物のみが検出されたのは 106 物質中 14 種あった。このように、急速分解性の程度や排出地点とモニタリング地点の関係すなわち排出されてからの時間などの違いにより、検出状況が大きく異なる実態が明らかになり、分解生成物の有害性と分解による環境リスクの増加を精査する必要性が示された。

<引用文献>

① NITE, NITE 化学物質総合情報提供システ

ム (NITE-CHRIP),
<http://www.safe.nite.go.jp/japan/db.html>

② ELSEVIER, ScienceDirect,
<http://www.sciencedirect.com/>

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Saori MIHO, Takashi KAMEYA, Takeshi KOBAYASHI, Koichi FUJIE: Detection of Japanese PRTR chemicals in a river affected by effluent from industrial and sewage facilities, Journal of Water and Environment Technology, Vol.13, No.1, 2015, pp.25-35,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jwet/13/1/13_25/_pdf
- ② Takashi KAMEYA, Kazumoto KONUMA, Takashi KONDO, Yusuke Matsumoto, Hironobu KATSUMATA, Takeshi KOBAYASHI, Koichi FUJIE: Nitrogen purge condition for simultaneous GC/MS measurement of chemicals, Journal of Water and Environment Technology, Vol.12, No.2, 2014, pp.161-175,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jwet/12/2/12_161/_pdf
- ③ Takashi KONDO, Saori MIHO, Takashi KAMEYA, Koichi FUJIE, Taku MATSUSHITA, Hirokazu TAKANASHI: Addressing matrix effects in analysis for pesticides and their transformation products using a LC-positive-electrospray-MS/MS, Journal of Water and Environment Technology, 2014, Vol.12, No.2, pp.123-133,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jwet/12/2/12_123/_pdf
- ④ Hirokazu TAKANASHI, Tomohiro HAMA, Tsunenori NAKAJIMA, Akira OHKI, Takashi KONDO, Takashi KAMEYA and Taku MATSUSHITA: A screening study of mutagen formation potential (MFP) of pesticide transformation products in water environments (PTPWs) to investigate the MFP changes from their parent pesticides through transformation, Journal of Water and Environment Technology, 査読有, Vol.12, No.1, 2014, pp.25-32,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jwet/12/1/12_25/_pdf

[学会発表 (国際会議)] (計 11 件)

- ① Saori MIHO, Takashi KAMEYA, Takeshi KOBAYASHI and Koichi FUJIE: Seasonal and Temporal Variations of Detection of the Japanese PRTR Chemicals in Urban River Water, The 2015 International

- Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PAC CHEMTRM), 2015. 12. 15-20, Hawaii.
- ② Saori MIHO, Takashi KAMEYA, Takeshi KOBAYASHI and Koichi FUJIE: Environmental Monitoring of Japanese PRTR Semi-Volatile Organic Compounds in Urban River Water, The 24th Japan-Korea Symposium on Water Environment, 2015. 10. 18-20, Seoul, Korea.
- ③ Saori MIHO, Takashi KAMEYA, Takeshi KOBAYASHI and Koichi FUJIE: Detection Of PRTR Semi-Volatile Organic Compounds In Urban River Water, The 6th IWA-ASIPRE Conference 2015, 2015. 9. 20-24, Beijing, China.
- ④ MIHO Saori and KAMEYA Takashi: Detection of 432 Kinds of Semi-Volatile Organic Compounds Having Ecological Toxicity in Urban River Water, Water and Environment Technology Conference 2015 (WET2015), 2015. 8. 5-6, Tokyo.
- ⑤ Saori MIHO, Takashi KAMEYA, Takeshi KOBAYASHI, Koichi FUJIE: Environmental monitoring of PRTR specified pesticides in urban river water of Japan, 9th IWA International Symposium on Waste Manegement Problems in Agro-Industry (AGRO' 2014), p. 658-665, 2014. 11. 24-24, Kochi.
- ⑥ Saori MIHO, Takashi KAMEYA, Takeshi KOBAYASHI, Koichi FUJIE: Detection of Japanese PRTR chemicals in a river affected by effluent from industrial and sewage facilities, Water and Environment Technology Conference 2014 (WET2014), p. 38, 2014. 6. 28-29, Tokyo.
- ⑦ T. Kameya, T. Kondo, T. Kobayashi, K. Fujie, H. Takanashi, T. Matsushita: Monitoring of pesticides degradation products in water environment, IWA-ASPITE Conference 2013, PI-051, 2013. 9. 8-12, Daejeon, Korea.
- ⑧ Takashi KAMEYA, Kazumoto KONUMA, Takashi KONDO, Yusuke Matsumoto, Hironobu KATSUMATA, Takeshi KOBAYASHI, Koichi FUJIE: Nitrogen purge condition for simultaneous GC/MS measurement of chemicals, Water and Environment Technology Conference 2013 (WET2013), p. 35, 2013. 6. 14-15, Tokyo.
- ⑨ Kazumoto KONUMA, Takashi KONDO, Saori MIHO, Takashi KAMEYA, Koichi FUJIE, Taku MATSUSHITA, Hirokazu TAKANASHI: Pesticide transformation products in environmental waters: comparison between paddy field and drinking water source, , Water and Environment Technology Conference 2013 (WET2013), p. 29, 2013. 6. 14-15, Tokyo.
- ⑩ Takashi KONDO, Saori MIHO, Takashi KAMEYA, Koichi FUJIE, Taku MATSUSHITA, Hirokazu TAKANASHI: Addressing matrix effects in analysis for pesticides and their transformation products using a LC-positive-electrospray-MS/MS, Water and Environment Technology Conference 2013 (WET2013), p. 14, 2013. 6. 14-15, Tokyo.
- ⑪ Saori MIHO, Miho SAITO, Eiko KOIKE, Takashi KONDO, Takashi KAMEYA, Takeshi KOBAYASHI, Koichi FUJIE: Simultaneous measuring method for PRTR chemicals in water environment by using GC/MS and LC/MS/MS, Water and Environment Technology Conference 2013 (WET2013), p. 10, 2013. 6. 14-15, Tokyo.

[学会発表 (国内学会)] (計 24 件)

- ① 亀屋隆志, 鈴木拓万, 岡田美代子, 三保紗織, 小林剛, 藤江幸一: 化管法対象の半難揮発性物質に由来する分解生成物の探索と水環境中残留一斉分析, 第 50 回日本水環境学会年会, p. 12, 2016. 3. 16-18, 徳島市.
- ② 三保紗織, 亀屋隆志, 小林剛, 藤江幸一: PRTR 対象物質および生態毒性物質に対する河川水モニタリングのための AIQS-DB 法の適用性と都市河川における検出状況, 第 18 回日本水環境学会シンポジウム, pp. 285-288, 2015. 9. 14-15, 長野市.
- ③ 亀屋隆志: 多様な化学物質の環境モニタリングと課題, 環境科学会 2015 年会, pp. 154-155, 2015. 9. 7-8, 吹田市.
- ④ 大橋拓未, 飯束敏泰, 鈴木拓万, 三保紗織, 亀屋隆志: 高頻度検出される医薬品の分析 —PRTR 物質一斉検出との比較—, 環境科学会 2015 年会, p. 8, 2015. 9. 7-8, 吹田市.
- ⑤ 飯束敏泰, 大橋拓未, 鈴木拓万, 三保紗織, 亀屋隆志: 人工甘味料と工業化学品の一斉固相抽出分析法の検討, 環境科学会 2015 年会, p. 7, 2015. 9. 7-8, 吹田市.
- ⑥ 鈴木拓万, 岡田美代子, 三保紗織, 亀屋隆志: 河川水における半難揮発性工業化学品分解生成物の環境中残留性調査, 環境科学会 2015 年会, p. 6, 2015. 9. 7-8, 吹田市.
- ⑦ 三保紗織, 大橋拓未, 飯束敏泰, 鈴木拓万, 亀屋隆志: 有害性懸念のある半揮発性有機化合物の水中検出マトリクス, 環境科学会 2015 年会, p. 5, 2015. 9. 7-8, 吹田市.
- ⑧ 三保紗織, 亀屋隆志, 小林剛, 藤江幸一: 河川水中における PRTR 対象物質および生態毒性物質の検出, 第 24 回 環境化学討論会, p. 298-299, 2015. 6. 24-26, 札幌市.
- ⑨ 鈴木拓万, 三保紗織, 亀屋隆志: 化管法対象物質の光・加水分解生成物の探索, 第 24 回 環境化学討論会, p. 296-297,

2015. 6. 24-26, 札幌市.
- ⑩三保紗織, 亀屋隆志, 小林剛, 藤江幸一: 河川水中における環境化学物質の検出率, 第 49 回日本水環境学会年会, p. 288, 2015. 3. 16-18 金沢市.
- ⑪三保紗織, 亀屋隆志, 小林剛, 藤江幸一: 2つの都市河川における PRTR 対象物質の検出傾向, 環境科学会 2014 年会, p. 33, 2014. 9. 18-19, つくば市.
- ⑫三保紗織, 亀屋隆志, 小林剛, 藤江幸一: 産業排水や下水処理場排水からの影響を受ける河川中の PRTR 対象物質の検出, 第 17 回日本水環境学会シンポジウム, pp. 361-364, 2014-9. 8-9 彦根市.
- ⑬三保紗織, 亀屋隆志, 小林剛, 藤江幸一: 都市河川における PRTR 対象物質濃度の経年変化と地域差の分析, 第 48 回日本水環境学会年会, p. 418, 2014. 3. 17-19 仙台市青葉区.
- ⑭小沼一元, 近藤貴志, 亀屋隆志, 小林剛: 河川水濃縮試料の GC/MS 多検体測定に伴うカラム汚染とその影響を受ける物質群, 第 48 回日本水環境学会年会, p. 330, 2014. 3. 17-19 仙台市青葉区.
- ⑮亀屋隆志, 三保紗織, 近藤貴志, 小林剛, 松下拓, 高梨啓和: 環境水中化学物質の一斉分析によるモニタリングの可能性, 第 48 回日本水環境学会年会, p. 329, 2014. 3. 17-19 仙台市青葉区.
- ⑯鈴木拓万, 小沼一元, 近藤貴志, 亀屋隆志, 藤江幸一, 小林剛, 松下拓, 高梨啓和: 河川水中の農薬および農薬分解物の実態調査, 第 48 回日本水環境学会年会, p. 230, 2014. 3. 17-19 仙台市青葉区.
- ⑰小沼一元, 近藤貴志, 亀屋隆志, 藤江幸一, 鈴木翔: GC/MS 一斉分析による化学物質の生分解と生物代謝の関係解析, 日本水処理生物学会第 50 回大会, p. 10, 2013. 11. 13-15, 神戸市.
- ⑱鈴木拓万, 小沼一元, 近藤貴志, 亀屋隆志, 松下拓, 高梨啓和: 農薬散布時における水環境中の農薬・農薬変化体の一斉分析, 日本水処理生物学会第 50 回大会, 2016, p. 9, 2013. 11. 13-15, 神戸市.
- ⑲近藤貴志, 松本祐典, 小沼一元, 亀屋隆志, 松下拓, 高梨啓和: 環境中における化学物質の構造変化体と微生物代謝との関連性, 第 65 回日本生物工学会大会, p. 222, 2013. 9. 18-20, 広島市.
- ⑳亀屋隆志, 小池瑛子, 小沼一元, 川田久美子, 近藤貴志, 小林剛, 藤江幸一: 生態毒性物質の環境モニタリング～農薬成分を中心として～, 環境科学会 2013 年会, p. 119, 2013. 9. 3-4, 静岡市.
- ㉑高梨啓和, 有島由紀子, 濱美紗希, 中島常憲, 大木章, 近藤貴志, 亀屋隆志, 松下拓: LC/MS を用いた農薬変化体の探索, 環境科学会 2013 年会, p. 114, 2013. 9. 3-4, 静岡市.
- ㉒小沼一元, 松本祐典, 近藤貴志, 亀屋隆

志, 小林剛, 藤江幸一: 河川水の GC/MS AIQS-DB 分析におけるカラム性能劣化とその影響を受ける物質, 環境科学会 2013 年会, p. 89, 2013. 9. 3-4, 静岡市.

㉓佐藤裕文, 石川浩輔, 鈴木翔, 亀屋隆志, 小林剛: 化管法対象物質の光、加水分解性とフェントン、オゾンおよび塩素との反応性, 環境科学会 2013 年会, p. 70, 2013. 9. 3-4, 静岡市.

㉔三保紗織, 鈴木拓万, 近藤貴志, 亀屋隆志, 小林剛: LC/MS/MS を用いた一斉分析における分析試料溶媒によるピーク形状の変化, 環境科学会 2013 年会, p. 6, 2013. 9. 3-4, 静岡市.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

特になし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀屋隆志 (KAMEYA, Takashi)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号: 70262467

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし