

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006-2008

課題番号：18580337

研究課題名（和文） 大量に排出される金属キレート剤が  
重金属の環境動態をどう変化させるか？研究課題名（英文） Studies on the distribution of aminopolycarboxylic acids  
in the aquatic environment

研究代表者

健名 智子（KEMMEI TOMOKO）

富山県衛生研究所・化学部・副主幹研究員

研究者番号：60416089

研究成果の概要：金属キレート剤として幅広く使用され、主に水系に排出されるアミノポリカルボン酸類（APCAs）は、水中での加水分解や微生物による分解を受けにくいことから、その水環境中における分布を明らかにすることは重要である。そこで液体クロマトグラフ法による APCAs の一斉分析法を開発し、水環境中での APCAs の分布について調査した。

交付額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2006年度 | 900,000   | 0       | 900,000   |
| 2007年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 2008年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,100,000 | 660,000 | 3,760,000 |

研究分野：衛生化学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：金属キレート剤・アミノポリカルボン酸類・HPLC法・重金属・錯体

## 1. 研究開始当初の背景

金属キレート剤は金属イオンに配位し錯体を生成する化合物の総称である。この性質を利用して、家庭用の石鹸洗剤や化粧品から工業製品の製造工程など、多方面に亘って使用されている。その代表例であるエチレンジアミン四酢酸（EDTA）の国内での製造及び輸入総量は年間 6,000 トンを超え、排出される量は把握されているだけで約 900 トンに及ぶが、また、EDTA 以外の金属キレート剤の排出に関しては統計的な資料がない。使用された金属キレート剤は様々な形態で排出されるが、自然環境中や生体中では分解されにくいいため、広く環境水中に存在すると考えられ

る。金属キレート剤の毒性についてみると、EDTA は藻類やミジンコに対して増殖・生長阻害することが知られている。また、EDTA と同じアミノカルボン酸系の金属キレート剤であるニトリロ三酢酸（NTA）は、IRAC（国際がん研究機関）により発がん性が 2B とされ、最近、Fe(III)-NTA 錯体が腎臓がんを引き起こす可能性が報告された。

一方、水道法ではクロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、水銀、スズや鉛などの重金属に基準値が設定されている。これらの重金属は、地質に起因したり、工場廃水、農薬中の不純物、あるいはゴミの不法投棄などから流出する可能性がある。金

属キレート剤は環境中の底質に存在する重金属を水中に溶解させることが知られている。しかし、金属キレート剤が環境水中への重金属の溶解に及ぼす実際的な寄与については明らかにされていないのが現状であり、その解明が望まれている。

## 2. 研究の目的

- (1) アミノポリカルボン酸系金属キレート剤の高感度な一斉分析法を確立し、河川水などの環境水中における金属キレート剤の存在状態を調べること
- (2) 金属キレート剤により河川などの底質から溶出される重金属の環境動態を明らかにすること
- (3) 重金属と各種金属キレート剤との様々な錯体について、紫外線や薬剤処理による分解性及び分解経路を明らかにすること

## 3. 研究の方法

- (1) アミノポリカルボン酸系金属キレート剤の代表的化合物であり、使用量の多いEDTAについて、そのFe( )錯体の安定度が高いことを利用し、水中で様々な形態で存在するEDTAを酸性条件下過量のFe<sup>3+</sup>を加えるだけの前処理ですべて安定なFe( )-EDTAとしEDTA総量を高感度に分析する方法を開発する。水道水等の飲料水を測定対象とし、イオンクロマトグラフ法を用いる方法を検討する。
- (2) EDTA以外の金属キレート剤においてもFe( )錯体の安定度が高いことから、金属キレート剤をすべてFe( )-金属キレートとし、一斉分離分析する方法を検討する。測定対象を環境水(河川水、湖沼、及び地下水等)とすることから、液体クロマトグラフ法による測定法を検討する。さらに、金属キレート剤を高感度で測定するため、各種前処理カートリッジによる濃縮法も検討する。環境水によっては、イオン成分や他の妨害マトリックスを高濃度に含み、分析・濃縮が困難になることも予想されるため、妨害成分を除去法についての検討も必要となる。これらの研究により導かれた方法を用いて、実際の環境水における金属キレート剤の分析を行う。これにより、環境水における金属キレート剤の分布状態を知ることができ、どの金属キレート剤がどの程度環境中に排出されているかを把握できる。

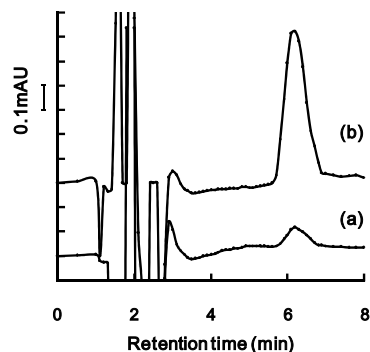
## 4. 研究成果

- (1) APCAsのうち水道水質要検討項目として目標値 0.5 mg l<sup>-1</sup>が定められているEDTAをイオンクロマトグラフ法により高感度に分析する方法を検討した。試料を大量注入することにより、1.5 nM (0.5 µg l<sup>-1</sup>)まで検出することが可能となった。

この方法により富山県内の水道原水 66 件

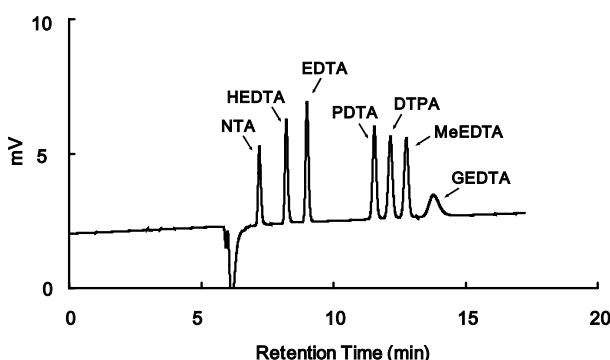
(表流水 9 件・地下水 37 件・伏流水 8 件・湧水 12 件)について測定を行ったところ、すべてEDTAは不検出(1.5 nM未満)であった。

富山県内で製造されたミネラルウォーター9件についても測定を行ったところ、うちスチール缶入りの1件よりEDTAが0.01 µM検出された。EDTAが清缶剤として使用されている可能性があると考えられた。



図(1) (a) スチール缶入りミネラルウォーターおよび (b) 0.1 µM EDTA 標準水溶液のクロマトグラム  
Hitachi gel #2740 カラム使用  
移動相: 100 µM 塩化第二鉄含有  
5 mM メタンスルホン酸 (pH 2.3)

- (2) EDTAを含む7種類のAPCAs(NTA, DTPA: ジエチレントリアミン五酢酸, PDTA: 1,3-プロパンジアミン四酢酸, HEDTA: ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸, MeEDTA: 1,2-プロパンジアミン四酢酸, GEDTA: グリコールエーテルジアミン四酢酸)を安定度の高いFe( )-APCA錯体とし、逆相液体クロマトグラフ法により一斉分析する方法を検討した。APCAsは水100%移動相が使用可能なC30カラムにより、分離・検出(検出下限: 0.03-0.09 µM)することができた。この方法を、家庭で使用される石鹸洗浄剤に含まれるAPCAsの分析に応用した。

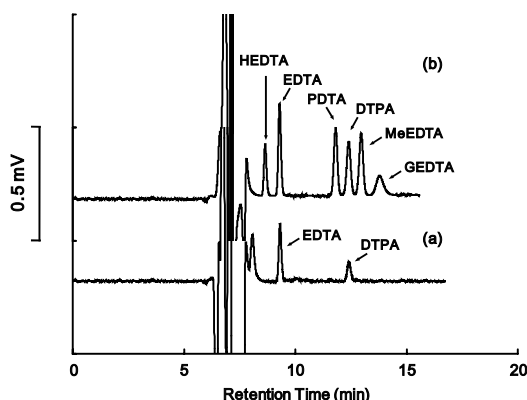


図(2) 7種アミノポリカルボン酸類 混合 0.01 mM 標準水溶液のクロマトグラム  
Develosil RPAQUEOUS カラム(2本直列)使用  
移動相: 100 µM 塩化第二鉄含有5 mM 硫酸 (pH 2.0)

石鹼洗淨剤を 1000 倍希釈することにより大量に含まれる界面活性剤などのマトリックスの影響を受けることなく石鹼洗淨剤中の APCAs を製品中濃度として 0.1 mM まで定量することができた。市販 31 化粧品 (ボディソープ 13 検体, ハンドソープ 6 検体, シャンプー 12 検体) および 7 合成洗剤 (浴室用等) について測定を行ったところ, 化粧品からは EDTA が 24 検体から 0.1~6.7 mM, HEDTA が 11 検体から 0.3~53.0 mM, NTA が 4 検体から 0.1~0.5 mM の濃度で検出された。また, 合成洗剤 7 検体はすべて EDTA を含み, その濃度範囲は 19.9~135.6 mM であった。NTA も合成洗剤 1 検体より 1.4 mM 検出された。

(3) 河川水試料を上記(2)の HPLC 法による一斉分析法に応用するための濃縮法を検討した。試料にあらかじめ塩化バリウム溶液を加え, 上部に OnGuard Cartridges を装着した陰イオン交換カートリッジ (SAX) を用いて固相抽出することにより, 河川水中の NTA を除く 6 種類の APCAs を 1.0 nM まで定量することが可能となった。

富山県内の西部を流れる小矢部川河口から 12 km 地点までの橋 9 が所より採水した河川水試料について測定を行ったところ, EDTA がすべての試料から 2.0~17.9 nM, DTPA が 5 試料から 1.7~40.6 nM の濃度で検出された。APCAs のうち使用量の多い EDTA が水環境中に広く, また DTPA が局所的に高濃度に存在することが確認された。



図(3) (a) 小矢部川河川水 (2008年 2月21日採水) および (b) 10 nM 標準混合水溶液の陰イオン交換固相カートリッジによる前処理後のクロマトグラム

## 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 3 件)

Tomoko Kemmei, Shuji Kodama, Atsushi Yamamoto, Yoshinori Inoue, Kazuichi Hayakawa, Determination of low-level ethylenediaminetetraacetic acid in water samples by ion chromatography with ultraviolet detection, *Chromatographia*, 査読有, 65, 229-232, 2007

Tomoko Kemmei, Shuji Kodama, Atsushi Yamamoto, Yoshinori Inoue, Kazuichi Hayakawa, Determination of sequestering agents in cosmetics and synthetic detergents by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection, *J. Chromatogr. A*, 査読有, 1171, 63-68, 2007

Tomoko Kemmei, Shuji Kodama, Tatsuya Muramoto, Hironori Fujishima, Atsushi Yamamoto, Yoshinori Inoue, Kazuichi Hayakawa, Study of solid-phase extraction for the determination of sequestering agents in river water by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 査読有, 1216, 1109-1114, 2009

〔学会発表〕(計 7 件)

Tomoko Kemmei, Simultaneous analysis of aminopolycarboxylic acid in water by HPLC, The 2nd China-Japan-Korea Joint Symposium on Ion Chromatography, 2006.11.29, Zhejiang University, Hangzhou, China

健名 智子, HPLC を用いた水中アミノカルボン酸系キレート剤の一斉分析, 日本薬学会第 127 年会, 平成 19 年 3 月 28 日, 富山市総合体育館

健名 智子, HPLC を用いた化粧品および合成洗剤中金属イオン封鎖剤の一斉分析, 日本分析化学会第 56 年会, 平成 19 年 9 月 19 日, 徳島大学工学部

健名 智子, 固相抽出-HPLC 法を用いた河川水中金属イオン封鎖剤の一斉分析, 第 24 回イオンクロマトグラフィー討論会, 平成 19 年 12 月 5 日, 中部大学サテライト

健名 智子, HPLC を用いた河川水中金属イオン封鎖剤の一斉分析, 日本薬学会第 128 年会, 平成 20 年 3 月 28 日, パシフィコ横浜

健名 智子, 固相抽出-HPLC 法による環境水中金属イオン封鎖剤の定量, 日本分析化学会第 57 年会, 平成 20 年 9 月 12 日, 福岡大学七隈キャンパス

健名 智子, 固相抽出-HPLC 法による海水中の EDTA 分析, 日本薬学会第 129 年会, 平成 21 年 3 月 27 日, 国立京都国際会館

〔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〕

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

健名 智子 (KEMMEI TOMOKO)

富山県衛生研究所・化学部・副主幹研究員

研究者番号:60416089

### (2)研究分担者

小玉 修嗣 (KODAMA SHUJI)

富山県衛生研究所・化学部・副主幹研究員

研究者番号:70360807

山本 敦 (YAMAMOTO ATSUSHI)

中部大学・応用生物学部・教授

研究者番号:60360806

### (3)連携研究者

早川 和一 (HAYAKAWA KAZUICHI)

金沢大学・自然科学研究科・教授

研究者番号:40115267