

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310018

研究課題名(和文) 水環境における懸念物質プライオリティリストの作成と  
総合モニタリングへの展開研究課題名(英文) Development of a priority list of concern chemicals  
in water environment and their comprehensive monitoring

研究代表者

亀屋 隆志(KAMEYA TAKASHI)

横浜国立大学・環境情報研究院・准教授

研究者番号：70262467

研究成果の概要(和文): 本申請研究では、(1)化学品の PRTR 情報や農薬のセンサ情報などを解析し、優先管理のプライオリティリストを作成した。(2)汎用 GC/MS による一斉分析技術を環境毒性物質に応用し、282 物質の包括一斉分析を可能にした。(3)実河川の生態毒性を直接試験して調べ、生態毒性でみた新たな水質モニタリングデータを提示した。(4)種々の化学物質を環境モデル解析や一斉分析結果から地域ごとにリスク計算した。(5)生態毒性試験や包括一斉分析に関する技術情報を東アジアの関連研究者と情報共有するネットワーク作りを行った。

研究成果の概要(英文): In this study, (1) PRTR information and agricultural census data analyzed and a priority list for environmental management of chemicals was proposed. (2) Common type GC/MS technique could be applied to comprehensive analysis of environmental chemicals, which allows the simultaneous analysis of the 282 concerned chemicals specified in the PRTR Law. (3) Ecotoxicity for actual river waters was tested directly, and a new water quality index from a view of ecotoxicity was presented. (4) Environmental risk in each region was calculated by using the results of model risk analysis and/or simultaneous chemicals monitoring of various chemicals. (5) A cooperation network to share the information concerning the management of environmental chemicals using ecotoxicity test and comprehensive chemical analysis was created together with researcher in East Asia.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：環境安全管理学

科研費の分科・細目：環境学、環境影響評価・環境政策

キーワード：総合環境モニタリング

1. 研究開始当初の背景

(1) 欧州に発する多種の化学物質を対象とした新しい包括的な化学物質管理戦略

IT 社会をはじめとする先端科学技術を支える化学産業の発展がある一方、種々の地球環境問題など、化学物質の環境・安全に対し

での高度な対応が求められている。これまで有害性や危険性が不明確であった物質や、人の健康のみならず生物・生態系に悪影響を及ぼす物質など、懸念の対象が多岐に亘ってきている。しかも、欧州での RoHS 指令や WEEE 指令、REACH 規制、さらには国連の SAICM などでは、化学物質による環境リスクの低減対策を近々10年程度で要求している。日本では、化管法（PRTR 法）や化審法の見直しがようやく始まり、申請代表者も国の審議会検討に参画しているところだが、その対応は極めて遅れている。

#### (2) 三位一体改革による行政での環境モニタリングの激減

昨今の行政改革で財源等が地方に移譲された結果、地方の財政事情も相まって、環境分野ではこれまで国が地方を支援して行ってきた環境モニタリングが激減することとなった。環境モニタリングデータは、従来の悲惨な公害経験などをもとに、わが国が整備してきた貴重なデータベースであり、アジア圏では唯一の世界的にも優れたものであり、環境リスク評価に欠かせない暴露データ直結している。これら情報の消失は何としても回避しなければならない。

#### (3) 生態影響も加味した総合環境モニタリングへの要請

日本が受けた OECD 勧告や国連ミレニアムアセスメントにおいて、生態系保全の取り組みが持続可能な社会には不可欠とされ、生態影響も加味した総合環境モニタリングに関する新しい指標の構築が求められており、環境基本計画等においても早期の推進が求められている。

#### (4) BOD、COD に変わるリスクベースの効率的な水質管理の指標と手法

安心・安全な社会の構築が国策となり、水環境分野においても、従来型の一部健康項目の管理や BOD、COD の排出管理による生活環境の保全だけでなく、地域の実情や将来わたったの影響を回避するためのリスクベースでの効率的な水質管理の指標の構築が求められている。

#### (5) 国際社会、特に、近未来での発展を控える東アジア圏に対する貢献

自動車産業や電子産業をはじめとする日本の先進基幹産業界がこぞって中国やインドなどの東アジア圏へ進出するようになってきているが、当該国での公害・環境問題が深刻となっているため、現地における環境保全の成功が東アジア圏の持続的な経済発展や日本の海外進出の鍵を握る極めて大きな課題になっており、アジア圏の実情に対応す

る科学技術研究が求められている。

これらの背景に対して、学術的観点からみたときには、以下のような課題が生じている。数千あるいは数万種に及ぶ多様な化学物質を、どれから重点的に早期に効率的に管理していくかといった考え方や情報が十分に整備されていない。

限られた財源の中で縮小傾向にあるが今後さらに必要となる環境モニタリングをどのように効率的に実施していくか不明確で、学術的にも行政手金も大きな将来不安が生じている。

国際的に対応が遅れている生態影響の管理といった未経験の領域に対しても、現状が把握できていないといった不安や懸念が先行し、現状把握のための研究レベルの取り組みも遅れている。

水環境保全の課題分野は、BOD、COD を指標として解決することのできた生活環境保全を中心としたものから、人の健康や生態影響といった広範で不確定要素の強く、リスクベースでの管理が求められるものへと変遷が見られる。

発展途上のアジア圏において適合可能な持続的な環境モニタリング技術と、それを支える環境情報基盤技術が求められている。

## 2. 研究の目的

本申請研究では、わが国の水環境における従来の BOD、COD 等では管理不可能な種々の懸念物質について、まず、(1)地域・流域の実情を反映した環境情報の解析に基づく懸念化学物質の優先管理プライオリティリストを作成することにより、行政が推進する環境モニタリングや事業者が人の健康や生態保全のために行う自主管理の計画根拠となるリスクマネジメント情報を提供する。次に、この優先管理プライオリティリストに基づいて、(2)地域や排出源近傍において懸念物質による環境リスクが高いと想定される地域を重点的に調査し、その汚染実態を明らかにして、種々の懸念物質のモニタリングと管理のあり方を検証する。この際、(3)申請者らの研究グループが既に開発しているサンプリング試料水の容量が高々数リットル程度と少ない固相抽出濃縮法を活用し、広がる地域での懸念物質の多地点に亘る面的な汚染実態の同時把握や、化学分析と水生生物毒性試験による多面的把握を行う。これにより、(4)欧州における極めて多種類の化学物質を対象とした新しい包括的な化学物質管理戦略にも対応できる、リスクベースの効率的な総合水質モニタリング戦略に向けた根拠情報を集積する。また、(5)得られた成果については、特に、大規模な発展過程にあるアジ

ア圏における持続的な環境モニタリング技術とそれを支える環境情報基盤技術として整理する。

### 3. 研究の方法

(1) 地域・流域の実情を反映した懸念化学物質の優先管理プライオリティリストの作成

環境省が行った「化学物質の環境リスク初期評価」や(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が行った化学物質総合評価管理プログラム - 化学物質のリスク評価およびリスク評価手法の開発プロジェクト初期リスク評価結果 - において、それぞれ百数十物質の懸念物質が評価されたが、任意に設定された限られた地点および数の環境モニタリングデータを根拠情報として評価している例もある。

そこで本研究では、事業者からの環境排出量の届出情報および国が推計した排出量情報(PRTR情報)を活用し、地域ごとの優先管理プライオリティリストの作成にチャレンジした。特に、水環境に極めて近いところで散布される農薬については、国内で登録され販売されている全ての農薬について、地域ごとの使用量や適用作物の種類、適用先や散布量などを情報解析して、また、地域あるいは流域ごとの優先管理プライオリティリストの作成を行った。この際には、懸念化学物質の環境への排出量とともに、排出地点を特定し、また、人や環境生物に対する毒性情報を加味した影響の可能性を合わせて検討した。

PRTR情報、農薬使用情報の河川別あるいは流域別の推計

申請者らは、すでにPRTR対象の工業薬品および国内で販売される全ての農薬について、市区町村レベルの地域別の使用量情報を解析している。この成果を十分に活用するとともに、河川別あるいは流域別の排出量推計を実施した。

地域における懸念物質の持続的な管理に  
応じたプライオリティリストの作成

例えば、水道水源がある地域においては水道法対象の対象農薬プライオリティリスト、多種の作物を栽培する地域においては、使用の可能性のある全農薬を対象としたプライオリティリスト、生態毒性試験のうち特定の生物種への悪影響に関するプライオリティリストなど、各地域における懸念物質の内容と持続的な管理に応じたプライオリティリストの作成を試みた。

(2) 懸念物質の前処理法、一斉分析法および生態毒性試験方法

水環境分析の分野では、資料の前濃縮にSep Pack PS-2を用いる固相抽出法が広く普

及している。本申請研究では、様々な環境水試料や懸念される有害化学物質に対して、この方法の適用性を検証し、必要な樹脂量や通水速度、脱離溶媒とその量や通液速度などの適用条件を検討した。

また、化学品の安全性評価に用いられている生態毒性試験法をこれまでにデータ蓄積がほとんどされていない河川水等に応用することとし、特に、神奈川県を例にして実施し、一般環境における3種試験生物(藻類、ミジンコ類、魚類)への毒性レベルを把握するとともに、試験法とその評価法の妥当性について検証した。

(3) プライオリティリストに基づく多地点での汚染実態の一斉調査

申請者らが居住する神奈川県を主な研究対象フィールドとし、また、その上流域にあたる山梨県や、隣接する東京都の一部の河川も対象とした。

プライオリティリストにおいて選定された採水地点において、環境水をサンプリングし、直ちに冷蔵輸送された試料水について、本申請研究で検証する固相抽出濃縮の適切な前処理操作を施した後、GC/MS等による化学分析と同時に、藻類、ミジンコ、ヒメダカによる3種の水生生物毒性試験を実施し、データ蓄積を図った。特に、農薬のような懸念化学物質の使用時期との関係や、懸念物質が水環境中へ排出された後の河川水中等での挙動について検討した。

(4) リスクベースでの環境水質の解析

産業技術総合研究所が開発した水環境モデルSHANELLを用い、毒性の高い化学物質を中心に環境リスクの解析を行い、その要因の解析を行った。従来の数少ない規制・基準項目やBOD、CODといった指標に加え、リスクベースで抽出された各種の有害化学物質について、地域の実情に応じた環境モニタリングの実施方法について検討した。

(5) アジア圏の関連研究者との連携

未知あるいは将来の懸念を払拭するためのリスクベースの新しい総合的な環境モニタリングによって、経済発展を目指しつつも効率的で持続可能な水質モニタリングのあり方とその関連技術をアジア圏に向けて発信することを検討した。特に、水環境分野に関係した過去の日本への留学生が現在帰国して活躍している例が多い中国をはじめとする東アジアの研究者らとの連携体制の整備を行い、当該国の環境安全衛生と経済の発展に資する情報の整備のあり方について検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 研究の主な成果

地域・流域の実情を反映した懸念化学物質の優先管理プライオリティリスト

事業所からの化学物質の環境への排出量の届出情報および国が推計した排出量情報（PRTR 情報）を活用し、地域ごとの優先管理プライオリティリストの作成を行った。特に、農業に着目し、国内で登録され販売されている全ての農業について、地域ごとの使用量や適用作物の種類、適用先や散布量などを情報解析し、地域あるいは流域ごとの優先管理プライオリティリストを作成した。この際、懸念化学物質の環境への排出量とともに、人や環境生物に対する毒性情報を加味した影響の可能性を合わせて考慮できるようにした。

表 1 環境水質の優先管理プライオリティリストの例

順位	農薬原体名	流域面積あたり TMO [L/年]	流域内流出量 10%以上の作物
1	DDVP	$2.0 \times 10^4$	みかん
2	MEP	$3.6 \times 10^3$	水稲、みかん
3	PAP	$1.6 \times 10^3$	みかん、水稲
4	カルタップ	$1.4 \times 10^3$	水稲
5	DEP	$1.2 \times 10^3$	水稲、みかん
6	ピラクロホス	$7.0 \times 10^2$	茶
7	ダイアジノン	$6.4 \times 10^2$	水稲
8	ピリミノバックメチル	$5.6 \times 10^2$	水稲
9	MPP	$5.2 \times 10^2$	水稲

水生生物への毒性重み付け流出量 TMO の高い順  
神奈川県酒匂川、年間平均に基づく推計

##### 懸念物質の一斉分析法および前処理法

環境モニタリングが遅れている各種の懸念化学物質について、広域での多地点に亘る面的な汚染実態の同時把握を可能とするため、固相抽出方法等を活用した一斉分析の可能性を検討した。様々な環境水試料に対して必要な樹脂量や通水速度、脱離溶媒とその量や通液速度などの適用条件を検討し、有用性と効率の利用法の検証を行った。複雑なマトリクスを含む環境水の化学分析や毒性試験における固相抽出方法による前処理方法の具体的な条件を検討した。また、固相抽出により精製・濃縮された試料について、数百種類に及ぶ懸念物質を同時に測定するために、毎回の検量線の作成を必要としない GCMS 包括一斉分析法を適用するため、化管法対象物質の GCMS におけるリテンションタイムと質量スペクトルおよび標準検量線データ（GCMS 情報）のデータベース登録の可否を検討した。

化管法対象 562 物質のうち、GCMS で包括一斉分析が可能な物質は 282 物質（50%、水系への排出量ベースでは 79%）あることを確かめ、既存の DB に収録済の 199 物質のほかに新たに 83 物質を GC/MS 包括一斉分析 DB へ追加収録することができた。これらの 83 物質について、質量スペクトルデータの精査および標準検量線の作成・収録を行うとともに、環境水試料の固相抽出法による前処理条件について検討し、標準添加回収率やその変動幅、適用範囲を明らかにした。

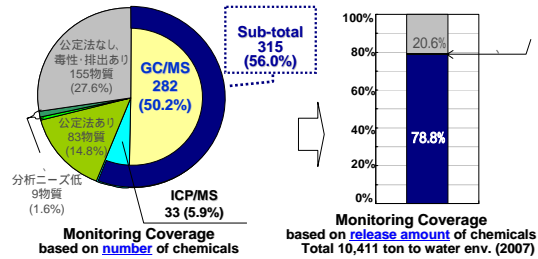


図 1 化管法対象 562 物質の一斉分析適用範囲

また、これまでにデータ蓄積がほとんどされていない河川水等の毒性レベルについて、特に、神奈川県を中心にサンプリングおよび毒性試験を実施して、一般環境や各種下排水等における毒性レベルの把握を開始するとともに、試験法とその評価法の妥当性の検証を行った。

##### プライオリティリストに基づく多地点での汚染実態の一斉調査

神奈川県内の河川水を主な研究対象とし、一部、上流域の山梨県や隣接する東京都の河川水も対象とした。各採水地点において数リットル程度の試料水をサンプリングし、固相抽出濃縮による前処理操作を施した後、GC/MS 等による化学分析と同時に、藻類やミジンコ、ヒメダカによる水生生物毒性試験を実施した。

関東近郊の公共河川域の環境測定点や公共下水処理場などにおいて、季節を変えて 2 回～4 回にわたり採水した試料水を固相抽出濃縮を施した後、GC/MS 等による化学分析と同時に藻類やミジンコ、ヒメダカによる水生生物毒性試験を実施して、有害物質の検出頻度や検出レベル、検出時期、検出地点などを比較評価した。その結果、河川水では、生態毒性物質を含む農薬が高い頻度で検出され、毒性発現の主要な物質となりうる場合があることが示された。下水流入水では工業化学品が主に検出され、数百  $\mu\text{g/L}$  の界面活性剤を除き、濃度レベルは  $1\mu\text{g/L}$  以下、半数致死濃度 EC50 レベルは  $1\text{mg/L}$  以上の低毒性の物質がほとんどで、下水の毒性は同定ができていない分解物によるものが大きいことが示唆された。

表 2 河川中での殺虫剤の検出例（神奈川県内の河川）

農薬原体名	検出地点数	主な施用先
カルバリル(NAC)	6 地点、内 1 地点 HQ=1(甲)	水稲(ウンカ)等
プロバルギット(BPPS)	4 地点、内 1 地点 HQ=1(甲)	みかん、りんご等
インプロカルブ(MIPC)	3 地点	水稲(ウンカ)等
フェノプロカルブ(BPMC)	4 地点	水稲(ウンカ)等
テトラメトリン	1 地点	家庭用殺虫剤
チオシクラム	8 地点	水稲(ウンカ)等
フェンプロパトリン	1 地点、内 1 地点 HQ=1(甲)	いちご、トマト等
エトフェンプロックス	18 地点	水稲(コバイ)等
ピフェントリン	2 地点、内 1 地点 HQ=7(甲)	果樹(ダニ)等
ピリダベン	13 地点	果樹(ダニ)等

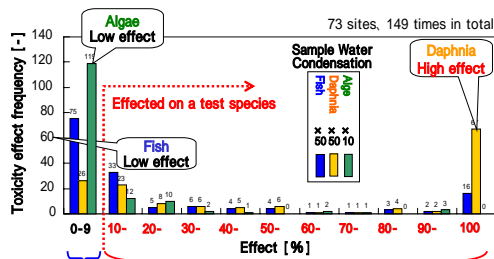


図2 河川水の生態毒性レベル (神奈川県内の河川)

### リスクベースでの水質評価

PRTR 移動量情報から下水移動量を計算し、その河川への移動割合と PRTR 排出量情報から水域への排出量を求め、水系ばく露解析モデル「SHANEL」を用いて河川各地点の濃度を計算した。河川各地点での各物質の推計濃度 PEC(mg/L)を予測影響濃度 PNEC(mg/L)で除したハザード比の和 HQi として複数物質の生態リスクを包括的に算出した。PNEC は、化管法対象物質の選定根拠の EC50、LC50 の最小値をアセスメント係数で除して求めた。

$$HQ_i = (PEC_i \div PNEC_i)$$

HQi が 1 を超えた 21 地点で 15 年度～19 年度の間増加した地点は 18 ヶ所あり、要因として、下水移動由来の排出量が 1.1～24 倍増加したことが確認された。届出事業所からの下水移動がなかった地点を除き、HQi のうち下水移動由来 74%以上を占めた。

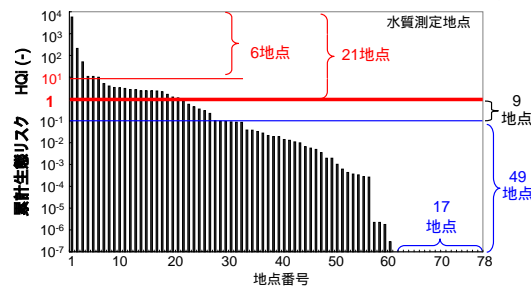


図3 河川水での累計毒性リスクの計算例 (淀川)

また、藻類や甲殻類での毒性試験結果と個別物質のハザード比の総和 HQ との間に線形相関は見られないが、毒性試験での「毒性あり/なし」と HQ でみた「懸念あり/なし」の関係は約 85%の地点で一致し、毒性試験と化学分析での毒性評価の相互の結果がおおむね妥当であることが確かめられた。

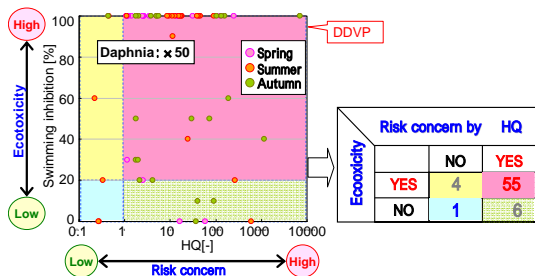


図4 河川水の毒性試験結果と化学分析での毒性評価

これらの結果、懸念物質の大量排出が懸念される発生源として、下水処理場からの放流が河川への大きな排出源となりうることを PRTR 排出量情報のモデル解析により明らかにし、放流後の河川のリスク計算事例を作成した。また、包括一斉分析を用いて汚染実態をモニタリング把握することで、環境水の迅速な毒性の推定が行え、リスクベースでの管理が可能となることが示された。

### アジアの関連研究者との連携体制の整備

水環境分野において日本への留学経験がある東アジアの優秀な研究者らとの連携体制の整備に着手し、情報交換を通じて互いの国での環境安全衛生と経済の発展に資する化学物質に関する水環境の情報の収集整備のあり方について情報交換を行った。

本研究で提案した有害化学物質の包括一斉分析技術を紹介し、汎用 GC/MS で分析可能な対象物質の範囲や回収方法の限界などの情報を提供した。中国で水環境研究の基幹となっている研究室に、本一斉分析システムと同様の分析機器の整備を進めてもらうことができ、毒性物質のリスク管理に関する環境情報基盤の共有を開始することができた。

### (2) 得られた成果の位置付けとインパクト

ヨハネスブルグサミット(WSSD)の 2020 年目標では、化学物質の使用による環境リスクを最小化する国際合意が示された。このためたくさんの化学物質の環境中での濃度やリスクを迅速かつ効率的に管理できるような技術が求められている。

本申請研究では、工業化学品における PRTR 情報や農薬の出荷量および農作物の栽培状況に関するセンサス情報などを用い、これら環境情報の解析により優先管理のプライオリティリストを作成する手法を例示することができた。

また、汎用の GC/MS を用いて多種の化学物質を一斉分析する既存技術を、強い有害性が懸念される環境化学物質に応用する技術を検討し、統一した前処理法において良好な回収率あるいは再現性を確保できる可能性を示し、これまでに 282 物質について GC/MS 一斉分析の技術データベースを増補することができた。

さらに、研究事例が極めて少ない実河川の生態毒性を直接試験して調べ、都市河川水の水質を生態毒性として与える新たなモニタリングデータを提示することができた。

これまでに対象とされてこなかったたくさんの化学物質について、環境モデル解析や一斉分析結果に基づいてリスク計算を行い、ほとんどの化学物質は懸念されるレベルを大きく下回っているが、中には懸念されるレベルを上回る物質もあり、地域ごとにその

実態を明らかにして監視することが重要であることを示した。

汎用的な環境分析機器を用い、たくさんの化学物質を包括一斉分析する技術において、東アジアの関連研究者と情報共有するためのネットワーク作りが開始できた。

### (3) 今後の展望

このような推計手法における元データの整備においては、わが国は PRTR 情報のみならず各種統計データが充実している。これらデータの本来の入手目的からは外れた使用とはなるが、公開データがほとんどなので、さらなる情報活用によるリスク評価の進展が期待される。

また、WSSD で合意された化学物質の環境リスクを最小化する 2020 年目標は各国共通の課題となっており、本研究で検討したような多種類の有害化学物質を包括的に一斉モニタリングする技術へのニーズは極めて高い。

さらに、これまで国内ではあまり取り上げてこなかった生態毒性物質の管理レベルを高めるためには、未知の化学物質をたくさん含む環境水の水質を、生態毒性試験によって直接評価する技術の普及も期待される。

## 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2件)

Takashi Kameya, Takumi Nagato, Kouichi Nakagawa, Daisuke Yamashita, Takeshi Kobayashi and Kouichi Fujie: Quantification of umu Genotoxicity Level of Urban River Water, *Water Science & Technology*, Vol.63, No.3, pp.410 - 415 (2011.1), 査読有

Takashi KAMEYA, Kotaro YAMAZAKI, Takeshi KOBAYASHI and Koichi FUJIE: Ecological Assessment of Water Quality by Three-species Acute Toxicity Test and GC/MS Analysis - A Case Study of Agricultural Drain -, *Journal of Water and Environment Technology*, Vol.8, No.3, pp.223-230 (2010), 査読有

[学会発表](計11件)

小池瑛子、亀屋隆志、小林剛ら、水生生物試験と化学分析による下水の毒性要因解析、第45回日本水環境学会年会、2011年3月18日、札幌市

齋藤美穂、亀屋隆志ら、化管法対象物質の下水処理施設における検出頻度と除去特性の評価、第45回日本水環境学会年会、2011年3月18日、札幌市

小池瑛子、亀屋隆志、小林剛ら、環境化学物質の一斉分析と生態毒性試験による毒性影

響要因の検討、環境科学会 2010 年会、2010 年 9 月 16 日、東京都文京区

勝俣宏信、亀屋隆志、小林剛ら、GC/MS 一斉分析可能な化管法対象 282 物質の検出頻度

神奈川県内の河川で、環境科学会 2010 年会、2010 年 9 月 16 日、東京都文京区

齋藤美穂、亀屋隆志、小林剛ら、包括的な多成分一斉分析法が適用可能な化管法対象物質の分類整理、環境科学会 2010 年会、2010 年 9 月 16 日、東京都文京区

鳥海航、亀屋隆志、小林剛ら、PRTR 移動量を用いた下水処理施設への毒性流入負荷の推算とその検証、環境科学会 2010 年会、2010 年 9 月 16 日、東京都文京区

亀屋隆志、小林剛ら、PRTR 情報を活用した複数物質による地域環境リスクの累計評価、環境科学会 2010 年会、2010 年 9 月 16 日、東京都文京区

酒井実、小林剛、亀屋隆志ら、環境中に排出される多様な化学物質の高懸念曝露シナリオのスクリーニング手法、環境科学会 2010 年会、2010 年 9 月 16 日、東京都文京区

勝俣宏信、亀屋隆志、小林剛ら、水系に排出される化管法対象物質への GC/MS 包括分析法の適用性の検討、第 44 回日本水環境学会年会、2010 年 3 月 15 日、福岡市

亀屋隆志、小林剛ら、PRTR 対象物質の水系への移動による生態リスクの地理的分布、第 44 回日本水環境学会年会、2010 年 3 月 15 日、福岡市

山崎甲太郎、亀屋隆志ほか、下水流入水の生物処理や化学処理における三種生態毒性の変化、第 43 回日本水環境学会年会、2009 年 3 月 16-18 日、山口市

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

亀屋 隆志 (KAMEYA TAKASHI)

横浜国立大学・環境情報研究院・准教授  
研究者番号：70262467

### (2) 研究分担者

小林 剛 (KOBAYASHI TAKESHI)

横浜国立大学・環境情報研究院・准教授  
研究者番号：60293172

### (3) 連携研究者

なし