

機関番号：82405

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20710030

研究課題名(和文) 紫外線吸収剤の水環境中挙動の解析及び水生生物に対するリスク評価に関する研究

研究課題名(英文) A study on fate analysis of UV filters and their ecological risk assessment in the aquatic environment

研究代表者

亀田 豊 (KAMEDA YUTAKA)

埼玉県環境科学国際センター・水環境グループ・主任

研究者番号：60397081

研究成果の概要(和文)：化粧品として利用されている日焼け止め成分や高分子製品等に含有している紫外線吸収剤は日常生活に欠かせない化学物質である。しかし、近年、使用中や使用後に河川や海域に流れ込み、魚介類を初めとする水生生物に悪影響を与えている危険性が懸念されている。そこで本研究では河川や湖沼を中心に、河川水中や底質及び水生生物中の日焼け止めや紫外線吸収剤の分析方法を確立し、その汚染状況や生物への影響を検討した。その結果、調査した全ての河川水や底質、水生生物から検出され、広域的な汚染が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：UV filters in cosmetics and UV light stabilizers in polymer based products are important chemicals in our daily life. However there is increasing concern that they may release to rivers and coastal areas and give adverse effects on aquatic organisms like fishes and shells. In this study, multiresidual analysis method for measuring UV filter and UV light stabilizers in surface waters, sediments and aquatic biota were established. Furthermore their occurrence, distribution, persistence and bioaccumulation in rivers were investigated. It revealed that some of these chemicals were ubiquitous in aquatic environment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：環境化学、分析化学、生態リスク評価、環境動態解析

科研費の分科・細目：環境、環境影響評価、環境政策

キーワード：紫外線吸収剤, 環境分析, 生物蓄積性, 安定同位体比, ベンゾトリアゾール系, PPCPs

1. 研究開始当初の背景

日焼け止めは化粧品製品に幅広く含まれており、紫外線による皮膚への悪影響を低減している。一方、紫外線吸収剤は高分子製品を初めとする多種多様な日用品に使用され、紫外線による商品の劣化を防ぎ、製品寿命の長期化を可能にしている。このような日用品に使用されている化学物質について、使用後

の環境挙動や水生生物への悪影響について懸念する世界的動きが1990年代初頭から生じている。いわゆるPPCPs(Pharmaceuticals and Personal Care Products)に分類される化学物質である。現在USEPAではPPCPsの例として、①ヒト用の医薬品類、②動物用医薬品類、③香料、④化粧品、⑤日焼け止め(sunscreen)、⑥診断用試薬、⑦栄養補助食品

を挙げている。この中でヒト用医薬品類に関しては PPCPs の中で最も研究が進んでおり、すでにアメリカや EU では新薬の登録時に生態リスク評価も行うようなガイドラインが策定されている。しかし、日焼け止めあるいは高分子製品への添加剤としての紫外線吸収剤については研究事例が非常に限られており、知見の収集が急務とされている。特に、紫外線吸収剤は使用上の観点から、疎水性を有すること、熱による分解性あるいは加水分解性が低いこと、揮散性が低いことが求められる。これらの条件は環境挙動の面から評価した場合、環境中の残留性や生物蓄積性さらには生物濃縮性との関連性が強く、研究者の間ではその懸念が強かった。また、特にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の多くは感受性の高いヒト集団に経皮暴露によるアレルギー物質として扱われている。この面からも使用後の紫外線吸収剤による水生生物の免疫機能への悪影響について、研究の発展や情報の収集が必要と考えられる。

2. 研究の目的

そこで本研究では国内使用が推定される日焼け止め及び紫外線吸収剤を幅広く対象とし、それらの水環境中の濃度の把握や底質への分配を中心とした挙動特性の把握、水生生物中への食物網を介した蓄積特性の把握を行うことで、生物蓄積性を中心とした紫外線吸収剤の生態リスクアセスメントを行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1)国内で使用が推定される日焼け止め及び紫外線吸収剤の抽出

国内で使用されている紫外線吸収剤の把握のため、インターネットやメーカーへの聞き取り等による情報収集で使用が推定される物質を抽出し、購入あるいはメーカーからの譲渡により標準物質を入手した。

(2)研究対象紫外線吸収剤の決定及び多成分同時分析手法の確立

入手した標準物質をイオントラップ型 GC/MS で分析し、主要なフラグメントイオンを確認後、十分な感度が得られる物質を測定物質候補とした。これらの物質について、スペルコ社製の固相カートリッジ 2 種(DSC-18LT,DSC-PH)をタンデムに使用する方法で添加回収試験を行い、表層水溶存態中の分析手法の精度を検討した。

一方、底質、懸濁態の分析方法の検討については、ジクロロメタン、アセトンの複数回の超音波抽出後、フロリジルカラムで分画精製する前処理方法を用いた。この方法を用いて、先と同様に、添加回収試験を行い、底質中の紫外線吸収剤の分析方法としての妥当性を検討した。

さらに魚類中の分析方法としては以下の方法を検討した。まず、凍結乾燥試料をホモジナイズ

したものにサロゲート混合液を添加し、ソックスレー抽出を行った。抽出液はヘキサンに転溶され、液液抽出及び二種類の固相カートリッジ抽出を施すことで脱脂を行った。脱脂後、抽出液を濃縮し GC/MS により、対象物質を測定した。この方法を用いて、添加回収試験を行い、分析方法の妥当性を検討した。

(3) 埼玉県内の河川、湖沼における紫外線吸収剤の水中、底質中及び水生生物中濃度の測定

2008年8月に埼玉県内の生活排水路2箇所、下水処理水4箇所、工場排水や生活雑排水で汚染度合いが著しく年平均 BOD 濃度が 10mg/L 以上である河川6箇所、年平均 BOD が 1~10mg/L である中程度の汚染が進む河川 11 箇所、BOD 年平均値が 1mg/L 未満のバックグラウンド水域3箇所及び富栄養化の進んだ農業ため池 3 箇所の計 29 ヶ所において、表層水及び底質を採取し、紫外線吸収剤濃度を確立した分析方法に従って測定した(図1)。

(4)日焼け止め及び紫外線吸収剤の水圏生態系における生物濃縮性評価

29 箇所の調査地域のうち、バックグラウンド地域の荒川玉淀付近、中程度に汚染の進んだ地域である荒川中流久下付近及び著しく汚濁の進んだ生活排水路の計三ヶ所でさまざまな栄養段階の水生生物を採捕し、体内中紫外線吸収剤濃度を測定した。さらに、採捕した水生生物の筋肉試料の一部をクロロホルム/メタノール溶液で脱脂後、元素分析計及び質量分析計により炭素・窒素安定同位体比を算出した。

4. 研究成果

(1)国内で使用が推定される日焼け止め及び紫外線吸収剤の抽出

調査により標準物質が入手できた物質は、ベンゾトリアゾール系 9 種、ベンゾエート系 3 種、ベンゾフェノン系 4 種、トリアジン系 1 種、フェニルサリシレート系 2 種、アクリレート系 2 種、HALS2 種、それ以外の化粧品として使用されている物質 7 種であった(表 1)。これらのうちで、今回の分析方法で良好な添加回収試験結果が得られた物質はベンゾトリアゾール系 8 種、ベンゾエート系 3 種、ベンゾフェノン系 3 種、トリアジン系 1 種、フェニルサリシレート系 1 種、アクリレート系 2 種、それ以外の化粧品として使用されている物質 4 種の計 22 種であった。したがってこれらの物質を目的物質とした。

(2) 多成分同時分析手法の確立と分析精度

表層水中の日焼け止め及び紫外線吸収剤の分析精度を評価した結果、添加回収率の結果では全ての分析対象物質において 80 (UV-234)~125%(UV-329)と良好な結果となった。ただし、UV-1577 のみ、回収率が 157%と若干高い結果となった。検出下限値でも 0.1

(UV-120)~3.3 ng/L(サリチル酸ベンジル)となった。ただし、OMC が操作ブランクによる影響で最も高い 6 ng/L になった。しかし、回収率及び検出下限値いずれの結果も、環境中の挙動や生態リスクを評価するには十分の精度があるものと考えられた。したがって、本研究で確立された分析方法は十分活用できると判断された。

同様に、底質試料の分析方法の精度についても検討したが、添加回収率 70(サリチル酸オクチル)~108%(OMC)、検出下限値 0.05 (UV-120)~3.1 ng/g dry wt.(UV-1577)と十分な精度であった。ただし、OMC と UV-328 は操作ブランクがあったため、検出下限値がそれぞれ 2 ng/g dry wt.及び 10 ng/g dry wt.となった。

最後に水生生物試料の分析方法についてもその精度を検討した。その結果、ホモサレート(67.6%)を除き、すべての物質で回収率が 70~130%となり、良好な結果となった。一方、検出下限値はピークの S/N=3 として計算を行った結果、使用した水生生物試料中の脂肪重量が 100mg の場合、1.1 (UV-120)~200 (UV-234) ng/g lipid wt となった。操作ブランクが OMC 及び UV-238 に少量確認されたが、それぞれ 160ng/g lipid wt 及び 200 ng/g lipid wt 以下に抑えられた。Balmer らの分析方法では脂肪重量が同じ 100mg の場合の LOD が、BP-3 で 30 ng/

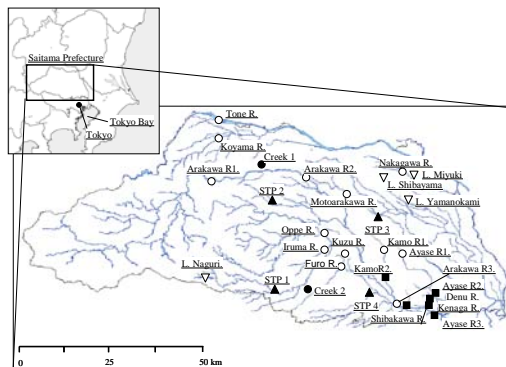


図 1 調査地点

分析方法でも BP-3:50 ng/g lipid wt、OMC:100 ng/g lipid wt、OC:10 ng/g lipid wt と同程度であった。したがって、本分析手法が水生生物中の紫外線吸収剤の分析に十分適用可能であることが確認された。

以上の結果から、本研究で確立した、水試料、底質試料及び水生生物試料中の紫外線吸収剤濃度分析手法は、環境中挙動や生物蓄積性評価に十分利用可能な精度を有するものであることが確認できた。

(3) 埼玉県内の河川、湖沼における紫外線吸収剤の水中、底質中及び水生生物中濃度

図 2 に水中濃度の結果、図 3 に底質中濃度の結果を示す。この結果、水中濃度は全試料から検出され、その濃度は 2.5 ng/L(小山川新明橋)~5,000 ng/L(綾瀬川内匠橋)であった。著しく高かったのは綾瀬川内匠橋や生活排水の混入率の大きい河川や湖沼で $\mu\text{g/L}$ レベルであった。下水放流水や一級河川である利根川、越辺川、中川などは数百 ng/L レベルであった。また、生活排水や下水処理水の影響が著しく小さい小山川や荒川(玉淀)では数 ng/L レベルであった。物質の組成パターンは生活排水や下水処理水の混入割合や環境中での滞留時間の大きさによって大きく分類される傾向があった。つまり、生活排水や下水処理水の混入率が高く、環境中滞留時間が短い生活排水や下水処理水放流水試料では、化粧品に使用される紫外線吸収剤(ベンジルサリチル酸、OS(オクチルサリチル酸)、OMC、BP-3)の割合が高かった。一方、混入率の割合に関係なく、滞留時間の長い河川水については OMC のほかに、高分子製品添加剤用紫外線吸収剤である UV-328 の割合も高かった。一方、底質中からも全ての調査地点から紫外線吸収剤が検出された。最も高かったのは生活排水が直接流れる地点の底質であり、3,400 $\mu\text{g/kgOC}$ であった。次いで芝川であり、2,500 $\mu\text{g/kgOC}$ であった。その他、13 地点で

表 1 インターネット及び電話質問によりリストアップされた現在使用量の多い紫外線吸収剤と本分析方法によって分析可能な紫外線吸収剤

分析対象の可否	構造タイプ	化学名	商品名(略称)	CAS number	log Kow
○	benzotriazole derivatives	2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazole	Eversorb 71, UV-P	2440-22-4	3
○		2-(5-Chloro-2-benzotriazolyl)-6-tert-butyl-p-cresol	TINUIN326, Eversorb 73, UV-326	3896-11-5	5.55
不可		2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenolo	Eversorb 72, UV-329	3147-75-9	6.21
○		2,4-Di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol	Eversorb75, UV-327	3864-99-1	6.91
○	benzoate derivatives	2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amyloxyphenyl)benzotriazole	Eversorb74, UV-328	25973-55-1	7.25
○		2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol	TINUIN 234, Eversorb 76, UV-234	70321-86-7	7.67
○		Benzenepropanoic acid, 3-(2H-benzotriazol-yl)-5-(1,1-di-methylethyl)-4-hydroxy-C7-branched and lineat alkyl esters-1-methoxy-2-propyl acetate	Eversorb 81, UV-384	127519-17-9	7.81
○		2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol	TINUIN 571	125304-04-3	8.95
○	benzophenone derivatives	2,2-Methylenbis[6-(benzotriazo-2-yl)-4-tert-octylphenol	Eversorb78	103597-45-1	unknown
○		2-hydroxy-4-methoxybenzophenone acid	benzyl salicylate	118-58-1	4.31
○		2-ethylhexyl-2-hydroxybenzoate	octyl salicylate(OS)	118-60-5	5.97
不可		Sebacic acid Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)Ester	TINUIN70, Eversorb 90	52829-07-9	6.5
○	benzophenone derivatives	2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate	SB-UVA612, seesorb712, UV-120	4221-80-1	10
不可		2,4-Dihydroxybenzophenone	Eversorb10	131-56-6	2.96
○		2-hydroxy-4-methoxybenzophenone	BP-3	131-57-7	3.52
○		2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone	Chimassorb81	1843-05-6	6.96
○	toriazin derivatives	benzophenone	BP	119-61-9	3.15
○		2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-[(hexyloxy)-phenol	TINUIN 1577 FF, UV-1577	147315-50-2	unknown
○	phenyl salicylate derivatives	phenyl salicylate	seesorb 201	118-55-8	3.82
不可		4-tert-butylphenyl salicylate	seesorb 202	87-18-3	5.73
○	acrylate derivatives	ethyl2-cyano-3,3-diphenylacrylate	seesorb 501	5232-99-5	4.01
○		2-ethylhexyl2-cyano-3,3-diphenylacrylate	seesorb 502(OG)	6197-30-4	6.88
不可	HALS	Poly[[[1,1,3,3-tetramethylbutyl(amino)-n-triazino-2,4-diy]-[[2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl(amino)-hexamethylene-[[2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl(amino)]]	CHMASSORB 944 LD	71878-19-8	9.14
不可		1,5,8,12-Tetrazol[4,6-bis(N-butyl)-N-1,2,2,6,6-pentaamethyl-4-piperidyl(amino)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecane	CHMASSORB 119 FL	106960-43-6	unknown
不可	mainly used for cosmetics	2-phenyl-1H-benzimidazole-5-sulphonic acid	—	27503-81-7	-0.16
○		3-(4-methoxyphenyl)-2-propenoic acid 2-ethylhexyl ester	EHMC, OMC	5466-77-3	5.8
○		3-(4-methylbenzylidene)boran-2-one	4-MBC	38102-62-4	5.47
○		3,3,5-trimethylcyclohexyl salicylate	homosalate (HMS)	118-56-9	6.16
不可		Avobenzen(4-tert-butyl-4-methoxy dibenzoylmethane)	Samisorb-310	70356-09-1	4.51
○	octyldimethyl p-aminobenzoic acid	octyldimethyl PABA	21245-02-3	5.77	

数百 $\mu\text{g}/\text{kgOC}$ の濃度であり、下水処理水放流地点の底質や人為的汚染の影響が小さいと推測される名栗湖や小山川では濃度が数十 $\mu\text{g}/\text{kgOC}$ と低い値であった。

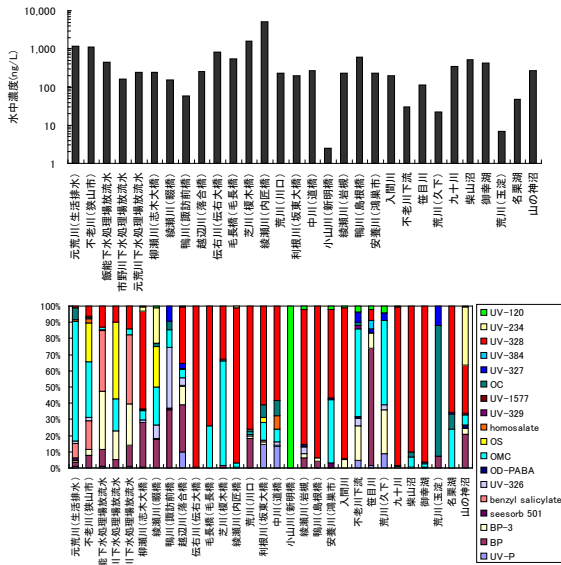


図2 埼玉県内の河川水及び湖沼水中の紫外線吸収剤濃度とその組成

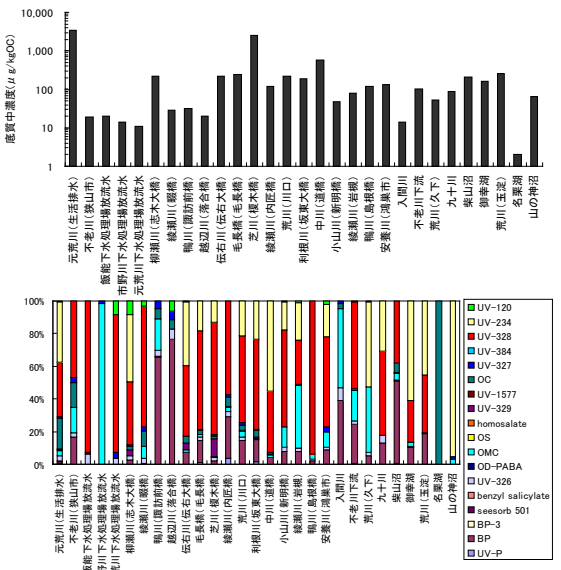


図3 埼玉県内の河川底質及び湖沼底質中の紫外線吸収剤濃度とその組成

図4に今回調査した水生生物中の生物種別紫外線吸収剤合計濃度を示す。本調査では合計34個体(一部同じ種の生物をプールして測定)分析したが、全ての水生生物から紫外線吸収剤が検出された。今回調査した3地点はA類型に指定されている人為的汚染の少ない水域も含まれている(玉淀)。しかし、この水域からも全ての水生生物から検出された。したがって、生物蓄積性に伴う紫外線吸収剤の広域的な汚染が示唆された。濃度特性の観点

から評価すると、採取地点間に濃度の差は小さくなく、また、付着藻類やヒラタカゲロウ、マジミが約100,000 ng/g lipid wtと最も高く、栄養段階的に高次に位置すると考えられる魚類は数百 ng/g lipid wtと低い傾向が明らかとなった。ただし、魚類中の体内濃度のみ比較した場合、生活排水路に生息していたメダカの体内濃度は、他の2地点に比べ15~400倍高い濃度であった。Nakataらは4種類のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤の有明海周辺に生息する水生生物中濃度を報告している。それによれば、調査生物の平均濃度は数 ng/g wet wtと報告されており、本報告値6.0~947 ng/g wet wtはそれよりかなり高いと評価できた。この原因としては、河川における紫外線吸収剤濃度が、海洋や浅海に比べ高濃度であることや、Nakataらと違い本研究課題では22種類の紫外線吸収剤を対象としているためと考えられた。

本調査結果をBSAF (Biota sediment accumulation factor:生物蓄積係数)で評価した。生物体内で検出率の高かったUV-326、UV-327及びUV-328で見た場合、玉淀におけるUV-326で0.91~126、UV-327/0.39~63、UV-328/0.02~2.0であった。これは日本の湖沼におけるフナにおけるco-PCBのBSAF/1.6~26²⁶⁾及びPCDD/DF/0.0018~1.7に比べると同程度かそれ以上であった。したがって、紫外線吸収剤の一部はco-PCBやPCDD/DFと同じレベルもしくはそれ以上の生物蓄積性を有することが推察された。

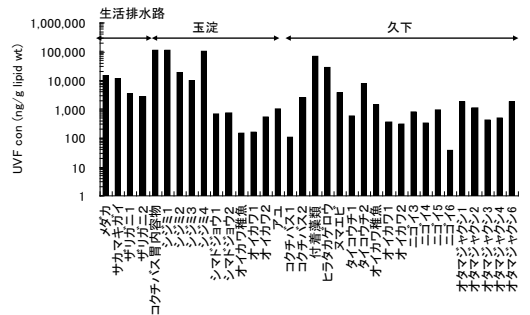


図4 採捕した水生生物中の紫外線吸収剤濃度

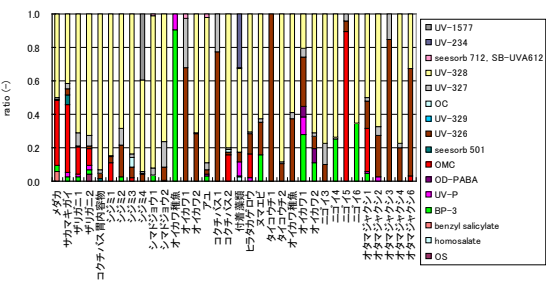


図4(2) 各水生生物中の紫外線吸収剤組成

(4)日焼け止め及び紫外線吸収剤の水圏生態系における生物濃縮性評価
検出率の高かった紫外線吸収剤(UV-326、

UV-327、UV-328)の生物濃縮性について評価を行った。図5に $\delta^{15}\text{N}$ を栄養段階の指標として、栄養段階の変化に伴う紫外線吸収剤の体内濃度変化を示す。図に示すように玉淀、久下の両地点において両パラメーターに負の関連性が見られた。この関連性はすべて統計学的に有意であった(棄却率 5%)。つまり、これらのことから水生生物体内で検出率の高かった紫外線吸収剤(UV-326、UV-327、UV-328)は生物濃縮性を有していないことが明らかとなった。食物網を介した生物濃縮性は、食物網濃縮係数(Food web magnification factors: FWMFs)で評価ができる。FWMFsは図4.10の両者間の傾きmを用いて次式で求められる。

$$\text{FWMFs} = 10^m$$

そこで玉淀及び久下それぞれについてのFWMFsを表2に示す。玉淀のUV-326を除けば、物質や採取地点に関係なくFWMFsはおおよそ0.5であることが明らかとなった。今回は食物網濃縮係数を評価できた地点が二地点と限られており、食物網の長さや構成する生物種の相違によるFWMFsの変動は評価できなかった。しかし、UV-326、UV-327、UV-328は生物濃縮性を有していないことは明らかになった。

以上のことから魚類等の代謝能が発達している、栄養段階が高次な水生生物においては、UV-326、UV-327、UV-328は代謝され、生物濃縮は生じていないことが明らかとなった。しかし、生物濃縮性がなくても、親物質が代謝されることで毒性が生じる化学物質(例えばダイオキシン類や多環芳香族炭化水素など)の事例もある。今後は、濃縮性以外のエンドポイントの紫外線吸収剤の毒性評価が必要と考えられる。特に、付着藻類や底生生物は体内濃度が高いことが本研究から明らかになっていることから、低次の栄養段階に位置する水生生物の毒性試験による毒性評価が必要と考えられる。

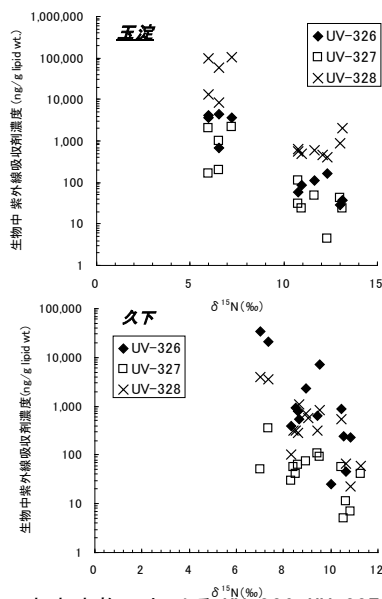


図5 水生生物におけるUV-326、UV-327、UV-328濃度と栄養段階との関係

表2 玉淀、久下における紫外線吸収剤の食物網濃縮係数(FWMFs)

	UV-326	UV-327	UV-328
玉淀	0.29	0.59	0.52
久下	0.52	0.61	0.42

5. まとめと提言

現在使用量が多いと推定される化粧品用及び高分子製品添加剤用紫外線吸収剤22種類を抽出し、水生生物中の22種類の紫外線吸収剤多成分同時分析手法を確立した。さらに生活雑排水が未処理で流されている元荒川水路、人為的汚染の影響が著しく小さい、A類型に指定されている荒川玉淀付近及び人為的汚染の影響が玉淀よりも大きい、B類型に指定されている荒川久下付近、計3地点を対象に、水中、底質中及び水生生物中紫外線吸収剤濃度を測定した。さらに、各地点における食物網構造を解析し、食物網を介した紫外線吸収剤の生物濃縮性について検討を行った。

その結果、採取地点に関係なく、水中、底質中及び水生生物すべての環境媒体から紫外線吸収剤が検出された。特に驚くべきことはA類型に指定されている水域に生息する水生生物からすべてからも紫外線吸収剤が検出されたことである。したがって、本研究課題結果から、環境中へ放出された紫外線吸収剤が水生生物に蓄積していることが明らかとなり、その汚染範囲は広範囲であることが推定された。検出率の高かった紫外線吸収剤はUV-326、UV-327、UV-328といったベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤であり、高分子製品添加剤として使用されている物質であった。しかし、OMCやBP-3といった化粧品由来の紫外線吸収剤も検出された。これらの物質の生物への分配は、生物蓄積性のあるPCDD/DFsやco-PCBと同レベルかそれ以上であることも明らかとなり、UV-326、UV-327、UV-328に関しては、底質中の濃度組成と生物体内中の濃度組成が一致していた。

一方、炭素・窒素安定同位体比を用いて食物網構造の解析を行い、食物網を介したUV-326、UV-327、UV-328の生物濃縮性を検討した結果、いずれの物質も生物濃縮性はなく、高次の栄養段階の水生生物ほど「希釈効果」が働いていた。これは体内における代謝が原因であると考えられた。

以上のことから、高分子製品添加剤用及び化粧品用紫外線吸収剤の一部(特にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、OMC、BP-3)は、使用后、非意図的に環境中へ排出され、水生生物に蓄積していることが明らかとなった。特に、付着藻類や底生生物等の栄養段階の低い水生生物には、高濃度で蓄積していることが明らかとなった。

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)

[学会発表] (計 6件)

- ① 亀田豊, 河川・湖沼に生息する水生生物中の紫外線吸収剤濃度と蓄積特性に関する研究, 日本水環境学会年会, 2010年3月15日, 福岡市
- ② 亀田豊, 化粧品及び高分子製品由来の紫外線吸収剤の水環境中の汚染状況, 環境化学討論会, 2009年6月10日, つくば市
- ③ Yutaka Kameda, OCCURRENCE OF ORGANIC UV FILTERS FOR POLYMER BASED PRODUCTS IN THE JAPANESE AQUATIC ENVIROMENT, SETAC Europe Annual meeting, 2009年6月1日, Sweden
- ④ 亀田豊, 高分子製品由来の紫外線吸収剤の水環境汚染の実態, 日本水環境学会年会, 2009年3月20日, 山口市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀田 豊 (埼玉県環境科学国際センター水環境担当・主任)

研究者番号: 60397081