新規環境汚染物質？
シリコーン化合物の環境汚染実態を探る

埼玉県環境科学国際センター　堀井勇一

【研究背景・目的】

「シリコーン化合物」とは、ケイ素と酸素の結合に、メチル基などが結合した化合物の総称で、耐熱・耐寒性、電気絶縁性、化学的安定性、撥水性といった優れた性質を併せもつことから、建設、電機・電子機器、医療機器、パーソナルケア製品など幅広い産業分野で使用されています。しかしながら、一部のシリコーン化合物については、難分解性及び生物蓄積性などの有害性が指摘されており、環境や生物への悪影響が懸念されています。これらを鑑み、欧米ではシリコーン化合物の環境リスク評価が優先的に実施されていますが、実際の環境調査の報告は国際的にも極めて限られていました。そこで、発表者らは、新規の環境汚染物質としてシリコーン化合物に注目し、東京湾流域における環境汚染実態把握を目的に、分析法の開発、排出原データの整備、水環境モニタリングなどの研究を実施しました。本研究では、生産使用量及び環境リスクの観点から重要な環状シロキサン（3～6 量体、それぞれ D3, D4, D5, D6 とする）と鎖状シロキサン（3～5 量体、それぞれ L3, L4, L5 とする）の 7 種（以後、シロキサン類とする）を選定し調査対象としました。

【分析法の開発】

シリコーン製品は、生活環境だけでなく、実験機材や分析機器にも広範囲に使用されていることから、分析における一番の難点として、分析中に器具や室内空気によって試料が汚染されてしまうことが挙げられます。そこで当研究室では、分析関連機材からシリコーンをできる限り排除し、また、分析機器についても、試料導入部をシリコーンフリー部品に交換するなど、徹底したブランク管理を行いました。水試料からのシロキサン類の抽出法には、対象成分の揮発性を利用したパージトラップ法の応用を検討しました。パージガスにより抽出されたシロキサン類は固相カラムで捕集され、これを有機溶媒溶出したものを GC/MS で測定しました。これにより、従来法と比較して約 10 倍の高感度化を達成しました。また、追加の検討により、このパージトラップ法を底質や魚類抽出液のクリーンアップ法として適用する条件を見出しました。

本研究では、これまで高感度での分析が困難とされてきた水試料について、新たに分析法を開発しました。当センターでは、ここで得られた基礎データを用いて、分析法の国際標準化に取り組んでいます。

【排出源データの整備】

シロキサン類は多様な日用品に含まれることから、水環境への排出源として下水処理施設が考えられます。そこで、東京湾流域に位置する下水処理施設（25 施設）について、シロキサン類の排出実態を調査しました。得られた濃度データを基にして、流域におけるシロキサン類の排出量を算出したところ、合計 2300 kg/年と見積もられました。

さらに、埼玉県内 9 箇所の流域下水処理

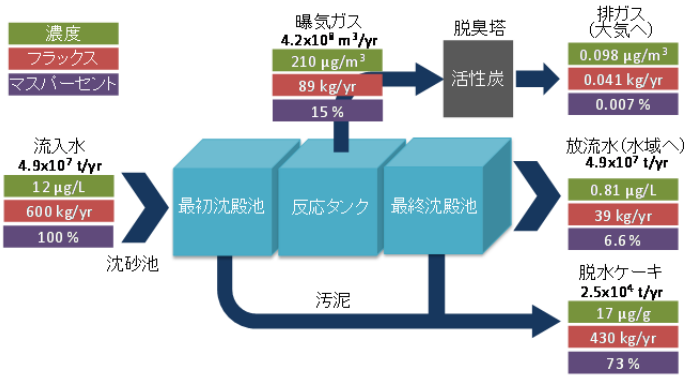

図 1　下水処理施設におけるシロキサン類のマスバランス

施設において、シロキサン類の収支、即ち、下水流入水、工程水、放流水に加え、反応槽の曝気ガスや下水汚泥などの様々な下水関連試料を分析することで、下水処理施設へのシロキサン類流入量、各下水処理プロセスにおけるシロキサン類の除去率などを把握することを試みました。各試料の測定結果とマスバランスを図 1 に示しました。下水流入水と放流水の濃度比較から、下水処理により約 93%のシロキサン類が除去されることがわかりました。その大部分は活性汚泥への吸着や曝気ガスでの揮発により除去されます。

【環境汚染実態の把握】

開発した分析法を用いて、国内初となるシロキサン類の水環境モニタリング（水質・底質・魚類）を実施しました。各濃度は、シロキサン類 7 化合物の合計で示しています。

まず、水質について、東京湾流域におけるシロキサン類の濃度分布を図 2 に示しました。河川水中の濃度は平均 212 ng/L で、埼玉県南部の都市域を流れる芝川や荒川下流域で高値を示し、荒川上流やその支川では低値となりました。このように、河川水中シロキサン類の濃度分布は、概して流域人口の増加に従って高くなる傾向がみられ、また、河川水の汚濁指標の一つである全有機炭素濃度と正の相関をもつことがわかってきました。

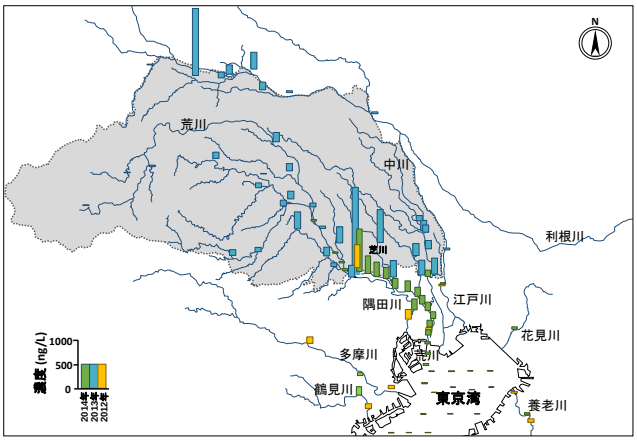

図 2 東京湾流域におけるシロキサン類の濃度分布（7 化合物の合計）

河川底質から得られたシロキサン類の濃度範囲は乾燥重量あたり3.8～3,480 ng/gと、上中流域で数～数十 ng/g と低く、河口域に高濃度で堆積している傾向が見られました。中でも荒川や隅田川の河口域では、底質中のシロキサン類濃度が μg/g オーダーと、特に高濃度で蓄積している実態が明らかになりました。また、東京湾底質コアを表層から 2 cm 毎に測定することで、過去 80 年に渡るシロキサン類濃度の変遷を復元しました。

東京湾及びその流域より収集した魚類中のシロキサン類濃度は、流域別の平均が脂質重量あたり 8～97 μg/g と広範囲であるものの、アナゴやスズキといった湾内の高次生物への高蓄積は確認されませんでした。しかしながら、下水処理施設付近の一部魚類（フナ）には、100 μg/g 以上と高濃度で存在している実態が判明しました。

【環境リスク評価】

環状シロキサンの初期環境リスク評価として、水中及び底質中の D4、D5、D6 の実濃度と予測無影響濃度の比によりハザード比（HQ：無次元、1 以上でリスクが懸念される）を算出しました。河川水の HQ の平均値は、いずれの環状シロキサンについても 0.1 未満となりましたが、一部河川水について D4 及び D5 の HQ が 1 に近い値を示しました。一方、底質については、D5 の HQ が高値を示し、河川底質及び東京湾底質における平均値は、それぞれ 0.24 及び 1.6 となりました。東京湾底質については、その 57%の試料が 1 以上を示し、特に湾奥部（荒川河口域）で高くなる傾向が見られました。

これらの結果から、河口域の底質に高濃度でシロキサン類が蓄積すること、底生生物への影響が懸念されるレベルであることが明らかになりました。今後、VMS に関する追加の情報収集や河口域における継続的な環境モニタリングが必要であり、特に底質を介した生物への影響調査が重要と考えられます。