

課題名 5RFb-1202 低分子ポリジメチルシロキサンの高精度分析法開発と環境汚染実態の解明

課題代表者名 堀井 勇一（埼玉県環境科学国際センター 化学物質担当）

研究実施期間 平成24～26年度

累計予算額 29,605千円（うち26年度10,361千円）
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード メチルシロキサン、シリコーン、分析法開発、東京湾流域、下水処理施設、排出量推計、環境リスク

研究体制

埼玉県環境科学国際センター

研究協力機関

公益財団法人埼玉県下水道公社
国立研究開発法人産業技術総合研究所
香港市立大学
シリコーン工業会
ゲステル株式会社

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

ポリジメチルシロキサン(いわゆるシリコーン)は、耐熱・耐寒性、電気絶縁性、化学的安定性、撥水性をもつ化合物で、多くの産業分野で広く使用されている。中でも揮発性メチルシロキサン(VMS)は、シリコーンポリマーの中間原料やパーソナルケア製品の溶剤に使用される等、シリコーン産業の主軸を担う化学物質である。しかしながら最近の調査・研究により、一部のVMSについて、環境残留性、生物蓄積性、毒性(エストロゲン様活性、結合組織障害)が指摘されており、環境や生態系への悪影響が懸念されている。欧米では、数年前よりVMSの詳細リスク評価が進んでおり、学会等でも関連する研究が増加傾向にある。また環境先進国のカナダではVMSの排出量削減目標が掲げられる等、VMSに対する法整備や環境調査が進められている。国内シリコーンメーカーの国内向け出荷量は年間12万トンで、これらが日本経済にもたらす直接的波及効果は膨大で、付加価値にして2兆4500億円と推計されている。現在、VMSに係る国内法規制は整備されておらず、また環境汚染物質としての認識も低いことから、国内汚染レベルに関する知見は皆無に等しい。このような背景から、国内においてもVMS環境汚染実態、環境動態、環境リスク評価等に関する環境情報の整備が急務といえる。本研究ではこれら課題を解決するため、まず水環境試料についてVMSの高精度分析法を開発する。次に、確立した分析法を用いて排出源である下水処理施設や東京湾及びその流域を対象に環境調査を実施することで、国内初となる水環境中VMS濃度データを構築し、総合的な環境影響評価に貢献する。

2. 研究開発目的

水環境中のVMS濃度に関する知見は国際的に見ても乏しく、環境汚染実態・環境動態を理解するための基礎的情報の整備が必要とされている。そこで本研究では、国内環境データ取得のための分析法開発を行い、これを用いて発生源情報の整備や水環境モニタリングの包括的な研究に取り組んだ。

まず、分析法開発においては、水環境中の汚染実態を理解するために、水質、底質、生物を含む各媒体について検討した。特に水試料分析については、カナダではすでに工場排水について排出目標値が制定されていることから、国際的にも公定法の整備が急務といえる。本研究では、水中VMS分析法の公定法提案を目指した高精度かつ汎用性の高い分析法、「パージトラップ(PT)ー溶媒溶出ーGC/MS法」の開発を試みた。

VMSは多様なパーソナルケア製品に使用される高生産量化学物質である。そこで排出源情報の整備として、下水処理施設の詳細調査を実施した。具体的には、下水処理施設から公共用水域へのVMS排出傾向調査、処理方式の異なる施設におけるVMSマスバランス調査等である。これにより、VMSの除去率や大気及び公共用水域への排出割合・排出量を推算した。また、代表施設において、VMSの流入量及び排出量の日内及び週内

変動の詳細調査を行い、生活サイクルとVMS流入・排出量の関係について考察した。さらに、下水放流水及び周辺河川水について年間調査を行うことで、水環境におけるVMS濃度の季節変動を把握した。

下水処理施設等から公共用水域へ排出されたVMSは、河川を介して海域へ流入し、最終的には底質や魚類へ蓄積しているものと予測される。そこで、環境中に排出されたVMSの環境動態及び蓄積状況を解明するため、東京湾及びその流域を対象に国内初となる水環境モニタリングを実施した。同水域において水質、底質、魚類を併せて採取・分析することで、VMSの濃度分布や環境残留特性を把握し、さらには流域から東京湾へのVMS負荷量等を推定した。また、東京湾の底質コアを採取・分析することで、湾内における過去80年のVMS汚染史を復元し、これとシリコン製品の使用量推移との比較や、VMS堆積速度(フラックス)の推定を行った。最後に、VMSのリスク評価として、VMSの実濃度データを用いる魚類に対する生物蓄積性評価やVMSの毒性情報との比較による生態リスク評価を行った。

3. 研究開発の方法

1) シロキサンの高精度分析法開発

欧米では、環状VMSの4~6量体について優先してリスク評価が取り組まれている。そこで本研究の対象物質には、これらVMS及び類似物質を含む3~6量体の環状シロキサンと3~5量体の鎖状VMSの合計7化合物を選定した。

VMSは実験室内の機材や分析機器など広範囲に使用される。そこで、VMS分析におけるブランク低減のため、分析に使用する機材やGC/MSの部品についてヘキサソル抽出試験を実施した。特に試料が直接接触する試料ビンのキャップ(シーリング)やGC/MS試料導入部のセプトム類、バイアルシールについては、試料汚染の原因となるため詳細に調査した。

水試料の分析において、VMSは非常に揮発性が高いため、通常の水抽出に用いられる吸引・加圧通水による固相抽出法では、試料処理中に対象物質を損失してしまう。そこでVMSの高揮発性を利用し、水試料中に存在する対象物質をガスパーズにより追い出し固相吸着剤に捕集する方法、いわゆるパーズトラップ抽出法を検討した。既報においてパーズトラップ抽出法はすでに報告されているものの、特殊なガラス器具の使用や加熱脱着法を用いるなど、汎用的な方法ではなかったため、本研究において、より簡便で汎用的な方法を検討した。

また、既報による底質や生物の固体試料の試料前処理法は、ヘキサソル等の有機溶剤を用いて振とう抽出し、これを濃縮しクリーンアップ無しでGC/MSへ導入する極めて装置負荷の高い方法であった。そこで本研究では、固体試料のクリーンアップ法として、水試料の前処理で用いたPT法を応用することを試みた。抽出には従来法と同じく有機溶媒を用いる振とう抽出を採用した。

2) シロキサン発生源データの整備及び環境中への排出状況把握

VMSの主な排出源である下水処理施設について、VMSの排出傾向調査、生活サイクルと関連した日内・週内変動調査、施設内のマスバランス調査、及び下水処理施設周辺環境における季節変動調査を実施した。

排出傾向調査の下水処理施設には、大規模施設として主に埼玉県内の流域及び単独下水処理施設(18箇所)と、小規模施設として農業集落排水処理施設(7箇所、接続人口1,000人未満)が含まれる。

日内・週内変動調査については、標準規模の流域下水処理施設において、流入水及び放流水の連続サンプリングを行った。まず日内変動調査は、2014年1月28日午前10時~1月29日午前8時で実施し、オートサンプラーを用いて2時間毎に採水した。次に週内変動調査は、2014年2月25日(火)午前10時から3月4日(火)午前8時の期間で実施し、日内変動調査と同様のサンプリング方法により採水し、1日間のコンポジットサンプルを連続する7日間で準備した。季節変動調査については、2012年12月から2013年12月の期間で放流水及び放流口の上下流を含む周辺河川水について毎月の継続モニタリングを実施した。

マスバランス調査は、標準活性汚泥法(7箇所)及びオキシデーションディッチ法(2箇所)を用いる下水処理施設の9箇所にて実施した。採取試料には、流入水、最初沈殿池出口水、反応槽混合水、最終沈殿池出口水、放流水、反応槽エアレーションガス、脱水ケーキを含む。エアレーションガスの採取は、脱臭設備を有する場合その前後で行い、含有VMSの除去率を算出した。

3) シロキサンの河川・沿岸域における環境動態及び環境残留特性の解析

東京湾及びその流域におけるVMS濃度分布把握のため、平成24年度より継続的に調査を実施した。主な調査は、東京湾主要流入河川調査(平成24年度及び26年度)、埼玉県内における主要河川調査(平成25年度)、元荒川における年間季節変動調査(平成25年度)、荒川下流域詳細調査(平成26年度)、東京湾調査(平成26年度)である。これら調査結果をまとめることで、東京湾流域におけるVMS環境汚染実態の把握を試みた。以下、各調査について述べる。

東京湾主要流入河川調査：東京湾へのVMS負荷量を推定するため、主要流入河川である多摩川、鶴見川、隅田川、荒川、中川、江戸川、花見川、養老川の計8河川において、平成26年度の夏季(7月16-17日)及び冬季(1月7-8日)の調査を実施した。各河川の調査地点の選定にあたっては、海水の影響を極力受けない下流域、かつ流量観測地点の近傍であることに留意した。

荒川下流域詳細調査：平成25年度に実施した下水処理施設調査の結果から、荒川へのVMS排出量が高いことが判明した。そこで、荒川の秋ヶ瀬取水堰から河口海域にかけて詳細調査を実施し、下水流入による河川水中濃度の変化や下流域での底質へのVMS蓄積状況を観測した。荒川本川の治水橋付近(堰上流)及び秋ヶ瀬取水堰下流の秋ヶ瀬公園地先から荒川河口海域の計19地点において、表層水、底層水(水底から+1 m)及び底質試料を採取した。水質調査は、治水橋及び下水放流口付近の表層水を除き、下げ潮時に実施した。

東京湾調査：調査は平成26年12月10日に実施し、東京湾内湾(富津-観音崎を結ぶ線の内側)海域の20地点において、表層水及び底質試料を採取した。調査地点は、内湾を5 kmに区画することで全域に配置した。

東京湾底質コア試料：東京湾底質コア試料(長さ86 cm)を、平成25年7月に北緯35° 35' 00"、東経139° 55' 00"の位置より採取した。各2 cmにスライスしたコア試料を個別に分析することで、東京湾におけるVMS汚染史を復元した。

魚類試料：VMSの生物蓄積性評価のため、平成24~25年度にかけて継続的に魚類試料の収集を行った。分析試料は、東京湾流域河川から採取したニゴイ、フナ類、オイカワ、オオクチバス、アメリカナズ等の19種の47検体、東京湾から収集したアナゴ、カレイ、スズキ、シロギス等16種の23検体である。また、比較のため、芦ノ湖及び富山湾の魚類を収集・分析した。分析の試料前処理として、魚類試料を採取地点及び魚種毎に分別し、ガラス製ミキサーを使用して全量をミンチ状にした。

4. 結果及び考察

1) シロキサンの高精度分析法開発に関する研究

VMS分析に使用する実験器具類、分析機器部品についてVMSブランクレベルを確認した。PT抽出器具に用いるチューブ類については、バイトンやPFAなどフッ素系チューブのVMSブランクは検出下限未満であった。バイアルシールについては、フッ素ゴム、ブチルゴム、PTFE/シリコンを試し、フッ素ゴム製品のブランクレベルは、すべての対象物質について検出下限未満であり使用に支障無いことが示された。一方で、一般的なGC/MS分析で多用されるPTFE/シリコン製バイアルシールからは約300 ppmと最高濃度の環状VMSが検出された。GCインレットセプタムについては、フッ素ゴム製であるmicrosealからは対象物質は検出されなかったものの、低ブリードセプタムからは、D3が比較的高濃度で検出された。これら機材ブランク試験の結果をもとに、できる限りブランクレベルの低い機材を選定した。

a 水中VMSの分析法

PT抽出器具は、ガス洗浄ビン(フィルター規格G-3)、吸引ポンプ、超音波洗浄装置、ガスフローメーター等の一般的な実験器具から構成される(図1)。抽出手順は、まず水試料(600 mL)を1 Lのガス洗浄ビンに移し、100 ngの内標準物質(アセトン溶液)を水中添加した。試料平衡化のため約10分間静置した後、ガス洗浄ビンと捕集用の固相カートリッジ(Sep-Pak Plus PS-2, Waters)をPT抽出器具にセットし、吸引によるパージを開始した。設定時間のパージ終了後、固相カートリッジをPTラインから取り外し、これを高純度窒素ガスパージにより乾燥した後、対象物質を1.5 mLのジクロロメタンで溶媒溶出した。これにシリンジスパイクとして100 ngの重水素化ナフタレンを加えGC/MS分析に供した。

このPT抽出について、パージ温度、超音波アシストの有無など、抽出条件の違いによる目的物質の抽出効率の最適化を行った。実環境水中に含まれるVMS抽出効率の評価として、試料パージ時間の違いに対するVMS濃度の変化を観察し、対象物質の抽出量が最高濃度に達するまでに必要なパージ流量を検討した。確立した抽出条件は、パージ流速1 L/min(120min)、パージ温度50°C、超音波アシスト有りである。確立した分析条件から得られた方法の検出下限値はsub-pptからpptレベルと、従来のPT-加熱脱着-GC/MS法と比較して約1桁の高感度化を達成した。

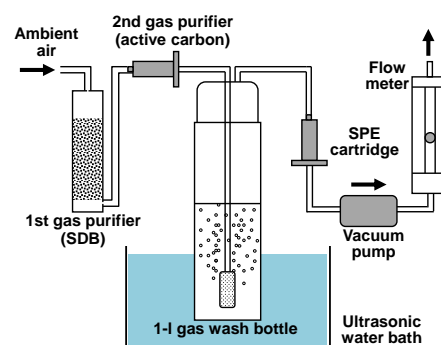


図1 パージトラップ抽出装置の模式図

b 固体試料中VMSの分析法

底質・生物の固体試料クリーンアップ法として、PT法の適用を検討した。河川底質及びニジマスの抽出液をそれぞれ準備し、これらを用いてPTクリーンアップのパージ流量、添加溶媒の種類(アセトン又はヘキサン)、塩析効果の各条件を最適化した。その結果、試料の振とう抽出にヘキサンを用い、10%の塩化ナトリウムを加えた場合に目的物質の回収率が飛躍的に向上することを見出した。この条件において十分な回収が得られるパージ時間を、底質及び魚類試料の実試料を用いる試験から、それぞれ60min及び120minと決定した。

c 分析法の精度管理

VMS分析においては、操作ブランクの低減・管理が最も重要とされる。本法による操作ブランク試験からは、方法の定量下限値と同レベル(数ng/L)で環状VMSが検出されたが、これらブランク値のばらつきは小さく、ブランク管理ができているものと判断された。実際の試料水分析においては、毎回操作ブランクを確認し、得られたブランク値を差し引いて濃度を求めた。河川水の3重測定(n=9)から得られた変動係数は0.6~39%であり、低濃度のD3及びD4について30%付近のばらつきが確認された。しかしながら、環境中VMS濃度の大部分を占めるD5については、すべての試料について変動係数が10%未満と良好であった。

2)シロキサン発生源データの整備及び環境中への排出状況把握

a VMSの排出傾向

下水処理施設(25箇所)の放流水中 Σ VMS濃度分布は、大中規模施設(18箇所)について190~1400 ng/Lの範囲で、その平均値は610 ng/Lであった。小規模施設(7箇所)については99~2600 ng/Lの濃度範囲で、その平均値は720 ng/Lであった。両施設のVMS濃度の平均値は同程度であったが、小規模施設から広い濃度範囲でVMSが検出された。その理由として、小規模施設についてはバッチ毎に下水処理を行っている施設が多いため、施設やサンプリングの時間帯により下水の水質が大きく変化することが考えられた。いずれの規模の施設においても、放流水中VMSの検出率は、D3、D4、D5、D6についてほぼ100%、L3、L4については半数以上が不検出であった。L5については低濃度ながら約8割の施設から検出された。いずれの施設においてもD5の濃度割合が8割と高く、鎖状シロキサンは検出下限付近であることがわかった。

下水処理施設を介したVMS排出量を、下水放流水中VMS濃度と下水処理量の積により算出した。下水処理施設からの公共用水域への Σ VMS排出量は、大中規模施設において0.48~270 kg/year、小規模施設において0.0077~0.2 kg/yearの範囲であり、当然のことながら下水処理量の多い施設のVMS排出量が高いことが確認された。大中規模施設の平均VMS排出量は年間42 kgであり、化合物別では、D5: 37 kg、D6: 2.2 kg、D4: 1.5 kgの順であった。全施設の合計から算出した人口一人当たりのVMS排出量は、年間120 mgと見積もられた。

カナダでは他国に先んじてD4排出量削減の取り組みがなされている。カナダにおける工場排水中のD4排出目標値は、濃度ベースで17.3 μ g/L、総量ベースで3 kg/yearである。ここでは参考のため、得られた下水放流水中VMS濃度及び排出量とこれら目標値を比較した。その結果、濃度ベースでは最高濃度(197 ng/L)が目標値よりも2桁低い濃度である一方で、排出量ベースでは1施設について目標値を上回る値(8.9 kg/y)であった。また、大中規模施設のうち10施設について、D4排出量目標値の3分の1を超える1 kg/year以上であった。下水処理施設からのD4排出量は下水処理量に強く依存するため、下水処理量の多い施設では総量ベースの目標値を上回る可能性が指摘された。

b 日内・週内・季節変動調査

埼玉県内で標準規模の施設において、日内及び週内の詳細調査を行った。まず、日内変動調査について、流入水中VMS濃度と水処理量の積から算出した Σ VMS流入量(2時間毎)は、サンプリングを開始した1月28日10時から20時までは89~107 gの低い値で推移し、夜間22時から徐々に増加した。1月29日2時に最大値206 gを示し、1月29日8時にかけて緩やかに減少した。夜間におけるVMS流入量の増加が確認され、これは入浴等による下水量及びパーソナルケア製品の流入量増加が原因と示唆された。

同日の Σ VMS排出量(2時間毎)は4.8~9.5 gの範囲で、その分布は朝から正午にかけて値が低く、午後から翌朝にかけて高い傾向がみられた。場内での下水滞留(処理)時間はおおよそ11~12時間であることから、その時間差を考慮して流入量推移と比較したところ、2時に示した最大流入量に対応するように、12時間後の14時のVMS排出量が増加する傾向がみられた。しかしながらその傾向は流入水のように明確ではなく、その理由として下水が処理場内で滞留中に常に混和されていること、また場内返流水の影響を受けていることが考えられた。

週内変動調査において、連続した7日間のVMS流入量及び排出量を観測した結果、1日間の Σ VMS流入量は1.4~1.8 kgの範囲であり、木~金曜日(2月27日~28日)にかけて最大値が観測された。このように平日(月~金曜日)や週休日(土・日曜日)の間でVMS流入量の差は小さく、週内変動はほとんどないことが確認された。

季節変動調査について、放流口の上下流の河川水中 Σ VMS濃度は、上流で37~280 ng/L、下流で120~

590 ng/Lの範囲で推移し、それらVMS濃度と気温(水温)又は河川水量の間に有意な相関が認められた。一方で、放流水中のVMS濃度については、気温等に対応した変動は見られないが、SS濃度との正の相関が確認された。このことから、放流水中の濃度分布は季節変動よりも水処理状況に依存することが示唆された。

c マスバランス調査

埼玉県の流域下水処理施設(9箇所)においてVMSのマスバランス調査を行い、下水処理過程におけるVMSの除去効率や公共用水域及び大気への排出割合を推算した。各施設から採取した流入水、最初沈殿池出口水、反応タンク混合水、最終沈殿池出口水、放流水の Σ VMS平均濃度及び濃度範囲は、それぞれ11 $\mu\text{g/L}$ (5.3~16 $\mu\text{g/L}$)、11 $\mu\text{g/L}$ (6.8~17 $\mu\text{g/L}$)、51 $\mu\text{g/L}$ (19~120 $\mu\text{g/L}$)、0.47 $\mu\text{g/L}$ (0.20~1.4 $\mu\text{g/L}$)、及び0.43 $\mu\text{g/L}$ (0.19~1.2 $\mu\text{g/L}$)であった。反応タンクからのエアレーションガス及びその脱臭ガス中の Σ VMS濃度は、それぞれ150~630 $\mu\text{g/m}^3$ 及び0.098~0.4 $\mu\text{g/m}^3$ の範囲であり、ガスの活性炭処理により含まれるVMSがほぼ100%除去されることが示された。脱水ケーキ中の Σ VMS濃度は12~18 $\mu\text{g/g}$ wetと、いずれの施設においても高濃度であった。また、流入水と放流水の濃度差から算出したVMS除去率は平均で95%と、大部分のVMSが除去されている状況が確認された。

各下水処理試料の分析結果と水処理量等のマスデータを基に、下水処理施設におけるVMSマスバランスを推算した。図2に例として標準活性汚泥法の下水処理施設について、各試料中の Σ VMS濃度、フラックス、mass%を示した。なお、流入水及び放流水のデータには、日内変動調査から得られた日平均値を用いた。VMS流入量を100%として算出した各媒体へのVMS移行率(mass%)は、エアレーションガス15%、脱水ケーキ73%、放流水6.6%であった。また、脱臭設備を介した大気への排出割合は全体の0.014%と極めて低く見積もられた。なお、本施設における全体の収支は94%と、良好な結果であった。下水処理においてVMSの約7割は活性汚泥への吸着により除去されることから、その後の汚泥焼却に伴うVMSの動態を、同施設における汚泥焼却ガス及び飛灰の分析により調査した。その結果、汚泥に含まれるVMSのほぼ全てが熱分解していることが確認された。

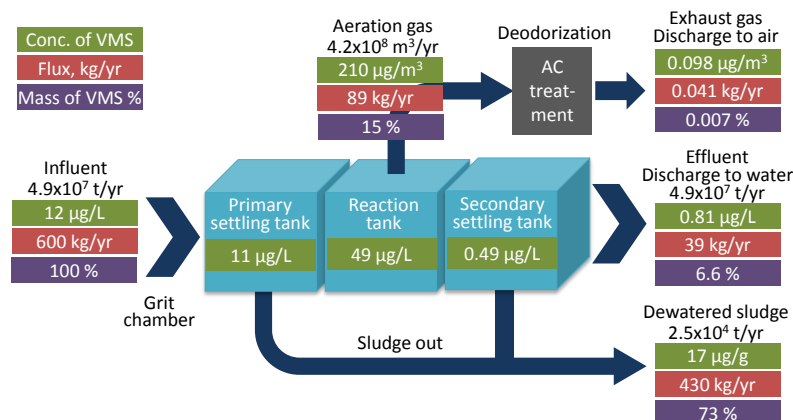


図2 標準活性汚泥法を用いる下水処理施設でのVMSマスバランス(日平均値を用いた場合)

3) シロキサンの河川・沿岸域における環境動態及び環境残留特性の解析

a 水中VMS濃度分布

平成24年度より継続的に水質モニタリングを実施し、河川水について計84地点、東京湾海水について計23地点のVMS濃度を分析した。本研究3年間の調査から得られた水中 Σ VMSの濃度分布を図3(a)に示した。河川水について得られた Σ VMS濃度は、平均212 ng/Lで、その濃度範囲は4.9~1,700 ng/Lであった。調査別にみると、平成24年度(2012)に実施した東京湾主要流入河川調査の Σ VMS濃度(黄色表示)は、平均で130 ng/L、その

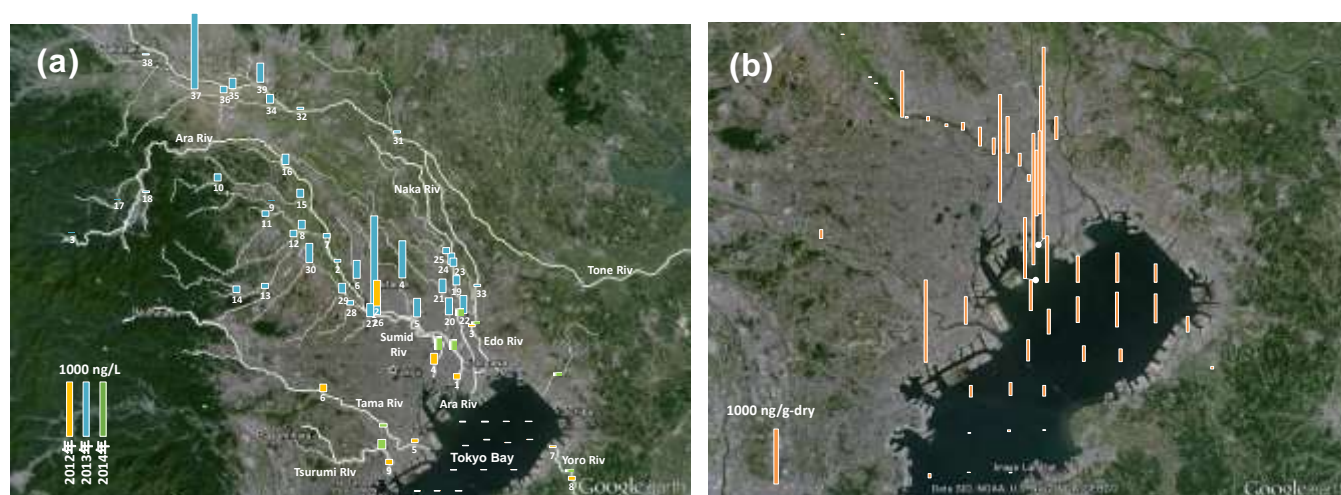


図3 東京湾流域における水中VMSの濃度分布(ng/L、a)と底質中濃度分布(ng/g-dry、b)

濃度範囲は32～470 ng/Lであった。同一河川では河口域よりもその上流で高い傾向が見られ、その原因として、下水放流口等の排出源からの距離や河口域における海水による希釈が考えられた。

平成25年度(2013)に実施した荒川水系及び隅田川水系の上中流部にあたる埼玉県内主要河川の濃度(水色で表示)は、平均240 ng/Lで、県南部の都市域を流れる芝川や荒川(笹目橋)で比較的高く、県北西部の荒川上流やその支川では低い濃度となった。最高濃度が検出された荒川笹目橋は、下水放流口の下流に位置し、また、利根川支流で濃度の高い元小山川流域は下水道整備率が約50%と低い地域である。これらの分布から河川水中のVMS濃度は、下水や生活雑排水の流入の影響を強く受けていると示唆された。

分析法の高感度化により、国際的にもデータの限られる海域におけるVMS濃度の分析に成功した。東京湾20地点におけるD4、D5、D6及び Σ VMSの平均濃度は、それぞれ0.5、3.3、1.5、及び7.2 ng/Lであり、河川水と同様にD5が高い割合を占めた。湾内のVMS濃度分布は、総じて湾奥西部で高く、湾口部に向かって減衰する傾向が見られた。この分布から、隅田川、荒川、中川等の湾奥部に河口をもつ河川からのVMS流入の影響が強いと示唆された。

b 底質中VMS濃度分布

平成24年度の東京湾流入主要河川調査、平成25年度の下水処理施設周辺調査、平成26年度の荒川調査及び東京湾調査等から得られた底質中 Σ VMS濃度を図3(b)に示した。河川底質(n=31)から得られたVMS濃度は平均615 ng/g-dryで、その濃度範囲は3.8～3,480 ng/g-dryと流域により大きな濃度差が確認された。その濃度分布は、同一河川において、上中流域で数～数十ng/g-dryと低く、河口域で高濃度に堆積しており、粒子沈着に応じた傾向が見られた。中でも荒川や隅田川の河口域では、底質中のVMS濃度がppm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った。

東京湾内の底質中 Σ VMS濃度(n=23)は、平均で436 ng/g-dry、その濃度範囲は6.5～2,390 ng/g-dryであった。湾奥の河口域で高く、湾奥部から湾口部に向かって濃度の減衰が確認された。その分布は表層水の傾向とほぼ同様であるものの、底質中D4については湾奥東部で高い地点が確認され、パーソナルケア製品だけでなく排出源として工業的利用も広く考慮する必要性が示された。

c VMS汚染史の復元

東京湾底質コアの層別分析からVMSの鉛直分布を明らかにした(図4)。底質中のVMSはD4、D5、D6ともに1980年代前半にあたる深さ30 cm以浅から検出された。それぞれ上方に向かって濃度が増加し、D5及びD6については2000年代前半にあたる表層付近で、横ばい又は微増の傾向が見られた。一方で、D4については14～16 cmの層(1997～1999年)をピークに表層での減少傾向が見られた。国内シリコン工業会からの情報提供によると、シャンプーや化粧品等のパーソナルケア製品へのVMS利用開始は1985年頃に遡る。以後、これらの用途への使用量は増加傾向にあり、この Σ VMS鉛直分布と良く一致した。D4については、以前よりその有害性が指摘されており、パーソナルケア製品への用途については、1995年頃から工業界が自主的にD5へ転換してきた経緯がある。この時期よりパーソナルケア製品への使用がD4からD5へと順次転換されており、これはD4の鉛直濃度分布が増加から減少へ転じた1990年代後半の時期と一致した。VMSの鉛直濃度(ng/g-dry)、堆積速度(1 cm/y)及び乾燥かさ密度(g-dry/cm³)の情報から算出したVMSフラックスは、過去10年間の平均でD4: 2.4 ng/cm²/y、D5: 90 ng/cm²/y、D6: 16 ng/cm²/y、及び Σ VMS: 110 ng/cm²/yであった。

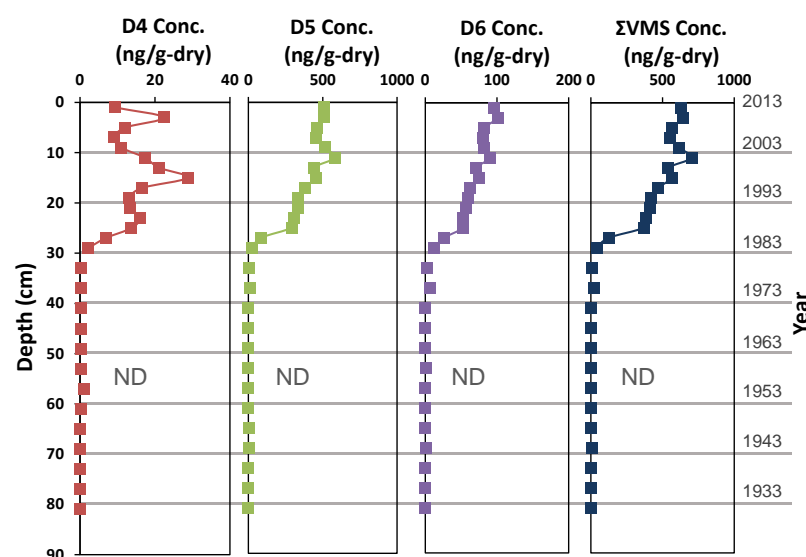


図4 東京湾底質コア中のVMS鉛直濃度分布 (ng/g-dry)とその推定堆積年代

d 環境負荷量推定

平成23年度版下水道統計を参考に東京湾流域に立地する下水処理施設についてその位置、処理人口、下水処理量の情報を水系別に整理し、下水処理施設の放流水分析から得られた全18施設のVMS濃度の実測値

と、その幾何平均値から、下水処理施設を介したVMS排出量を水系別に推計した。その結果、水系別の Σ VMS排出量は、隅田川水系で446 kg/y、荒川水系で373 kg/y、多摩川水系で232 kg/yと見積もられた。また、湾岸施設からの直接排出量は938 kg/yと全体の4割程度となった。

次に、東京湾への負荷量を実際に東京湾に流入する主要河川の水質モニタリングから推定した。主要流入河川である多摩川、鶴見川、隅田川、荒川、中川、江戸川、花見川、養老川の計8河川について、夏季及び冬季の調査を実施した。次に、これら河川の調査地点における流量を、国土交通省及び都県の流量観測データ、下水流量、取水量(都県)を用いて推定し、得られた河川水中VMS濃度、下水起源のVMS負荷量、河川流量から東京湾へのVMS流入量を概算した。その結果、河川からの流入では荒川で最も高く総量で年間591 kgとなり、また、中川(485 kg)や隅田川(425 kg)で高くなった。これら河川からのVMS流入量は、湾岸下水処理施設からの直接流入量の1.5倍程度となった。

e 生物蓄積性評価

魚類中の濃度分布：東京湾及びその流域より収集した魚類中の Σ VMS濃度は、脂質重量ベースで0.11~97 $\mu\text{g/g-lipid}$ であり、すべての地域の平均値がppmオーダーであった。化合物別には、水質と同様にD5が全体の80~90%程度と優位であった。これに次いでD4が10%程度、D6が数%を占め、大部分の魚類試料についてD3や鎖状VMSは不検出であった。

魚種別には、下水放流口付近の元荒川において、総じてゲンゴロウブナの濃度がニゴイ又はコイより高く、その濃度は半数以上について100 ppmを超える濃度であった。多摩川、荒川等の河川については、ボラ、カマツカ、アユ等のベントスや川底の苔類を食む食性の魚類について濃度が高い傾向が見られたが、河川によっては必ずしもこの傾向は当てはまらない。このことからその蓄積濃度は、魚種だけでなく生息域に大きく依存するものと示唆された。東京湾魚類等については、ヒイラギ、シャコ、マコガレイで高く、総じて浮魚よりも底生魚で高濃度である傾向が確認された。東京湾試料には、湾内で高次生物にあたるスズキやアナゴが含まれるが、これらの濃度分布は0.5~1.9 ng/g-lipid であり、最も濃度の高いヒイラギと比較して10分の1程度であった。このように本調査では、魚類試料中でppmオーダーの高濃度のVMSが検出されたものの、栄養段階に応じた高次生物へのVMSの蓄積傾向は確認されなかった。

生物蓄積性評価：水質、底質、魚類の分析結果を用いて生物蓄積係数(BAF)、生物相-底質蓄積係数(BSAF)、及び生物-底質間のフガシテリシオ($F_{\text{biota/sed}}$)を算出し、環状VMSの生物蓄積性評価を試みた。

まず、河川魚類に対するBAFの平均値は、D4及びD5についてそれぞれ8,480及び4,810で、最大値は共に10,000以上となった。D6については、最大値でも5,000未満と低かった。次に、下水放流口付近のBAFについては、D4及びD5の平均がそれぞれ23,600及び11,100、最大値がそれぞれ67,800及び29,600と5桁を示した。東京湾については、海水中のVMS濃度が低濃度であることからBAFが高くなり、D4及びD5の最大値は、それぞれ129,000及び250,000と6桁を示した。平均値について河川のD4、下水放流口付近及び東京湾のD4及びD5が5,000以上となり生物蓄積性を示す結果となった。特に東京湾で高蓄積性を示した魚類には、ボラ及びカレイの底生魚が含まれる。D6については、いずれの調査地域においても5,000未満となった。

次に、河川及び東京湾調査から得られたBSAFの平均値は、D4、D5、D6について共に1未満となり、特にD6について0.1未満と生物希釈の傾向を示した。しかしながら、D4について荒川の子チブやボラ、D5について養老川のタモロコが1以上を示し、また、東京湾のマコガレイやシャコについてはD4及びD5が1以上となった。D4又はD5のBSAFが1以上を示す試料数は、それぞれ4検体であり、これら一部魚類について生物蓄積が疑われる結果となった。

多くの疎水性化学物質については、KowとKocはほぼ同等の値を示し、両者に相関関係が成り立つことが知られている。しかしながら、環状VMSは高いKowをもつものに対し、Kocが1%未満と非常に小さいことから、この関係が成り立たない。このことから環状VMSについては、BSAFを用いる生物蓄積性の評価は不適切との指摘がある。そこで新たな指標としてフガシテリシオモデルを適用した。BSAFと物理化学パラメータを用いて算出した $F_{\text{biota/sed}}$ は、D4、D5、D6のすべての環状VMSについて、平均値及び最大値が共に1を大きく下回る値、つまり生物希釈を示す結果となった。このように、BSAFから生物蓄積性が示された魚種についても、フガシテリシオを指標とした場合には、いずれの環状VMSについても生物希釈を示す結果となった。今後、これらの結果の妥当性を検証するためには、異なる河川や海域の環境モニタリング調査による環境データの充実やモデル計算値との比較などが必要である。

f 環境リスク評価

環状VMSのD4、D5、D6については、魚類、甲殻類等の水生生物を用いた暴露試験が行われており、カナダ環境省及び英国環境局はこれら毒性情報(無影響濃度:NOEC)を基に予測無影響濃度(PNEC)を算出している。

ここでは、環状VMS(D4、D5、D6)の環境リスク評価として、下水放流水(n=25)及び河川水(n=84)中の環状VMSと既報のPNECを用いてハザード比(Hazard Quotient: HQ)を算出し、得られたHQの総和によりハザードインデックス(Hazard Index: HI)を求めた(図5)。まず、カナダ環境省算出のPNEC(D4: 0.2 µg/L、D5: 15 µg/L、D6: 4.6 µg/L)から得られたHIの平均値は(図5(a))、下水放流水及び河川水についてそれぞれ0.18及び0.07となった。それぞれHIの最大値は1.07及び0.80であり、下水放流水の1地点についてHIが1を超える結果となった。河川水の最大値は、生活雑排水の影響が強い元小山川の環境基準点から検出された。

次に、英国環境局リスク評価書のPNEC(D4: 0.44 µg/L、D5: 1.7 µg/L、D6: 0.53 µg/L)から得られたHIの平均値は(図5(b))、下水放流水及び河川水についてそれぞれ0.47及び0.15であった。それぞれPNECの最大値は1.88及び1.31であり、下水放流水及び河川水について、それぞれ3地点及び2地点のHIが1を超える結果となった。これは全体の分布の約5%にあたる。

本調査により、両者のPNECから算出したHIからは、共に最大値で1を超える地点が検出され、また平均値についても0.1を超えるケースも確認されていることから、追加の環境調査及び情報収集が必要と考えられる。また、化学物質の初期リスク評価に欠かせないPNEC算出については、水溶解度付近のデータの取り扱いに注意が必要であり、スクリーニングの段階では安全側に考慮することも必要と考えられた。

最後にD4について、種の感受性分布(NOEC)と本研究で得られた河川水及び下水放流水中の環状シロキサン濃度(実濃度)を比較することで、生態リスク評価を行った(図6)。その結果、NOEC分布の閾値から得られた5パーセンタイル値(3,400 ng/L)と、実濃度分布の95パーセンタイル値(51 ng/L)の間には2桁の濃度差が確認された。実濃度の最高値と比較した場合には、両者間の差は1桁となる。現状利用可能なデータには限りがあるが、D4のNOEC分布との比較による生態リスク評価からは、D4の水中生物への影響は小さいものと判断された。しかしながら、化学物質のリスク評価においては、生物蓄積性等の有害性を含めた評価が必要であり、今後、さらなる情報の追加が望まれる。また、今後の環状VMSのリスク管理においては、環状VMSの継続モニタリングにより環境中濃度の推移を見極めることが重要と考える。

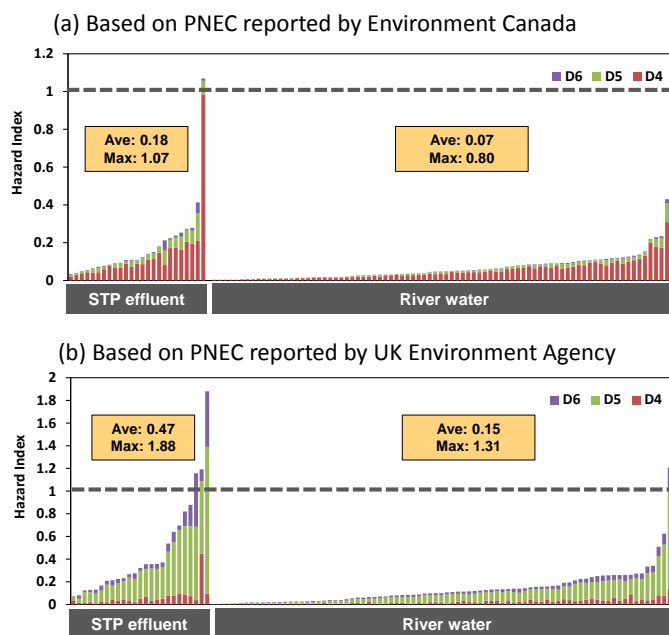


図5 下水放流水及び河川水における環状VMSのハザードインデックス

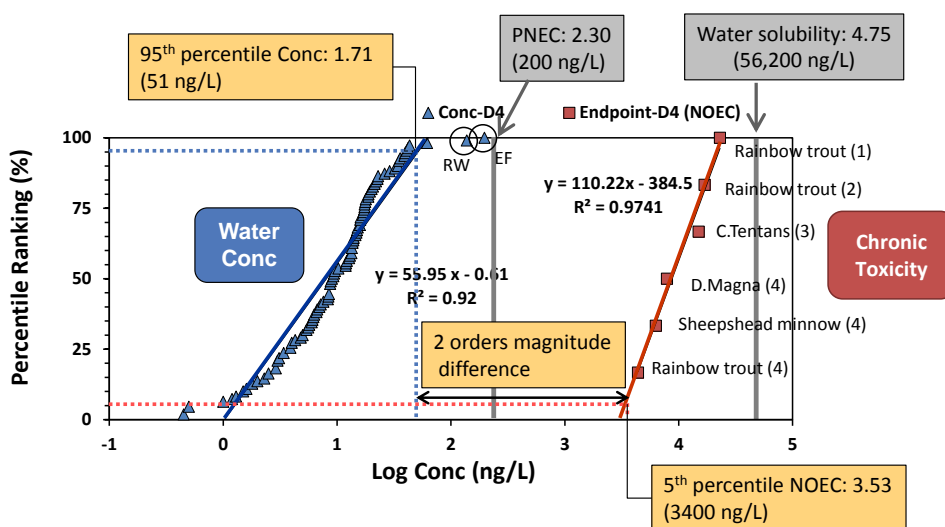


図6 D4に係る河川水及び放流水中濃度分布と種の感受性分布(NOEC)の比較

(1) Annelin et al.1992, TSCA document, (2) Grau et al.1991, TSCA document, (3) Kent et al. 1994, Ecotoxicol Environ Saf, (4) Sousa et al. 1995, ETC

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究において、これまで分析が困難であった水中VMSの分析法開発に成功した。本分析法は特殊な器具を必要とせず、一般的な実験器具及び汎用性の高いGC/四重極MSを用いる方法であり、大学や公的研究機関だけでなく、企業や分析会社の一般的なラボなど幅広い施設で利用できる。さらに、分析法の改良により海水の低濃度試料への適用を可能とし、国際的にも情報が限られる海域の濃度分析に成功した。その検出感度はsub-pptレベルと従来法のパージトラップー加熱脱着GC/MS法と比較して、10倍程度の高感度化を達成した。また、これまで底質や生物など固体試料の簡便なクリーンアップ法は確立されていなかったが、本研究で検討したPT法が固体試料のクリーンアップ法として、着色成分や脂質除去に応用できることを見出した。これによりGC/MSの分析精度向上だけでなく、装置負荷を大幅に低減できることから、GCカラムやインレット部品交換など機器分析のランニングコスト削減に貢献できると考える。上記の確立した分析法を用いて、水質、底質、生物の多媒体について環境モニタリングを実施することで、東京湾及びその流域におけるVMS環境汚染実態を把握し、さらには底質や生物への蓄積特性を評価した。米国では、2012年にD4がTSCA優先化学物質に選定され、現在、EPAと産業界が連携して環境モニタリングを進めている。一方で、本研究を開始した時点では、国内における水環境中VMSの汚染実態はまったく不明であったが、本研究の推進によりその全容を明らかにすることができた。また、本研究で得られたVMSの排出量や東京湾への負荷量の情報は、今後のVMS環境影響調査や環境動態解析に大きく貢献できるものと考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

- 環状VMSについては、カナダ、米国、EU各国が化学物質リスク評価に取り組んでいる現状から、国内においても近い将来に環境省化学物質実態調査の取組物質に選定される可能性が高い。本研究では、公定法提案を目指した分析法開発を行い、実際にISO/TC147への新規提案を進めている。本研究で開発した水質、底質、魚類の各媒体についての分析法は、今後のモニタリング調査に活用されるものと期待される。また、これまで国内でのVMS分析例は、国外と比較して極限られたものであったが、本研究における分析法の整備により、今後、当該分野の活性化による国内環境データの蓄積が期待される。
- 下水処理施設の詳細調査において、VMSの排出量を公共用水域だけでなく大気への割合も明らかにすることができた。化学物質の環境への排出量把握は、そのリスク評価において必須であり、今後のモデル計算において環境動態解析や生態系への暴露濃度推定に大いに活用できる。また、下水処理施設からのVMS排出濃度はSS量に依存することから、高度処理等によりSS量を低減することでVMS排出量を削減できると示唆された。
- 国内においては、既存化学物質の安全性点検事業において、D4、D5、D6の3物質について分解度試験及び蓄積性試験が行われている。本研究で得られた水質、底質、生物の包括的な環境データやそれを用いた解析結果は、これらラボ試験データの妥当性評価やVMS物性値から推測される環境中予測濃度との比較に利用可能であり、国内におけるVMS環境影響評価の基礎データとしての活用が期待される。実際に、環境省環境保健部の担当と意見交換の場を設け、本研究で得られたデータを直接提供しており、今後の化学物質リスク評価への活用が期待される。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, N. OHTSUKA, K. NOJIRI: Organohalogen Compounds, 75, 1291-1294 (2013) "Concentration profiles of volatile methylsiloxanes in river water, sediment and fish samples from Tokyo Bay watershed"
- 2) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, K. NOJIRI: Organohalogen Compounds, 76, 752-755 (2014) "Mass Loading and Fate of Volatile Methylsiloxanes in Two Different Types of Sewage Treatment Plants from Japan"

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, K. NOJIRI: SETAC North America 33rd Annual Meeting (2012) “Analysis of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in water environment”
 - 2) 堀井勇一, 蓑毛康太郎, 野尻喜好: 第47回日本水環境学会年会(2013)「東京湾流入河川における揮発性メチルシロキサンの濃度分布: 分析法検討を中心に」
 - 3) 堀井勇一, 蓑毛康太郎, 野尻喜好: 第22回環境化学討論会(2013)「東京湾集水域における揮発性メチルシロキサンの濃度分布」
 - 4) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, N. OHTSUKA, K. NOJIRI: 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2013) “Concentration profiles of volatile methylsiloxanes in river water, sediment and fish samples from Tolyo bay watershed”【国際学会にて特別セッションを企画・開催】
 - 5) Y. HORII, K. MINOMO: 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2013) “Method development of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in sediment and fish samples”
 - 6) 堀井勇一: 環境科学会2013年会(2013)「揮発性メチルシロキサンの環境排出実態と生態環境影響の評価」【企画シンポジウム、受賞講演】
 - 7) Y. HORII: The 5th Winter Symposium on Persistent Organic Pollutants and Emerging Contaminants (2014) “Volatile methylsiloxanes in the environment; analysis, source, and environmental fate”【招待講演】
 - 8) 堀井勇一, 蓑毛康太郎, 茂木守, 野尻喜好: 第23回環境化学討論会(2014)「下水処理施設における揮発性メチルシロキサンのマスバランス調査」
 - 9) Y. HORII: Workshop on Advanced studies of chemical substance environmental assessment focusing on cVMS, Tokyo, Japan, 2014. “Volatile Methylsiloxane in the Water Environment: Method Development and Application to Environmental Monitoring in Tokyo Bay Watershed”【招待講演】
 - 10) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, N. OHTSUKA, K. NOJIRI: 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2014) “Occurrence and Distribution of Volatile Methylsiloxanes in River Waters from Saitama, Japan”
 - 11) Y. HORII, K. MINOMO, K. NOJIRI, H. TSURUMI, T. AOKI: SETAC North America 35th annual meeting 9-13 November, Vancouver, BC, Canada (2014) “Diurnal, Daily, and Seasonal Variations of Volatile Methylsiloxanes in a Sewage Treatment Plant from Saitama, Japan”
 - 12) Y. HORII, K. MINOMO, K. NOJIRI: International Conference on Asian Environmental Chemistry, Thailand (2014) “Occurrence of Volatile Methylsiloxanes in Water, Sediment, and Fish Samples from Motoarakawa River, Japan”
 - 13) 堀井勇一, 平成26年度埼玉県環境科学国際センター講演会(2015年2月3日, 埼玉会館, 観客数約200名)「埼玉県における有機シリコン化合物の水環境モニタリングー身近な化学物質の環境リスク」【国民との科学・技術対話】
- その他13件の口頭発表

7. 研究者略歴

課題代表者: 堀井 勇一

茨城大学大学院理工学研究科修了、博士(工学)、現在、埼玉県環境科学国際センター 専門研究員

研究分担者

- 1) 蓑毛 康太郎

埼玉大学大学院理工学研究科修了、博士(工学)、現在、埼玉県環境科学国際センター 専門研究員

5RFb-1202 低分子ポリジメチルシロキサンの高精度分析法開発と環境汚染実態の解明

埼玉県環境科学国際センター

資源循環研究領域 化学物質担当

堀井勇一

蓑毛康太郎

〈研究協力者〉

埼玉県環境科学国際センター・野尻喜好、茂木守、大塚宜寿、金澤光
公益財団法人埼玉県下水道公社・青木保、鶴見浩之（平成25～26年度）
国立研究開発法人産業技術総合研究所・山下信義
ゲステル株式会社・家田曜世
シリコーン工業会・小林敬司、菅沼紀之

平成24～26年度累計予算額：29,605千円

（うち、平成26年度予算額：10,361千円）

予算額は、間接経費を含む。

〔要旨〕

本研究では、低分子ポリジメチルシロキサンの中でも国際的に優先して化学物質リスク評価が取り組まれている揮発性メチルシロキサン（VMS、環状及び鎖状を含む3～6量体）を対象に、「高精度分析法開発」、「発生源データの整備」、「環境汚染実態の解明」の調査をそれぞれ実施し、VMSの環境残留特性及び環境リスクを評価した。

まず、高精度分析法開発においては、水質分析について「パージトラップー溶媒溶出ーGC/MS法」を詳細に検討することで、環境水のモニタリングに十分な感度（sub-ppt）を達成した。また、底質及び魚類のクリーンアップ法として、水質分析で開発したパージトラップ法を応用する条件を見出した。さらに、開発した水質分析法を基に、国際規格の新規提案を達成した。

次に発生源データの整備としては、主な排出源である下水処理施設について、VMSの排出傾向、施設内のマスバランス、生活サイクルと関連した日内・週内変動を調査し、公共用水域へのVMS排出量（及び大気への排出割合）や下水処理におけるVMS除去率（95%）を明らかにした。

そして、環境汚染実態の解明として、東京湾及びその流域において、水質、底質、魚類を含む国内初の水環境モニタリングを実施し、VMSの残留・蓄積状況を明らかにした。また、底質コアの分析から、過去80年のVMS汚染史を復元した。VMSの生物蓄積性評価として、実濃度を用いる魚類に対する生物蓄積性係数（BAF）、生物相ー底質蓄積係数（BSAF）、及びフガシティレシオを算出した。BAF及びBSAFの解析結果からは、D4及びD5について一部魚類に対する生物蓄積性が確認されたものの、フガシティレシオについては生物希釈を示す結果となった。環境リスク評価

として、水中VMS濃度と予測無影響濃度からハザード比及びハザードインデックスを算出した。さらに、D4について種の感受性分布と水試料中濃度を比較した結果、双方の分布には2桁の濃度差が確認されたことから、D4の水中生物への影響は小さいと示唆された。

[キーワード]

メチルシロキサン、東京湾流域、分析法開発、排出量推計、化学物質リスク評価

1. はじめに

ポリジメチルシロキサン（いわゆるシリコーン）は、耐熱・耐寒性、電気絶縁性、化学的安定性、撥水性をもつ化合物で、多くの産業分野で広く使用されている。中でも揮発性メチルシロキサン（VMS）は、シリコーンポリマーの中間原料やパーソナルケア製品の溶剤に使用される等、シリコーン産業の主軸を担う化学物質である¹⁾。しかしながら最近の調査・研究により、一部のVMSについて、環境残留性、生物蓄積性、毒性（エストロゲン様活性、結合組織障害）が指摘されており、環境や生態系への悪影響が懸念されている²⁾。欧米では、数年前よりVMSの詳細リスク評価が進んでおり³⁻⁸⁾、学会等でも関連する研究が増加傾向にある。また環境先進国のカナダではVMSの排出量削減目標が掲げられる等、VMSに対する法整備や環境調査が進められている。国内シリコーンメーカーの国内向け出荷量は年間12万トンで、これらが日本経済にもたらす直接的波及効果は膨大で、付加価値にして2兆4500億円と推計されている。現在、VMSに係る国内法規制は整備されておらず、また環境汚染物質としての認識も低いことから、国内汚染レベルに関する知見は皆無に等しい。このような背景から、国内においてもVMS環境汚染実態、環境動態、環境リスク評価等に関する環境情報の整備が急務といえる。本研究ではこれら課題を解決するため、まず水環境試料についてVMSの高精度分析法を開発する。次に、確立した分析法を用いて排出源である下水処理施設や東京湾及びその流域を対象に環境調査を実施することで、国内初となる水環境中VMS濃度データを構築し、総合的な環境影響評価に貢献する。

2. 研究開発目的

水環境中のVMS濃度に関する知見は国際的に見ても乏しく、環境汚染実態・環境動態を理解するための基礎的情報の整備が必要とされている。そこで本研究では、国内環境データ取得のための分析法開発を行い、これを用いて発生源情報の整備や水環境モニタリングの包括的な研究に取り組んだ。

まず、分析法開発においては、水環境中の汚染実態を理解するために、水質、底質、生物を含む各媒体について検討した。特に水試料分析については、カナダではすでに工場排水について排出目標値が制定されていることから、国際的にも公定法の整備が急務といえる。本研究では、水中VMS分析法の公定法提案を目指した高精度かつ汎用性の高い分析法、「パージトラップ（PT）－溶媒溶出－GC/MS法」の開発を試みた。

VMSは多様なパーソナルケア製品に使用される高生産量化学物質である。そこで排出源情報の

整備として、下水処理施設の詳細調査を実施した。具体的には、下水処理施設から公共用水域へのVMS排出傾向調査、処理方式の異なる施設におけるVMSマスバランス調査等である。これにより、VMSの除去率や大気及び公共用水域への排出割合・排出量を推算した。また、代表施設において、VMSの流入量及び排出量の日内及び週内変動の詳細調査を行い、生活サイクルとVMS流入・排出量の関係について考察した。さらに、下水放流水及び周辺河川水について年間調査を行うことで、水環境におけるVMS濃度の季節変動を把握した。

下水処理施設等から公共用水域へ排出されたVMSは、河川を介して海域へ流入し、最終的には底質や魚類へ蓄積しているものと予測される。そこで、環境中に排出されたVMSの環境動態及び蓄積状況を解明するため、東京湾及びその流域を対象に国内初となる水環境モニタリングを実施した。同水域より水質、底質、魚類を併せて採取・分析することで、VMSの濃度分布や環境残留特性を把握し、さらには流域から東京湾へのVMS負荷量等を推定した。また、東京湾の底質コアを採取・分析することで、湾内における過去80年のVMS汚染史を復元し、これとシリコン製品の使用量推移との比較や、VMS堆積速度（フラックス）の推定を行った。最後に、VMSのリスク評価として、VMSの実濃度データを用いる魚類に対する生物蓄積性評価やVMSの毒性情報との比較による生態リスク評価を行った。

3. 研究開発方法

1) シロキサンの高精度分析法開発

a 対象物質

本研究の対象物質には、欧米で優先してリスク評価が取り組まれている4～6量体の環状VMSとその関連物質を選定した。対象物質とその略称を表-1に示した。D3、D4、D5、D6、L3、L4の標準試料には東京化成工業社製の試薬を、L5にはAldrich社製の試薬を準備した。内標準物質には、Moravek Biochemicals社製の¹³C標識化D4、D5、D6を用いた。これら標準物質はヘキサンで標準原液を作成し、高気密ビン内で保管した。検量線作成用標準溶液及び内標準溶液は、それぞれジクロロメタン及びアセトンを用いて調製した。本研究で使用した試薬はすべてPCB・残留農薬分析用、ダイオキシン類分析用、又はフタル酸エステル分析用の高純度分析グレードであり、すべて使用前にGC/MSによるブランクチェックを行い、VMS分析に支障がないことを確認した。

表-1 分析対象物質一覧

Compound	Abbreviation	CAS#	Molecular	MW
Hexamethylcyclotrisiloxane	D3	541-05-9	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.46
Octamethylcyclotetrasiloxane	D4	556-67-2	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.62
Decamethylcyclopentasiloxane	D5	541-02-6	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.77
Dodecamethylcyclohexasiloxane	D6	540-97-6	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444.92
Hexamethyldisiloxane	L2	107-46-0	C ₆ H ₁₈ O ₂ Si ₂	162.38
Octamethyltrisiloxane	L3	107-51-7	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	236.53
Decamethyltetrasiloxane	L4	141-62-8	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310.69
Dodecamethylpentasiloxane	L5	141-63-9	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	384.84
2,4,6,8- ¹³ C ₄ -octamethylcyclotetrasiloxane	¹³ C ₄ -D4	-	-	-
2,4,6,8,10- ¹³ C ₅ -decamethylcyclopentasiloxane	¹³ C ₅ -D5	-	-	-
2,4,6,8,10,12- ¹³ C ₆ -dodecamethylcyclohexasiloxane	¹³ C ₆ -D6	-	-	-

b 機材ブランクの確認

VMSは実験室内の機材や分析機器など広範囲に使用される。VMS分析におけるブランク低減のため、分析に使用する機材やGC/MSの部品についてVMS溶出量を調査した。調査した機材の一覧を表-2に示した。試料にはアルミホイル等の一般的な実験器具から分析機器部品まで広範囲の機材を含む。特に試料が直接触れる試料ビンのキャップ（シーリング）やGC/MS試料導入部のセプタム類、バイアルシールについては、試料汚染の原因となるため詳細に調査した。ブランクレベルの確認方法として、まず機材の一部を秤量し、溶媒洗浄済みのガラス試験管に取り分け、2mLのヘキサンを加えて10分間振とう抽出した。実際の使用にあたり、使用前に溶媒洗浄を施すものについては、予め溶媒洗浄したものをヘキサン振とう抽出した。手袋など通常そのまま使用する機材は、溶媒洗浄無しでヘキサン振とう抽出を行った。試料ビンなどの容器類については、1 mL又は5 mLのヘキサンを入れて同じく振とうし、これをブランク試料とした。それぞれ振とう抽出後、抽出液の一部をGCバイアルに取り分け、GC/MS（ThermoFisher Scientific、Trace GC ultra、ISQ）を用いてブランクレベルを確認した。

表-2 VMSブランク確認機材の一覧

	Material tested	Source (Part No)
Tubing	viton tube	AS one (6-586-15)
	PFA tube	Nichias (9003-PFA)
	baked silicone tube	AS one (6-5322-02)
	silicone tube	AS one (6-5322-02)
Vail seal	11mm-orange seal	Agilent (5183-4498)
	11mm-viton seal	Agilent (5181-1212)
	11mm-PTFE-Si	Gerstel (093640-007)
	11mm-PTFE-Si for DHS	Gerstel (093640-072)
	18mm-viton seal	Gerstel (093640-043)
	18mm-buthyl seal 1	Gerstel (093640-042)
	18mm-buthyl seal 2	GL Science (51278)
	18mm-PTFE-Si	Gerstel (093640-040)
GC inlet part	fluoro rubber sheet	S&M 8000 (07-001-01)
	o-ring	Agilent (5188-6405)
	microseal	Merlin (410)
	BTO septa	Agilent (5183-4757)
	Thermo green	Supelco (20654)
Lab material	aluminum foil	AS one (6-713-07)
	saniment glove	AS one (6-896-02)
	nitrile glove	Sanko-Kagaku (ES-N)
Sample container	plastic zipper bag	AS one (6-633-24)
	polyethylene bag	AS one (6-631-10)
	15mL-PP tube 1	Iwaki (2322-015)
	15mL-PP tube 2	AS one (2-8089-01)
	50mL-PP tube	AS one (2-8089-02)
	490mL-glass bottle	Kanto Kagaku
	10mL-centrifuge glass tube	Iwaki (84-0219-3)
	500mL-glass bottle, polypropylene	Sibata (017200-451A)
	500mL-glass bottle, NBR-PTFE	Sibata (017200-452A)
500mL-glass bottle, TPX resin	Sibata (017200-456A)	
500mL-glass bottle, EPDM	Sibata (017200-450A)	
SPE cartridge	Sep-pak plus Dry	Waters (WAT054265)
	Sep-pak plus PS-2	Waters (JJAN20131)
	Sep-pak plus tC18	Waters (WAT036810)
	Sep-pak plus AC-2	Waters (WAT20229)
	Sep-pak plusPS AIR	Waters (WAT20234)

c GC/MS分析法の検討

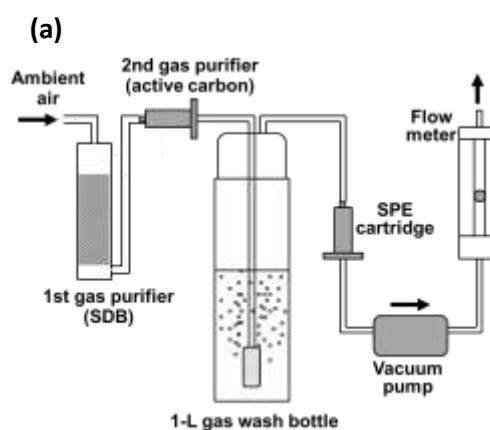
ブランク確認試験の結果を踏まえて、ブランクの低いGC注入口セプタムやバイアルシールを選定し、GC/MS分析の条件検討（オープン温度、試料注入条件等）を行った。VMSは揮発性の高い化学物質である。中でもD3、L3は特に揮発性が高いため、従来のスプリットレス注入では、ピークテーリングにより再現性の良い分析が困難であった。高揮発性成分の分析には、一般にスプリット注入が用いられるが、本研究では高感度分析を達成するため、スプリットレスによる全量導入法を検討した。分析条件検討には、GC/MSを用い、各GC条件設定においてそれぞれVMS標準液を測定し、ピーク形状や面積を比較した。また、GC/MS分析に最適な溶媒を選定するため、各種溶媒を注入した際の標準溶液のGC/MS応答感度と対応する機器ブランクを比較した。

d 水中VMSの分析法検討

VMSは非常に揮発性が高いため、通常の水抽出に用いられる吸引・加圧通水による固相抽出法では、試料処理中对象物質を損失してしまう。そこでVMSの高揮発性を利用し、水試料中に存在する対象物質をガスパーズにより追い出し固相吸着剤に捕集する方法、いわゆるパージトラップ抽出法を検討した。既報においてパージトラップ抽出法はすでに報告されているものの⁹⁾、特殊なガラス器具の使用や加熱脱着-GC/MSを用いるなど、汎用的な方法ではなかったため、本研究において、より簡便で汎用的な方法を検討した。

PT抽出器具は、ガス洗浄ビン（フィルター規格G-3）、吸引ポンプ、超音波洗浄装置、ガスフローメーター等の一般的な実験器具を用いて構成した

（図-1）。抽出手順は、まず水試料（600 mL）を1 Lのガス洗浄ビンに移し、100 ng（50 ng）の内標準溶液（アセトン）を水中添加した。試料平衡化のため約10分間静置した後、ガス洗浄ビンと捕集用の固相カートリッジをPT抽出器具にセットし、吸引によるパージを開始した。固相カートリッジは予め溶媒洗浄・乾燥して用いた。設定時間のパージ終了後、固相カートリッジをPTラインから取り外し、高純度窒素ガスパーズにより乾燥、捕集された対象物質を溶媒溶出した。この溶出液を1 mLまで窒素気流下で濃縮し、シリンジスパイクとして100 ng（50 ng）の重水素化ナフタレンを加えGC/MS分析に供した。このPT抽出効率の検討として、パーズ流量、超音波アシストの有無、浴槽温度の様々な設定条件を試し、諸条件における対象物質の回収率を確認した。固相カートリッジ洗浄及び溶出には、先のGC/MS条件検討で低バックグラウンドが確認されたジクロロメタンを用いることとした。また、固相カートリッジの選定にあたって、疎水性物質をよく吸着するスチレンジビニルベンゼン（Sep-pak plus PS-2、Waters



(a)



図-1 パージトラップ抽出の模式図 (a) とパージトラップ器具の写真 (b)

社製）と活性炭（Sep-pak plus AC-2、Waters社製）を検討した。以後のPT抽出効率検討には、予備試験で高い回収率の得られたPS-2を用いることとした。

上記PT抽出条件検討において確立した方法を用いて、繰り返し分析による方法の検出・定量下限値の算出など、精度管理データの整備を行った。

e サンプルング方法・試料安定性試験

環境試料中のVMS濃度を正確に評価するためには、実際のサンプルング及び試料保存における対象物質の回収率や安定性の確認が重要である。VMSは揮発性の高い物質であることから、サンプルングから運搬、試料保存時における揮発による対象物質の損失が懸念された。そこで、まずサンプルング法の検討として、試料保存ビン（ネジロガラスビン、柴田科学社製PPキャップ付き）にヘッドスペース有り無しで採水し、その回収率の違いを比較した。採水には溶媒洗浄済みのステンレスバケツを用い、試料水はネジロガラスビンの内壁を伝うようゆっくりと注いだ。この際、ひしゃくやロートは使用せず、試料水をできる限り泡立てないよう細心の注意を払った。この試料を用いて、試料サンプルング法、運搬、保管方法などを検討した。

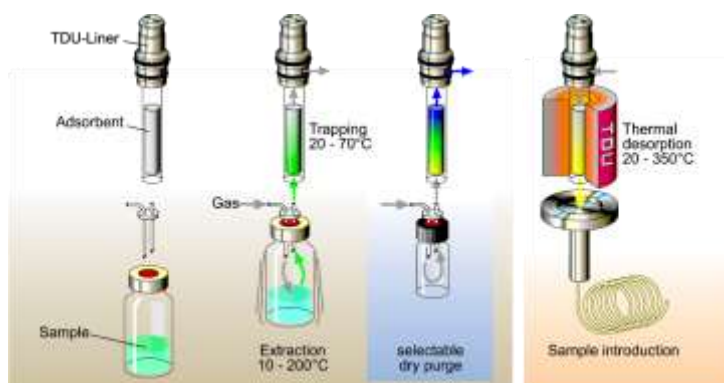
次に、試料安定性試験として、試料水を一定期間冷蔵保存し、保存期間に対する対象物質の損失割合を確認した。試料水には下水処理水を用い、ヘッドスペース無しで保存した。このとき標準物質の添加は行っていないため、実環境試料中のVMS保存状況を反映した安定性試験といえる。試料保存期間は0日後（採取後すぐに分析）から47日後の間とし、それぞれ2検体分析の平均値で評価した。試料は、対象物質の揮散をできる限り抑えるため、保存ビンのネジロ側を下向きにして保存した。

f 試料直接導入法の検討

試料水を自動で前処理し、直接GC/MSに導入する方法をGerstel社製Multi Purpose Sampler (MPS-2)を用いて検討した（図-2）。試料処理技術には、ダイナミックヘッドスペース法（DHS）を用いた。DHSを用いるサンプルングから試料導入までの手順を図-3に示した。まず10mLの試料水を20mLバイアルに入れバイアルを加熱しながら攪拌することで試料を平衡化する。次いでバイアルのヘッ



図-2 ダイナミックヘッドスペースと加熱脱着システムを装備したGC/高分解能飛行時間型質量分析計



ゲステル株式会社より提供 (<http://gerstel.co.jp/>)

図-3 ダイナミックヘッドスペース法の試料処理手順

ドスペースを高純度窒素ガスでパージすることで対象物質を追い出し加熱脱着（TDU）用のTenaxチューブに捕集する。このとき試料水の平衡化温度・時間、捕集温度、パージ流量など各種パラメータを任意に設定できる。最終的にドライパージされたTenaxチューブはTDUに導入され、対象物質はGC/MSへ注入される。DHS-TDU技術の特長として、MPS-2による完全自動化、加温・保温されたサンプルパス、サンプルの温度コントロール、サンプルの攪拌可能などがある。DHSは対象物質の気-液分配に支配されるため、試料直接導入法については、サロゲート物質のあるD4、D5、D6のみを対象とした。DHSを用いたVMS抽出条件の基礎検討については、研究協力者のゲステル(株)・家田氏にご協力いただいた。

得られた基礎抽出条件を基に、さらに装置バックグラウンドを低減するため、機器部品のブランクレベルを確認し、可能な限りシリコン部品の交換を行った。またDHSパージ流量の違いによるブランクレベルの変化を確認し、VMS抽出効率とブランク低減の最適化を行った。確立した分析条件を用いて検量線を作成し、低濃度VMS添加試料の繰り返し分析から方法の定量下限値を求めた。

g 固体試料中VMSの分析法検討

既報による底質や生物の固体試料の試料前処理法は、ヘキサン等の有機溶剤を用いて振とう抽出し、これを濃縮しクリーンアップ無しでGC/MSへ導入する極めて装置負荷の高い方法が主であった。そこで本研究では、固体試料の前処理法として、水試料の前処理で用いたPT法を応用することを試みた。抽出には従来法と同じく有機溶媒を用いる振とう抽出を採用した。

分析手順は、まず従来法と同じく数グラムの底質又は生物試料（ともに湿潤）を遠沈管に秤量し、内標準物質を添加、2mLのアセトニトリル及び2mLのヘキサンを用いて30分間振とう抽出した。続いて10分間超音波抽出した後に、遠心分離により分層したヘキサン層をガラス試験管に取り分けた。この抽出工程を3回繰り返し、粗抽出液を得た。

PTクリーンアップの検討は、上記で得た粗抽出液を1Lガス洗浄ビンに添加しPTを行い、水試料のPT抽出試験と同様に、パージ時間に対する対象物質の回収率を確認することにより行った。PTクリーンアップにおいて、パージ流量、添加溶媒の種類（アセトン又はヘキサン）、塩析効果の諸条件を試し、その回収率を確認した。確立したクリーンアップ条件を用いて、抽出からGC/MS分析までの標準液添加試料の繰り返し分析（n=5）を行い、方法の検出・定量下限値を求めた。

h 実環境試料を用いる分析法の評価

開発した分析法の性能評価試験として、本分析法を環境試料分析に適用し、内標準物質の回収率や分析精度（ばらつき）を確認した。環境試料には、東京湾流入河川から採取した表層水、底質、魚類を用いた。調査に先立って事前踏査を実施し、下記調査地点における採取箇所を選定した。選定においては流れの停滞箇所を避け、水質、底質及び魚類採取作業の可能な箇所を選定した。試料採取は平成24年10月31日から11月2日に行った。調査地点を表-3に示した。水質試料は、化学物質環境実態調査実施の手引き（環境省 平成23年）に準じ、ステンレス製の用具、器具を用いて行った。また、採取した試料は現地で保冷し分析室に搬入した。底質試料の採取にあたっては、水質試料に準じ行い、採取した試料は現地で保冷し分析室に搬入した。魚類試料採取は水質・底質試料採取箇所付近で実施し、投網・たも網を用いて行った。採取した魚類は現地で保冷し、

分析室に搬入後、種の同定、全長、体長、湿重量の測定後、分析まで冷凍保管した。試料採取時の調査地点の位置及び天候、風等の気象概況を測定した。試料保存容器には、上記でblank確認済みのガラスビンやジップ付きポリ袋を用いた。魚類試料は、採取地点及び魚種毎にステンレス製ミキサーを使用してミンチ状にし、これを分析に供した。

表-3 東京湾流入河川調査（平成24）における
試料採取地点

水系	調査地点名	採取項目の有無		備考
		水質・底質	魚類	
荒川	葛西橋	○		下流域、環境基準点
荒川	笹目橋	○	○	中流域、環境基準点
江戸川	新葛飾橋	○		下流域、環境基準点
隅田川	両国橋	○		下流域、環境基準点
多摩川	大師橋	○		下流域、環境基準点
多摩川	多摩川原橋	○	○	中流域、環境基準点
養老川	養老大橋	○		下流域、環境基準点
養老川	浅井橋	○	○	中流域、環境基準点
鶴見川	臨港鶴見川橋	○		下流域、環境基準点

2) シロキサン発生源データの整備及び環境中への排出状況把握

a 下水処理施設からのVMS排出傾向調査

埼玉県の下水処理施設を中心に平成25～26年度に調査し、放流水を採取した。調査した下水処理施設には、流域及び単独下水処理施設（18箇所）、農業集落排水処理施設（7箇所）が含まれる。流域及び単独下水処理施設については、大中規模施設として表-4に¹¹⁻¹²⁾、農業集落排水処理施設に

表-4 大中規模下水処理施設の情報

ID	事業区分	処理方式	接続人口	下水処理量 (m ³ /year)
L-STP1 ^a	流域	標準活性汚泥法	1.73E+06	2.28E+08
L-STP2 ^a	流域	標準活性汚泥法	3.23E+05	4.88E+07
L-STP3 ^a	流域	標準活性汚泥法	1.49E+06	1.83E+08
L-STP4 ^a	流域	標準活性汚泥法	8.77E+04	1.75E+07
L-STP5 ^a	流域	標準活性汚泥法	1.25E+06	1.41E+08
L-STP6 ^a	流域	標準活性汚泥法	1.11E+05	1.63E+07
L-STP7 ^a	流域	標準活性汚泥法	4.42E+04	4.78E+06
L-STP8 ^a	流域	オキシデーシオンディッチ法	1.53E+04	1.45E+06
L-STP9 ^a	流域	オキシデーシオンディッチ法	3.39E+04	3.84E+06
L-STP10 ^a	公共・単独	標準活性汚泥法	7.27E+05	8.79E+07
L-STP11 ^b	公共・単独	標準活性汚泥法	1.08E+04	5.63E+06
L-STP12 ^b	公共・単独	標準活性汚泥法	3.34E+04	7.25E+06
L-STP13 ^b	公共・単独	標準活性汚泥法	4.92E+04	6.14E+06
L-STP14 ^b	公共・単独	標準活性汚泥法	5.69E+04	8.17E+06
L-STP15 ^b	公共・単独	酸素活性汚泥法	6.50E+05	6.81E+07
L-STP16 ^b	流域	標準活性汚泥法	4.98E+05	8.51E+07
L-STP17 ^b	公共・単独	標準活性汚泥法	7.57E+05	1.26E+08
L-STP18 ^b	公共・単独	標準活性汚泥法	8.11E+05	1.84E+08

^a 平成23年度維持管理年報(埼玉県下水道公社)

^b 平成23年度下水道統計(日本下水道協会)

については、小規模施設として表-5に施設情報を示した¹³⁾。調査した埼玉県内施設（L-STP1～10）の接続人口の合計は509万人であり、これは埼玉県人口720万人の70%にあたる。大中規模施設の年間流入下水量は、145万～22829万 m^3/year である。調査した小規模施設の接続人口は、いずれも1000人未満であり、その年間流入下水量は約5万～14万 m^3/year の範囲である。大中規模施設L-STP1～9、11、13、14、17の放流水については施設内の合流槽から、その他の大中規模施設及び小規模施設の放流水については公共用水域への放流口から、それぞれステンレス製バケツを用いて採取した。試料はネジロガラスビンに満水で採取し、現地で保冷して実験室に搬入した。埼玉県の流域下水処理施設の調査については、埼玉県下水道局及び公益財団法人埼玉県下水道公社の方々にご協力いただいた。

表-5 小規模下水処理施設の情報

施設ID	処理方式	接続人口 ^a	下水処理量 ^a (m^3/year)
S-STP1	オキシデーショondiッチ	936	4.67E+04
S-STP2	オキシデーショondiッチ	879	8.03E+04
S-STP3	間欠曝気	727	1.12E+05
S-STP4	膜分離活性汚泥	951	1.08E+05
S-STP5	間欠曝気	707	6.94E+04
S-STP6	嫌気性ろ床+接触曝気	932	1.42E+05
S-STP7	—	870	1.29E+05

埼玉県水環境課資料(2009)

b 日内・週内変動調査

埼玉県の流域下水処理施設で標準的な規模であるL-STP2において流入水及び放流水の連続サンプリングを行った。まず日内変動調査は、2014年1月28日午前10時～1月29日午前8時で実施した。流入水及び放流水のサンプリングには、エヌケーエス社製のMODEL: S-6000、及びISCO社製のMODEL: 6700FRのオートサンプラーを用い、開始から2時間毎に定量（約1L）ずつポリ容器に個別採取したものをVMS分析に供試した。次に週内変動調査は、2014年2月25日（火）午前10時から3月4日（火）午前8時の期間で実施し、日内変動調査と同様のサンプリング方法により採水し、1日間のコンポジットサンプルを連続する7日間で準備した。なお、試料採取中に目的物質の損失を極力抑えるため、オートサンプラーの冷蔵機能によりサンプリング時も常時試料を保冷した。試料は採取後速やかに実験室へ持ち帰り、分析まで冷蔵室（4℃）で保管した。試料採取には、公益財団法人埼玉県下水道公社の鶴見氏及び青木氏にご協力いただいた。

c マスバランス調査

主な下水処理方式である標準活性汚泥法及びオキシデーショondiッチ法を用いる下水処理施設（L-STP1～9の9箇所）において、VMSのマスバランス調査を行った。採取試料には、流入水、最初沈殿池出口水、反応槽混合水、最終沈殿池出口水、放流水、反応槽エアレーションガス、脱水ケーキを含む（図-4）。オキシデーショondiッチ法を用いるL-STP8及びL-STP9については、

最初沈殿池を持たないため、試料に最初沈殿池出口水を含まない。流入水、最初沈殿池出口水、反応槽混合水、最終沈殿池出口水、放流水の採取にはステンレス製バケツを用いた。エアレーションガスの採取は、マスフローコントローラー付き吸引ポンプ（柴田科学製、MP-Σ300N）を用いて、流速0.5 L/minで30Lのガスを固相カートリッジ（Sep-Pak plus PS-2、Waters社製）に通気することで行った。エアレーションガスの採取は、脱臭設備の活性炭塔の前後で行い、含有VMSの除去率の算出に用いた。脱臭設備を持たない施設（L-STP7～9）については、反応槽の上部点検口から直接ガスを採取した。

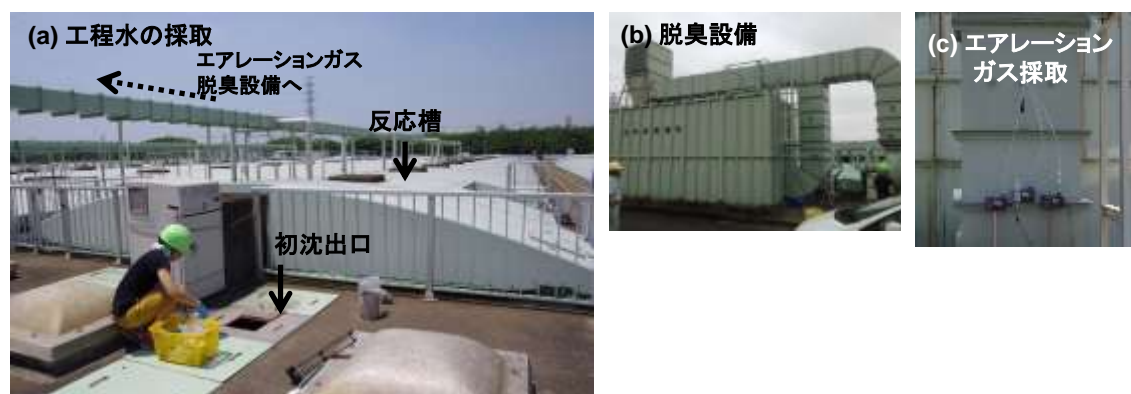


図-4 下水処理施設における試料採取

d 下水処理施設周辺調査

日内・週内変動調査を行った下水処理施設（L-STP2）において、2012年12月から2013年12月の期間で放流水及び周辺環境の年間調査を行った。試料採取は、下水処理場の放流口（St. C）、放流

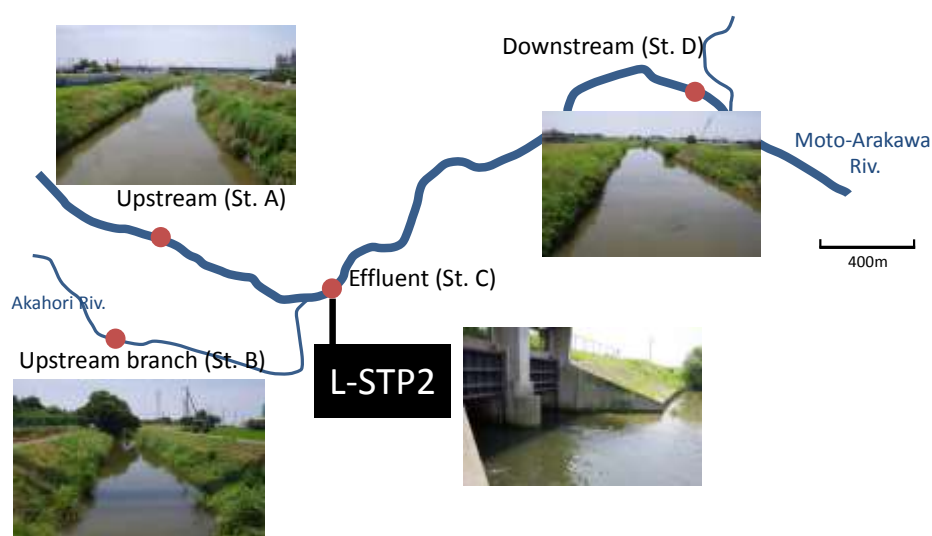


図-5 下水処理施設周辺調査の試料採取地点

口の上流（St. A）、上流の支流（St. B）、及び下流（St. D）の4地点について（図-5）、毎月晴天時にバケツ採水により行った。また、同4地点において、エックマンバージ又はステンレス製スコップを用いて河川底質を採取した。底質の採取は同一地点について3回以上行い、その混合試料を分析に供試した。底質試料は、保冷して実験室に搬入し、分析時まで冷凍保管した。

e 下水試料のVMS分析法

水試料：

下水放流水及び最終沈殿池出口水の分析は、上述の方法に従った。下水流入水及び最初沈殿池出口水等の特に高濃度の試料については、試料量を50 mLとし、これを予め超純水（300 mL）及び塩化ナトリウム（40 g）を入れたガス洗浄ビンに加えて希釈液を調製してPT抽出した。

固体試料：

脱水ケーキ及び底質の分析には、溶媒振とう抽出とPTクリーンアップの組み合わせを適用した。分析手順は、まず固体試料（脱水ケーキ0.2 g、底質2 g、ともに湿重量）を遠沈管に秤量し、100 ngの内標準物質を添加、2 mLのアセトニトリル及び2 mLのヘキサンを用いて30 分間振とう抽出した。次いで10分間超音波抽出した後に、遠心分離により分層したヘキサン層をガラス試験管に取り分けた。この抽出工程を3回繰り返し粗抽出液を得た。この粗抽出液を40 gの塩化ナトリウムと400 mLの超純水を予め加えた1 Lガス洗浄ビンに添加し、上記水分析と同様の手順でPTクリーンアップを行った。PTクリーンアップの条件は、パージ時間を60分、パージ流速を1 L/min、浴槽温度を60℃とした。パージ終了後に固相カートリッジをPTラインから取り外し、ドライパージ後に溶媒溶出した。これに100 ngの重水素化ナフタレンを添加したものをGC/MS分析に供試した。

エアレーションガス：

エアレーションガス採取において、目的物質を捕集した固相カートリッジは保冷して実験室に持ち帰り、これを速やかに高純度窒素ガスの通気（10分間）により乾燥した。固相カートリッジの上部に200 ngの内標準物質を添加後に、1.5 mLのジクロロメタンを用いて目的物質を溶出した。これにシリンジスパイクとして100 ngの重水素化ナフタレンを添加したものを最終検液とした。

f 精度管理

VMS分析に際して、サンプリングから定量分析における試料汚染（いわゆるコンタミ）の有無を、機器ブランク、操作ブランク、トラベルブランク測定により確認した。水試料の操作ブランクを含むトラベルブランクからは、環状VMSのピークが確認され、その平均値（n=25）は、D3: 5.7 ng/L、D4: 3.5 ng/L、D5: 4.4 ng/L、D6: 5.0 ng/Lであった。鎖状VMSについては、いずれも検出下限値未満であった。水試料中VMS濃度の算出は、これらトラベルブランク値を差し引いて求めた。固体試料及びガス試料中VMS濃度の算出においては、それぞれ操作ブランク値を差し引いて求めた。各媒体における内標準物質D4、D5、D6の回収率は、水試料について94%、100%、96%、固体試料について86%、92%、82%、ガス試料について98%、101%、93%であり、すべての媒体において良好であった。試料中VMS濃度が検出下限値未満の場合には、その検出下限値の1/2の値を用いてデータ解析を行った。

3) シロキサン¹⁾の河川・沿岸域における環境動態及び環境残留特性の解析

東京湾流域におけるVMS濃度分布把握のため、平成24年度より環境調査を継続的に実施してきた。主な調査は、東京湾主要流入河川調査（平成24年度及び26年度）、埼玉県内における主要河川調査（平成25年度）、元荒川における年間季節変動調査（平成25年度）、荒川下流域詳細調査（平成26年度）、東京湾調査（平成26年度）である。これら調査結果をまとめることで、東京湾流域におけるVMS環境汚染の実態を把握した。

以下に各調査の詳細を示した。

a 東京湾主要流入河川調査

平成24年度調査：

水環境中のVMS濃度分布を大まかに把握するため、東京湾流域の多摩川、鶴見川、隅田川、荒川、江戸川、養老川の6河川において、平成24年10月31日から11月2日に調査を実施した。調査に先立って事前踏査を実施し、下記調査地点における採取箇所を選定した。選定においては流れの停滞箇所を避け、水質、底質及び魚類採取作業の可能な箇所を選定した。調査地点を表-3に示した。水質試料は、化学物質環境実態調査実施の手引き（環境省 平成23年）に準じ、ステンレス製の用具、器具を用いて行った。試料採取にあたっては、試料汚染防止のためシリコンを含む恐れのある器具と直接試料が接触しないよう留意した（ニトリル手袋の着用等）。また、目的物質は揮発性が高いので、試料瓶に分取する際には、泡立ちを抑える（壁面に沿って静かに採取）ことに留意し、可能な限り容器内に気泡が残らないよう満水で採取した。底質試料の採取にあたっては、水質試料採取の留意事項に準じて実施した。魚類試料採取は水質・底質試料採取箇所付近で実施し、投網・たも網を用いて行った。採取した水質、底質、及び魚類試料は、現地で保冷し分析室に搬入した。魚類試料の詳細については、「d 魚類収集」で述べる。試料採取時の調査地点の位置及び天候、風等の気象概況を測定した。試料保存容器には、上記でブランク確認済みのガラスビンやジップ付きポリ袋を用いた。なお、試料採取は株式会社東京久栄に外注し、環境科学国際センター同行の下で実施した。

平成25年度調査：

東京湾流域における河川水中濃度分布を詳細に把握するため、主に隅田川、荒川、中川流域の中上流部において河川調査を平成25年4月に実施した。河川水試料は、主に埼玉県を流れる36河川の39地点から採取した。採取位置の詳細を別添1に示した。

元荒川調査については、「2)-b 下水処理施設周辺調査」に示したとおりである。

平成26年度調査：

東京湾へのVMS負荷量を推定するため、主要流入河川である多摩川、鶴見川、隅田川、荒川、中川、江戸川、花見川、養老川の8河川において、夏季（7月16-17日）及び冬季（1月7-8日）の調査を実施した。各河川の調査地点を図-6に示した。試料採取は、河川平常時の下げ潮時に行った。各河川の調査地点の選定にあたっては、海水の影響を極力受けない下流域、かつ流量観測地点の近傍であることに留意した。



図-6 東京湾流入河川の調査位置

b 荒川下流域詳細調査

平成25年度に実施した下水処理施設調査の結果から、荒川へのVMS排出量が比較的高いことが判明した。そこで、荒川の秋ヶ瀬取水堰から河口海域にかけて詳細調査を実施し、下水流入による河川水中濃度の変化や下流域でのVMS蓄積状況を観測した。試料採取は株式会社東京久栄に外注し、環境科学国際センター同行の下で実施した。

荒川及び荒川河口域における表層水、底層水及び底質の採取を平成26年11月17日に実施した。荒川本川の治水橋付近（堰上流）及び秋ヶ瀬取水堰下流の秋ヶ瀬公園地先から荒川河口海域の計19地点において、表層水、底層水（水底から+1 m）及び底質試料を採取した。また別途、荒川に処理水を放流している下水処理施設の放流口付近の4地点において、表層水を採取した。調査地点位置を図-7及び別添2に示す。水質調査は、治水橋及び下水放流口付近の表層水を除き、下げ潮時に実施した。なお、調査日の東京港・芝浦における満潮時刻は0:52（潮高135 cm）及び13:14（潮高163 cm）、干潮時刻は6:49（潮高90 cm）及び20:11（潮高85 cm）であった。秋ヶ瀬取水堰下流部（St.1）の潮時は芝浦から約1時間遅れである。

試料採取は、船上より表層水はステンレスバケツ（容量5L）、底層水はハイロート採水器（容量1L）又はニスキン採水器（容量10L）を、底質はエクマンバージ型採泥器（採取面積0.04 m²）又は簡易型グラブ採泥器（採取面積0.05 m²）を用いて行った。

試料採取時に、多項目水質計を用いて、表層水及び底層水の水温、pH、DO、電気伝導率、濁度、塩分を測定した。セッキ板により透明度を、色票により色相（水色）を観測した。また、底質は外観、臭気、夾雑物の有無について観測し、標準土色帖により色相（泥色）を観察した。底質の全有機態炭素の分析は、「底質調査方法（環境省 平成24年8月）」に準じて株式会社東京久栄が行った。



図-7 荒川調査の試料採取地点

c 東京湾調査

東京湾流域の面積は約7600 km²であり、この流域に国内人口の5分の1にあたる約2600万人が生活する¹⁰⁾。平成25年度の調査により、水環境のVMS排出源としては下水処理施設が、つまり生活排水が主要であることが明らかとなった。このため東京湾へは、多摩川、隅田川、荒川等の河川を介して生活排水由来のVMSが多量に湾内へ流入していると予測されることから、国内におけるVMS汚染実態の解明のため、東京湾内における表層水及び底質についてVMS濃度分布を調査した。

調査は平成26年12月10日に実施し、東京湾内湾（富津-観音崎を結ぶ線の内側）海域の20地点において、表層水及び底質試料を採取した。調査地点位置を図-8及びその詳細を別添3に示した。調査地点は、内湾を5 kmに区画することで全域に配置した。なお、調査地点の選定においては、シリコーン工業会のモニタリング調査を参考にした。

試料採取は株式会社東京久栄に外注し、環境科学国際センター同行の下で実施した。船上より、表層水はステンレスバケツ（容量5L）、底質は簡易型グラブ採泥器（採取面積0.05 m²）を用いて採取した。試料採取時に、多項目水質計を用いて、表層水の水温、pH、DO、電気伝導率、濁度、塩分を測定した。また、セッキ板により透明度を、色票により色相（水色）を観測した。底質は外観、臭気、夾雑物の有無について観測し、標準土色帖により色相（泥色）を観察した。底質の全有機態炭素の分析は、「底質調査方法（環境省 平成24年8月）」に準じて株式会社東京久栄が行った。

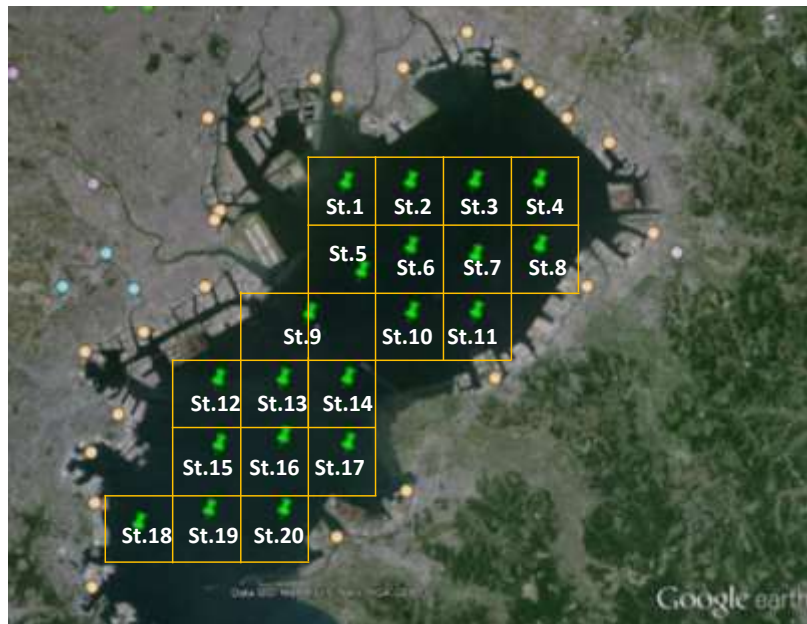


図-8 東京湾調査の試料採取地点

底質コア試料の採取：

平成 25 年 7 月に東京湾奥部に位置する北緯 35°35'00”、東経 139°55'00”の地点より、ダイバーがアクリル製チューブ（長さ 120 cm）を海底に直接挿入することで長さ 86 cm の底質コア試料を採取した。採取位置は、図-8 に示した St.2 付近である。このコア試料を垂直に保ったまま実験室へ持ち帰り、ステンレス製ヘラを用いて 2 cm 毎にスライスした。これらを溶媒洗浄済みのネジロガラスビン内で密閉し、分析時まで冷凍保管した。

d 魚類収集

VMSの生物蓄積性評価のため主に東京湾及びその流域より魚類試料を収集した。魚類の一覧を別添4に示した。まず、平成24年度には、上述の東京湾流入河川調査において、多摩川、荒川、養老川よりそれぞれ魚類試料を採取した。また、平成25年度には、荒川流域の試料として、漁業加害生物駆除緊急事業において駆除した魚類を埼玉県漁業協同組合連合会より提供いただいた。また、下水放流水や生活雑排水の影響の強い河川である埼玉県元荒川及び元小山川より魚類を収集し、VMS排出源周辺における魚類へのVMS蓄積状況を調査した。本調査においては、埼玉県環境科学国際センターの金澤氏にご協力いただいた。淡水魚の採取は投網、たも網、刺し網を用いて行った。東京湾及び富山湾の魚類については、漁協からの直接購入により採取場所の特定できるもの収集、又は釣りにより研究協力者より提供を受けた。採取した魚類は現地で保冷し、実験室に搬入後、種の同定、全長、体長、湿重量の測定後、分析まで冷凍保管した。分析の試料前処理として、魚類試料を採取地点及び魚種毎に分別し、ガラス製ミキサーを使用して全量をミンチ状にした。これをネジロガラスビンに入れ分析まで冷凍保存した。これら試料には、東京湾における高次魚類のアナゴやスズキ、河川における高次魚類のオオクチバスやアメリカナマズが含まれ

る。

脂質含量測定には、ミンチ状にした魚類試料10 gを供試した。この魚類試料に約80 gの無水硫酸ナトリウムを加え、乳鉢を用いてすりつぶすことで脱水し、これを360 mLのジクロロメタン/ヘキサン（3:1）混合溶媒でソックスレー抽出（18時間）した。この抽出液の4分の1をアルミカップに分取し溶媒をドラフト内で乾燥、残液をオープン乾燥（50℃、1時間）した後秤量することで脂質含量を求めた。

e 国際比較のための試料

本研究において得られた国内VMS濃度分布について国際比較を可能とするため、平成25年にPearl川（珠江）河口域及び香港沿岸の8地点において採取した底質試料を香港市立大学のJames Lam氏に提供いただいた。試料採取位置を図-9に示した。この底質試料を東京湾底質と同じ方法により分析することで、東京湾及びPearl川河口域のVMS濃度を比較した。

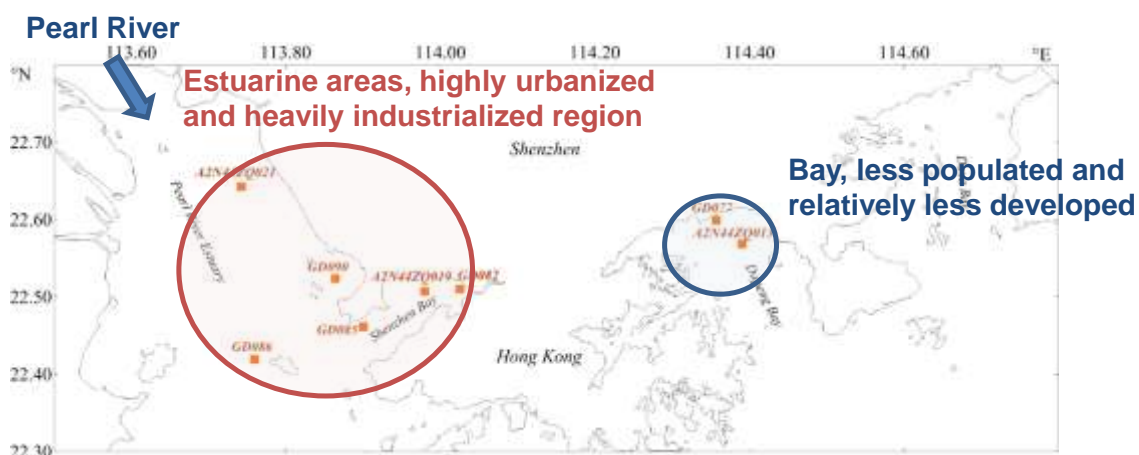


図-9 Pearl川河口域における試料採取地点

d VMS分析法の改良

海水の分析：

海水等の極低濃度試料に適用するため、PT法を一部改良した。PTに用いるガス洗浄ビン容量を1 Lから5 Lへ変更することで、試料処理量を0.6 Lから3.45 L（ガロン瓶満水）へ増加することを試みた。これに伴う抽出条件の最適化を実試料を用いて行い、その抽出時間を通常の場合である4時間と決定した。また、室内空気からの汚染や水試料の容器移し替えに伴う損失を防ぐため、吸引ポンプを用いて水試料を保存瓶からガス洗浄ビンに移す閉鎖系のシステムを作製した。

溶存態・懸濁態別の分析：

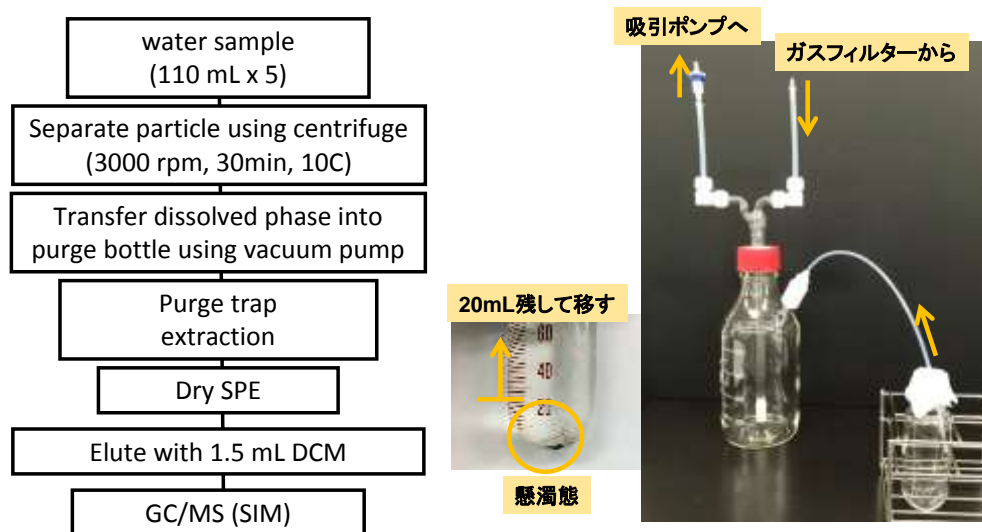


図-10 溶存態・懸濁態別の分析法

平成26年度荒川調査及び東京湾流入河川の冬季調査について、河川表層水の溶存態及び懸濁態別分析を行った。試料は、予めステンレス製バケツに採水した河川水に100 mLネジ口遠沈管(5本)を静かに沈めることにより満水(ヘッドスペース無し)で採水した。試料の処理手順を図-10に示した。試料処理中に目的物質が揮発により損失することを極力抑えるため、吸引・加圧によるろ過は行わず、遠心分離(3000 rpm、30 min、10°C)により懸濁態を分離した。その後上澄みの溶存態を図-10の写真に示した吸引器具を用いてPT抽出用のガス洗浄ビンに移した。この時、試料を各遠沈管に20 mL残すこととし、懸濁態をできる限り吸引しないよう細心の注意を払った。懸濁態については、別のガス洗浄ビンに静かに移し、個別に処理した。このように閉鎖系で試料前処理を行うことで、試料からの目的物質の揮散及び室内大気からの汚染を低減することが可能となった。なお、懸濁態VMS濃度は、懸濁態画分のGC/MS測定で得られた値から、これに含まれる溶存態(20 mL x 5本)を差し引き補正することで求めた。また、同試料については懸濁態の分離処理を行わず、通常的全量分析も行っており、分析精度の確認のため、これと溶存態・懸濁態の分離分析結果を比較した。その結果、分離分析から得られた濃度は、全量分析から得られた濃度より10%程度低くなる傾向が見られ、試料処理中の揮発損失によるものと示唆された。そこで、解析に用いる溶存態VMS濃度は、全量分析のVMS濃度から懸濁態VMS濃度を引いた値を用いることとした。ただし、懸濁態VMS濃度の算出には、分離分析から得られた溶存態VMS濃度を用いている。

固体試料中VMSの分析：

上述の固体試料の分析法について、一部改良することで高感度化を図った。まず底質(4 g)又は魚類(2 g)の試料を遠沈管に秤量し(ともに湿重量)、100 ngの内標準物質を添加する。これに4 mLのアセトニトリル及び8 mLのヘキサンを加え、水平振りの振騰機を用いて、底質の場合2時間、魚類の場合4時間の振とう抽出(約300 rpm)を行った。これを10分間の超音波抽出した後に、遠心分離によりヘキサン相を分離することで粗抽出液を得た。繰り返し抽出は行わず、一回のみの抽出作業により9割以上の対象物質の回収が可能である。この粗抽出液を30 gの塩化ナトリウム

と300 mLの超純水を予め加えた1 Lガス洗浄ビンに移し、上記水分析と同様の手順でPTクリーンアップを行った。PTクリーンアップの条件は、底質及び魚類のパージ時間をそれぞれ1時間及び2時間とし、パージ流速を1 L/min、浴槽温度を60℃とした。その後の手順は水試料と同様である。

e 精度管理

VMSは実験室内の機材や分析機器など広範囲に使用される。VMS分析におけるブランク低減のため、分析に使用する機材や試薬、GC/MS部品等についてブランクレベルを確認し、極力ブランクレベルの低いものを用いた。また、室内空気からの汚染を極力避けるため、試料処理に有機溶剤を使用する際には、ガストラップ設置のクリーンベンチ内で作業を行った。なお、クリーンベンチ内のD5濃度は、周囲の室内空気と比較して約8分の1程度であることを確認している。

上記分析法の繰り返し測定により、各試料媒体におけるVMSの検出及び定量下限値を求めた(表-6)。VMS分析に際して、サンプリングから定量分析における試料汚染(いわゆるコンタミ)の有無を、機器ブランク、操作ブランク、トラベルブランク測定により確認した。各媒体における操作ブランクは、どの媒体からも検出下限値と同程度の環状VMSが検出されたが(表-7)、その標準偏差は小さく、各分析におけるブランク値が一定レベルで管理できているものと判断された。各分析において得られた濃度は、同一バッチの操作ブランク値を差し引くことで求めた。各調査において実施した水試料のトラベルブランクの値は、操作ブランク値を差し引いた場合、すべての対象物質について方法の検出下限値未満であることから、試料輸送及び保存における試料汚染は無視できるものと判断された。平成26年度に実施した分析における各媒体の内標準物質D4、D5、D6の回収率は、水試料についてそれぞれ103%、107%、103%、底質試料について97%、91%、88%、魚類試料について90%、90%、89%であり、すべての媒体において良好であった。試料中VMS濃度が検出下限値未満の場合には、その検出下限値の2分の1の値を用いて解析した。

表-6 各媒体における方法の検出・定量下限値

Compound	IDL (pg) n=7	Water (ng/L) Sample: 0.6 L, n=5		Water (ng/L) Sample: 3.45 L, n=6		Sediment (ng/g-wet) Sample: 4 g, n=5		Fish (ng/g-wet) Sample: 2 g, n=5	
		MDL	ML	MDL	ML	MDL	ML	MDL	ML
D3	0.8	5	16	0.5	1.6	0.5	1.7	0.5	1.6
D4	0.9	0.8	2.5	0.1	0.4	0.1	0.2	0.3	0.9
D5	0.8	3	9	0.5	1.8	0.2	0.6	0.8	2.5
D6	1	2	7	0.3	1.1	0.1	0.2	0.8	2.6
L3	1	1	5	0.2	0.6	0.2	0.6	0.3	0.8
L4	0.8	0.9	3.1	0.4	1.2	0.4	1.2	0.4	1.2
L5	0.8	3	11	0.6	1.8	0.4	1.2	0.3	1.0

表-7 各媒体における操作ブランクの平均値と標準偏差値

Compound	Water (0.6 L) ng/L, n=12		Water (3.45 L) ng/L, n=5		Sediment ng/g-wet, n=17		Fish ng/g-wet, n=6	
	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD
D3	1.9	0.8	0.5	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2
D4	1.7	0.9	0.5	0.2	0.3	0.1	0.5	0.1
D5	2.2	1.0	1.1	0.5	0.5	0.3	1.2	0.5
D6	2.0	2.0	0.6	0.2	0.4	0.1	0.9	0.3
L3	ND		ND		ND		ND	
L4	ND		ND		ND		ND	
L5	ND		0.04	0.03	0.1	0.1	0.2	0.1

4. 結果及び考察

1) シロキサンの高精度分析法開発

a 機材ブランクの確認結果

VMS分析に使用する実験器具類、分析機器部品（表-2）についてVMSブランクレベルを確認した。これらGC/MS分析結果を図-11に示した。試料の一部を取り分け秤量したものについてはVMSの溶出濃度で、試薬ビンなど試料全体を定量のヘキサンで洗ったものについてはGC/MS注入あたりのVMS量で評価した。なお、VMSブランクレベルには、GC/MSヘキサン注入時の機器ブランクを差し引いた値を用い、機材ブランクが機器ブランクより低い場合には検出下限未満とした。図-11には特にバックグラウンド汚染が懸念される環状VMSの結果について示した。なお鎖状VMSのブランクレベルは、ほとんどの機材について検出下限未満であった。

パージトラップ抽出器具に用いるチューブ類については、バイトンやPFAなどフッ素系チューブのVMSブランクは検出下限未満であった。吸引ラインに繁用されるシリコンチューブについては、未処理のものとは130℃で吸引乾燥したものを分析した。当然ながら双方から高い濃度でVMSが検出されたが、加熱処理によりVMS溶出濃度は1/3～1/100に低減した。バイアルシールについては、フッ素ゴム、ブチルゴム、PTFE/シリコンを試し、フッ素ゴム製品のブランクレベルは、すべての対象物質について検出下限未満であり使用に支障無いことが示された。一方で、一般的なGC/MS分析で多用されるPTFE/シリコン製バイアルシールからは約300 ppmと最高濃度の環状VMSが検出された。GCインレットセパタムについても、フッ素ゴム製であるmicrosealからは対象物質は検出されなかった。低ブリードセパタムからは、D3が比較的高濃度で検出された。アルミホイル、

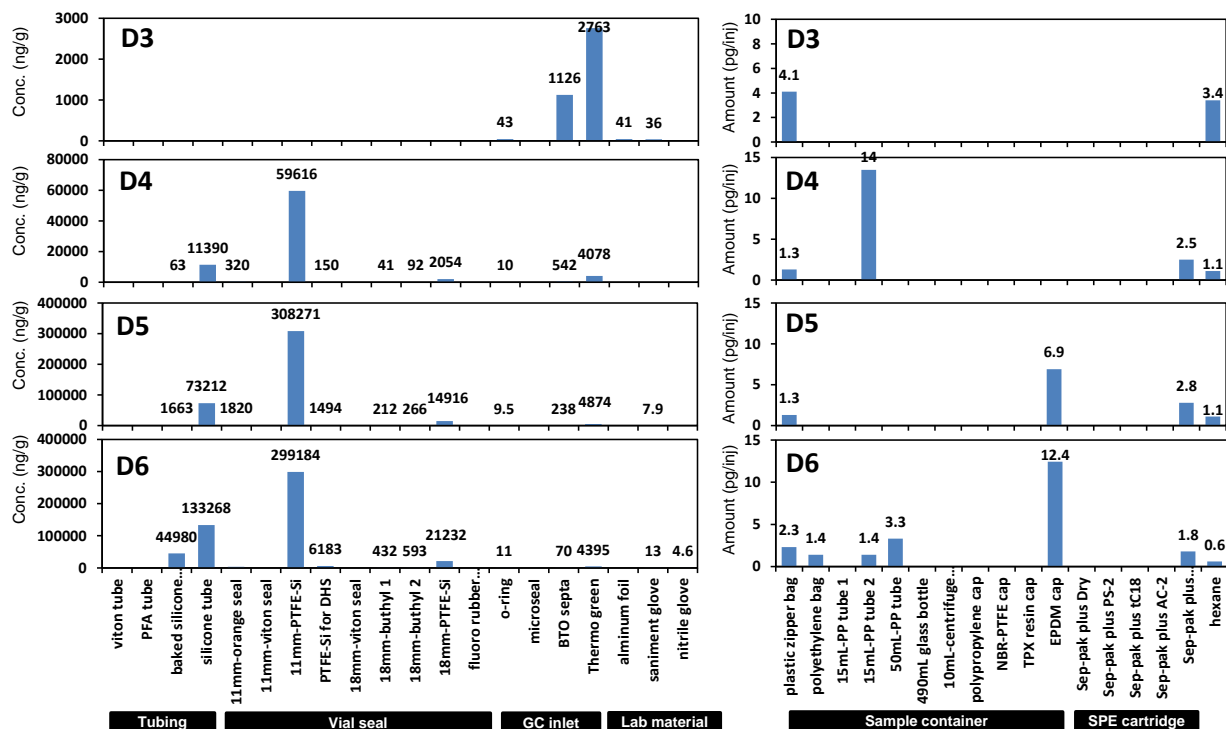


図-11 機材のVMSブランク試験結果

ニトリル手袋などは、機器ブランクとほぼ同等で有り、洗浄無しでそのまま使用できることが確認された。サンプル容器類については、数pg/injとほぼ機器ブランクと同等であったが、一部PPチューブからD4が検出され（14 pg/inj）、使用前にブランクレベルを調査することの重要性が確認された。SPEカートリッジは溶媒洗浄後に2 mLのヘキサンを通液してブランクを確認しており、Sep-pak plus PS AIR以外はすべて不検出であった。これら機材ブランク試験の結果をもとに、できる限りブランクレベルの低い機材を選定し、以後の分析法検討を行った。

b GC/MS分析法の検討結果

GC/MS分析においては、GCインレットセプタムなど抽出液の直接触れる部分が存在するため、素材の選定や使用温度など条件検討が重要である。我々の研究グループでは、既報¹⁾においてセプタムの種類や使用温度によるGC/MSのVMSブランクレベルの変化を詳細に調査しており、この設定条件を基にすべての対象物質についてブランクレベルやピーク形状の最適化を試みた。インレット温度は、VMSブランク低減と検出感度がバランス良く得られる200℃とし、セプタムには低ブリードのBTOの使用を基礎条件とし、GCオープン温度、インレットライナー等を検討した。各条件におけるVMS標準試料のクロマトグラムを図-12に示した。

まず初期条件において高揮発性であるD3、L3ピークのブロードが確認された。これら高揮発性成分についてもシャープで再現性の良いピークが得られるようオープン昇温条件（20℃/min、40℃/min）やインレット温度（200℃、230℃）を試したところ、若干の改善がみられたが、ピークのテーリングを完全に解消することができなかった。そこでGC注入成分の全量を効率よく分析カラムに導入できるプレスフィット型のスプリットレスライナー（Connectite、SGE社製）を用いてピーク形状を確認した。その結果D3、L3についてもシャープなピーク形状を得ることに成功した。また、他の対象物質についてもピーク割れなどを改善することができ、再現性の向上につながると考えられた。分析感度を初期条件と比較したところ、ピーク高さベースで1.4～3.5倍高くなった。特にD3については、3.5倍と飛躍的な高感度化に成功した。確立したGC/MS分析条件を表-8及び表-9に示した。

プレスフィット型のスプリットレスライナーは効率よく試料を導入できる一方で、導入後のインレットページができないない、全量導入のためライナー及びGCカラムが汚れやすいなどの欠点がある。そのため、試料抽出液のクリーンアップにおいて、着色成分や鉍物油・脂質等の難揮発性成分を徹底して除去する必要がある、次の環境試料の分析法開発において検討した。

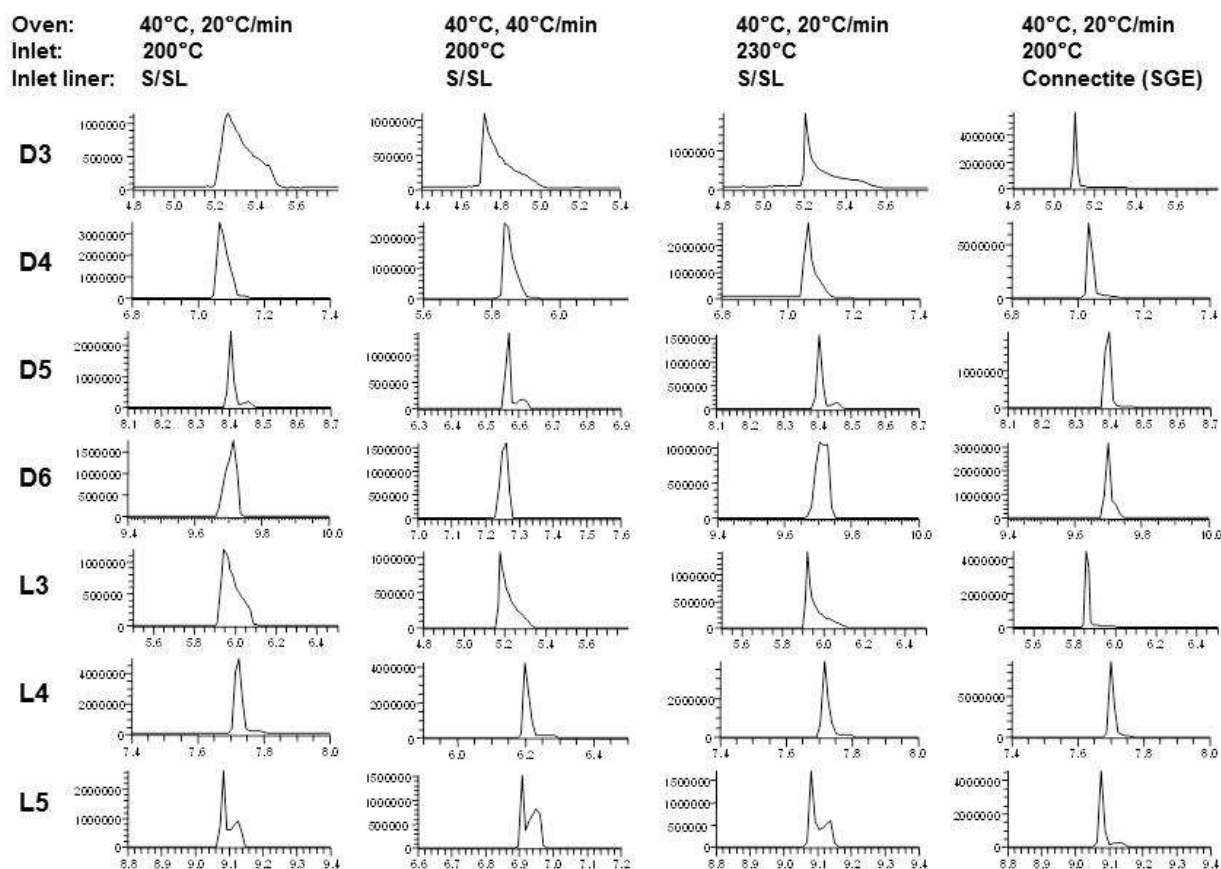


図-12 GC/MS分析条件とVMS標準液のクロマトグラム

表-8 GC/MS分析条件

Instrument	GC/MS, Trace GC Ultra/ ISQ (Thermofisher Scientific)
GC Inlet	Press-fit inlet liner (SGE) at 200°C
GC column	Pre-column, non-polar, 1m x 0.32 mm i.d. (Supelco) DB-5ms, 30m x 0.25 mm i.d. x 0.25 um film (Agilent)
GC oven temp.	40°C (3min), 180°C at 20°C/min, 280°C at 60°C/min (1min)
Ion source	EI-SIM, at 250°C

表-9 対象物質のMSモニターイオン

Compound	Ion monitored	
	Quant	Monitor
D3	207	191
D4	281	265
D5	355	267
D6	341	429
L3	221	205
L4	207	295
L5	281	369
13C4-D4	285	268
13C5-D5	360	270
13C6-D6	345	435

確立した分析条件において、注入溶媒に対する標準試料のGC/MS感度と機器ブランクの違いについて調査した(図-13)。ここで鎖状VMSの機器ブランクはほぼ検出下限未満であったため結果に含めない。従来のVMS分析では、標準試料の調整にヘキサンを用いることが多い。そこでヘキサン標準液を基準として、ジクロロメタン(DCM)、アセトン、アセトニトリル(ACN)の各標

標準液の分析感度を相対強度（ピーク高さ）で表示した。各標準液の相対強度は対象物質により異なるものの、概ねヘキサン、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリルの順に高かった。特にアセトニトリル溶液の相対強度が低く、ヘキサン溶液の40%未満のものが半数以上を占める。対して各溶媒の機器ブランクは、概ねヘキサン、アセトン、アセトニトリル、ジクロロメタンの順に高い結果であった。この結果からヘキサン溶液はGC/MSで比較的高感度で分析できるものの、同時に機器ブランクを押し上げることが判明した。そこで本分析法開発においては、GC/MSで比較的高感度で分析でき、かつ機器ブランクの最も低いジクロロメタンを検量線作成用標準液や抽出溶媒に用いることとした。ジクロロメタンは、毒性を有し、労働安全衛生法の該当有機溶剤であることから、使用量を極力抑えるよう配慮した。

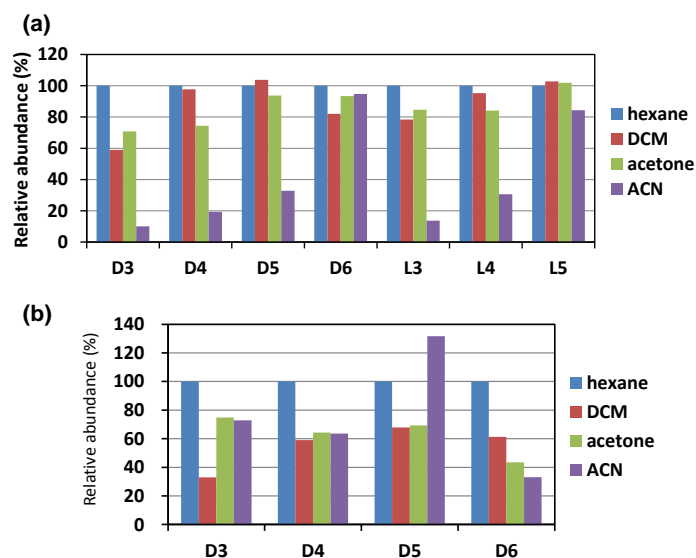


図-13 各種溶媒で調整した標準液のGC/MS感度比較 (a)とその溶媒の機器ブランク (b)

そこで本分析法開発においては、GC/MSで比較的高感度で分析でき、かつ機器ブランクの最も低いジクロロメタンを検量線作成用標準液や抽出溶媒に用いることとした。ジクロロメタンは、毒性を有し、労働安全衛生法の該当有機溶剤であることから、使用量を極力抑えるよう配慮した。

c 水中VMSの分析法検討結果

水中VMSの分析法としてPT-溶媒溶出-GC/MS法を検討した。PT抽出について、ページ温度、超音波アシストの有無など、抽出条件の違いによる目的物質の抽出効率を比較するため、まずVMSの添加回収試験を行った。ヘキサン洗浄水に100 ngのVMS（アセトン溶液）を添加し、各種抽出条件から得られたVMS回収結果を図-14 (a)に示した。このときのページ流量は0.6 L/minで30分間とした。回収試験の結果、高揮発性であるD3、L3の回収率が70~80%程度と他の目的物質と比較して若干低かったものの、どの抽出条件に

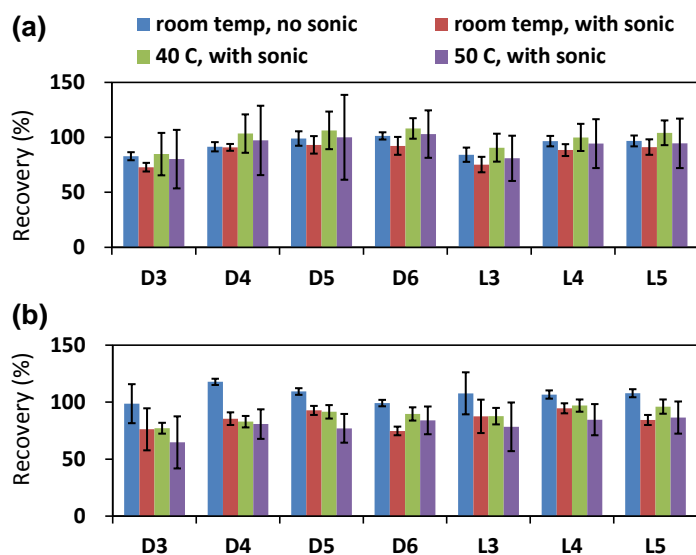


図-14 ヘキサン洗浄水を用いた添加回収試験結果 (a)と河川水を用いたマトリックス添加回収試験結

においても回収率は良好であり、抽出条件による回収率の違いはみられなかった。次に同様の抽出条件において、SS量の多い河川水（雨天時採水、SS: 97 mg/L）を用いてマトリックス添加回収試験を行った（図-14 (b)）。その回収率は、ページ温度50℃、超音波アシスト有の場合に他と比較し

て約10~20%低かったものの、すべての抽出条件についてVMS回収率は概ね80%以上の結果が得られた。マトリックス添加回収率を求めるためには、標準物質添加無しと同じ試料を分析し、もともと河川水に含まれる対象物質の濃度を求める必要がある。この河川水中D5の濃度を各抽出条件で比較すると、最も弱い抽出条件（パージ温度：室温、超音波アシスト無し）の場合は62 ng/L、最も強い抽出条件（パージ温度：50℃、超音波アシスト有り）の場合は170 ng/Lとなり、抽出条件により約3倍の違いが確認された。これは河川水に添加したVMSは容易に抽出されるものの、実際の環境水中に存在するVMSの抽出状況は、用いる抽出条件により大きく異なることを示している。VMSの水溶解度は低いため、その大部分は粒子吸着態として環境水中に存在するものと推測される。今回の添加回収試験では、標準物質添加後に平衡化のため約10分間の静置を行ったが、実環境試料中のVMS存在状態を再現したとは言い難い。VMSのような水に溶けにくく揮発性が強い物質については、マトリックス添加回収試験の結果から抽出効率を評価することは困難であると判断した。そこで本研究では、実環境水中に含まれるVMS抽出効率の評価として、試料パージ時間の違いに対するVMS濃度の変化を観察し、対象物質の抽出量が最高濃度に達するまでに必要なパージ流量を検討した。実験には、実際の分析試料を想定し、河川水のほか、下水放流水、工場排水を準備した。これら試料水を標準物質添加無しで、それぞれ30、90、120、180分間パージしたときのVMS濃度の推移を図-15に示した。このときの抽出条件は、パージ流速1 L/min、パージ温度50℃、超音波アシスト有りとした。なお、鎖状VMSについては実試料中濃度が極めて低いことから、物性の近い同じSi-Oユニット数の環状シロキサンの結果から評価することとした。すべての環状VMSについて、90分までパージ時間増加に伴うVMS濃度の増加が確認された。以後120分間、180分間とパージ時間の延長による顕著な濃度増加は確認されなかったため、本抽出条件ではパージ時間120分で試料中に含まれる対象物質がほぼ全量回収できると判断した。

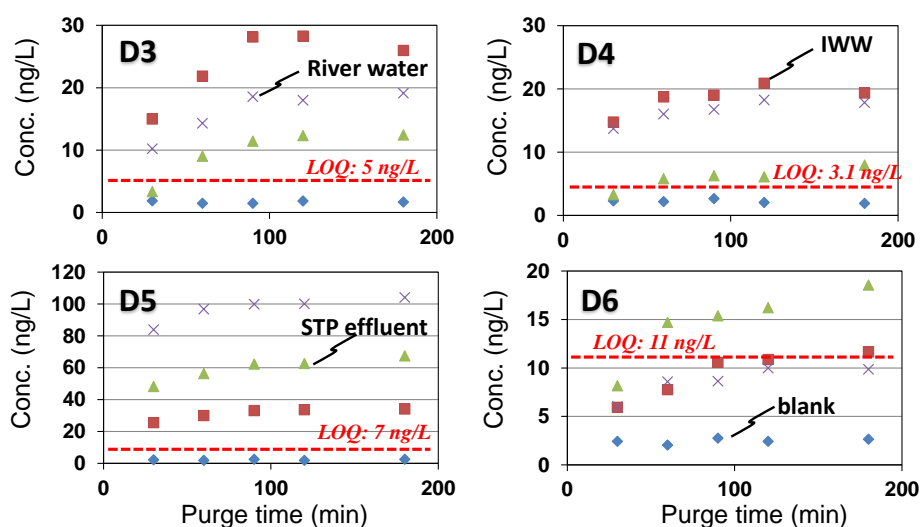


図-15 河川水、工場排水（IWW）、下水処理水（STP effluent）を用いた試料パージ時間に対するVMS抽出濃度の変化

本実験結果からPT抽出条件を決定した。その分析フローを図-16に示した。この方法の検出下限 (LOD) ・定量下限値 (LOQ) を表-10に示した。また、GC/MS分析時の検量線データと検量線作成用標準液 (5 pg/μL、1 μL) の繰り返し分析から得られた装置の検出下限・定量下限値を併せて示した。その方法の検出下限値はsub-pptからpptレベルと、従来のPT-加熱脱着-GC/MS法⁹⁾と比較して約一桁の高感度化に成功した。また本法による操作

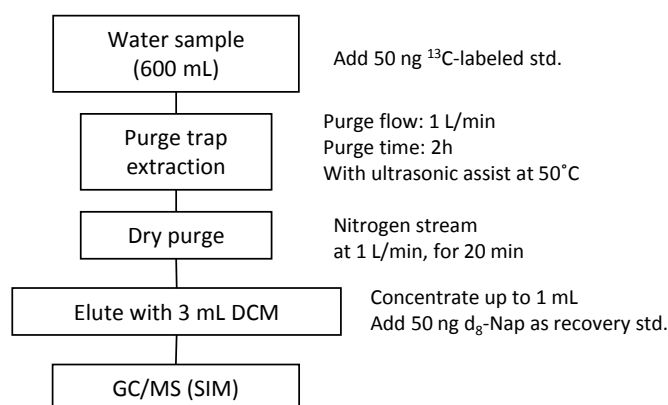


図-16 水中VMSの分析フロー

ブランク試験から (表-10) 、方法の定量下限値と同レベルで環状VMSが検出されたが、これらブランク値のばらつきは小さく、ブランク管理ができていているものと判断される。実際の試料水分析においては、毎回操作ブランクを確認し、得られたブランク値を差し引いて濃度を求めることとした。

表-10 VMS分析における検量線情報、装置及び方法の検出・定量下限値

	Calibration curve 5 points, n=3 each		Instrument (pg) (5 pg inj, n=7)		Method (ng/L) ^a (5 pg inj, n=5)		Procedural blank (ng/L, n=5)		
	RRF	r^2	IS	LOD	LOQ	LOD	LOQ	average	SD
D3	1.78	0.9962	D4 [methyl- ¹³ C ₄]	0.7	2.2	2	5	2.0	0.8
D4	1.51	0.9988	D4 [methyl- ¹³ C ₄]	0.4	1.3	0.9	3.1	2.3	0.3
D5	1.00	0.9999	D5 [methyl- ¹³ C ₅]	0.2	0.8	2	7	3.8	1.2
D6	1.02	0.9979	D6 [methyl- ¹³ C ₆]	0.2	0.6	3	11	3.6	0.8
L3	1.35	0.9989	D4 [methyl- ¹³ C ₄]	0.5	1.6	0.6	1.8	ND	-
L4	1.82	0.9965	D4 [methyl- ¹³ C ₄]	0.3	1.1	0.6	1.9	ND	-
L5	1.69	0.9997	D5 [methyl- ¹³ C ₅]	0.3	0.9	0.7	2.5	ND	-

^a Calculated based on 0.6 L for sample volume and 2 μL for injection volume

d サンプリング方法・試料安定性試験の結果

サンプリング方法の検討として、ヘッドスペース有り・無しで試料水をネジロビンに採取し、6時間保管後に濃度の違いを確認した。また、ヘッドスペース無し試料は採取後すぐに保冷保管、ヘッドスペース有り試料は常温のまま実験室まで運搬した。試験には下水放流水を用いた。試験結果 (n=3) を表-11に示した。双方のサンプリング法から得られたVMS濃度を比較すると、D3以外すべてのVMSについてヘッドスペース無しの濃度が約20%高いことがわかる。平均濃度がほぼ同じであったD3についても、ヘッドスペース有りの方がばらつき (標準偏差) が大きい。この結果から、採取後速やかに分析する場合でもVMSの一部はヘッドスペースに移行してしまうことがわかった。VMSのサンプリングは、極力ヘッドスペース無しで採水し、直ちに保冷保存することとした。

水試料中VMSの安定性試験の結果を図-17に示した。試料採取日後すぐに分析した濃度結果（0日目）を基準とし、保存期間に対するD5濃度の減衰を相対濃度で示した。ここで、上記PT抽出効率確認と同様の理由によりスパイク水を用いる安定性評価は困難と判断し、環境中の濃度割合が最も高いD5を評価の指標とした。D5濃度の推移は保存日数とともに緩やかな減衰を示し、15日後には約20%減少した。試験期間の47日後には、最終的に37%減少した。試料保存に際して、VMSの揮散を防ぐため試料ビンを逆さにしていたことから、D5の損失原因として生分解が考えられたが、確認のためには滅菌した試料の保管試験等が必要である。実際の環境試料分析に際しては、95%以上の回収が確認された4日以内を目安に試料抽出作業を行うこととした。

表-11 サンプルング法の違いによる
水中VMS濃度（ng/L）の比較

	With Headspace		Non Headspace	
	Mean	SD	Mean	SD
D3	33	7	32	0.9
D4	13	2	17	0.9
D5	292	11	351	10
D6	21	0.8	27	0.7
L3	ND		ND	
L4	ND		ND	
L5	1.9	0.1	2.5	0.1

ND: not detected

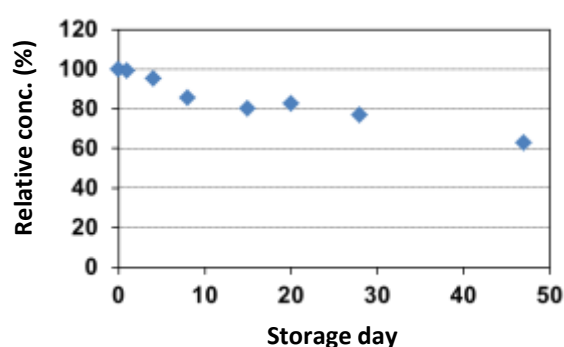


図-17 試料保存期間に対する水中D5濃度の推移

e 試料直接導入法の検討結果

DHS法を用いる試料前処理について、パージ流量、パージ温度、試料平衡化温度・時間などの諸条件の最適化を行った。まず機器ブランク確認のため、DHSパージ流量に対する機器ブランクの違いを調査した。パージ流量：100 mL、500 mL、1L、2L、3Lにおける機器ブランクは、パージ流量の増加とともに高くなる傾向が示された。その原因としてパージガス（配管・接続等）由来のVMSが考えられたため、DHS導入直前の高純度窒素ガス配管にガストラップを接続し、パージガス由来のブランクを低減した。次に捕集剤であるTenaxチューブのブランクをTDU空チューブ分析と比較したところ、環状VMSについて20倍以上の差がみられた。この結果から、新品のコンディショニング済みTenaxチューブであってもVMSに汚染されていることが判明し、TenaxチューブをDHS使用直前に高温加熱処理して用いることとした。DHSサンプリング前の試料平衡化条件は、広範囲の揮発性成分分析に実績のあるサンプル加温80℃、加温時間15分とし、添加回収試験を行った。このときDHSサンプリング条件は、パージ流量60 mL、ドライパージ流量900 mL、トラップ温度25℃、トランスファー温度80℃とした。DHS-TDU-GC/MS分析から得られたクロマトグラムを図-18に示した。VMS回収率の基準として、標準液を直接TDUに注入し分析した。この試料前処理条件において、対象物質はほぼ80%以上回収できたため、この条件を装置の基本設定として以後の検討を行った。純窒素ガスラインにはガストラップを使用した。DHSパージガス（又は装

置内部のガス接触部品)に由来する機器ブランクを完全に排除することができなかった。そこで試料汚染の可能性のあるパージガス流量をできる限り少なくする分析条件を検討した。DHSサンプリングでは、ヘッドスペースのパージ後に水分除去の目的でTenaxチューブのドライパージを行う。パージ流量の大部分はこのドライパージにおいて使用される。そこでドライパージを行わないDHSサンプリング条件として、トラップ温度を25℃から40℃に変更し、水分がTenaxチューブに捕集されない方法を用いた。DHSパージ流量(20 mL、40 mL、60 mL)に対する対象物質回収率の違いを表-12に示した。トラップ温度を高く設定したため高揮発性分D4の破過が懸念されたが、その回収率は概ね80%以上と良好であった。D6の回収率はパージ流量により55~66%と違いがみられたものの、パージ流量20 mLの場合でも50%以上が回収されたため、流量の最も小さい20 mLをDHSサンプリング条件とした。確立したDHS-TDU-GC/MS分析条件を表-13に示した。

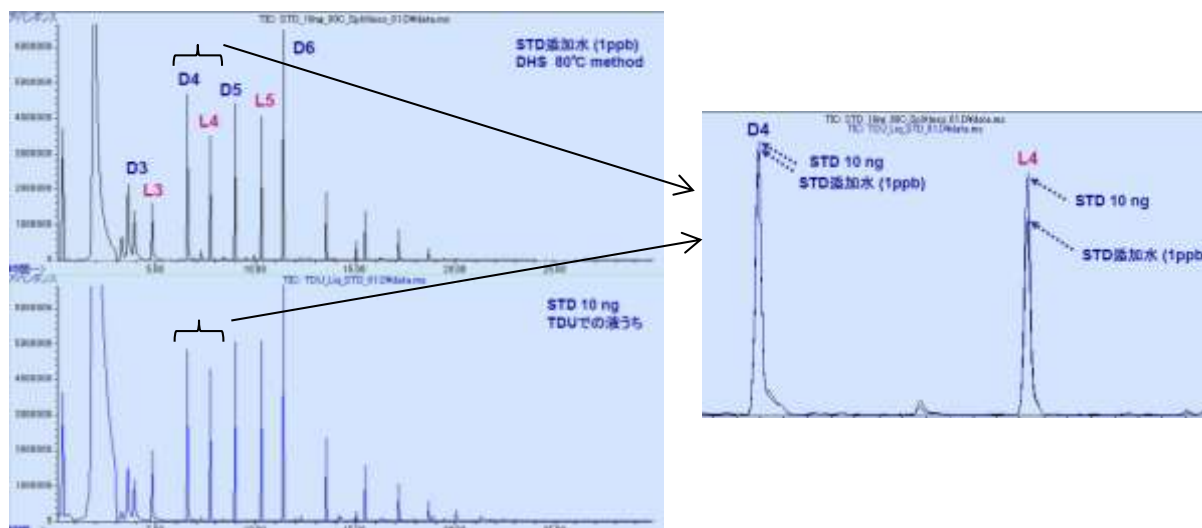


図-18 DHS-TDU-GC/MS分析から得られたVMSのクロマトグラム：DHS処理時とTDU液打ち時のピーク強度比較

表-12 DHSパージ流量とその内標準物質回収率

Purge volume	Recovery %		
	$^{13}\text{C}_4\text{-D4}$	$^{13}\text{C}_5\text{-D5}$	$^{13}\text{C}_6\text{-D6}$
20mL	89	82	55
40mL	79	73	59
60mL	92	86	66

表-13 DHS-TDU-GC/MSの分析条件

DHS (Gerstel)	
Incubation	80°C, for 15min
Purge volume	20 mL at 10 mL/min, non-dry purge
Trap temp	40°C
Transfer temp	80°C
TDU (Gerstel)	
Temp	30°C (0.1min), 280°C at 720°C/min (3min)
Mode	Splitless
GC (Agilent, 7890A)	
Oven temp	40°C (3min), 180°C at 20°C/min, to 260°C at 40°C/min
Inlet	Solvent vent mode, split 1:30
	Use CIS-4, 10°C (0.2 min), 250°C at 12°C/min (10min)
MS (Waters, GCT Premier)	
Scan range	60-600, EI+, 0.5 sec/scan
Resolution	R=7000

この方法を用いて検量線の作成及び添加回収試験による検出下限値の算出を行った。検量線作成用試料は、10 mLのヘキサン洗浄水にVMS標準溶液（0 ng、0.5 ng、1 ng、2 ng、4 ng）及び内標準溶液（1 ng）を添加して調整した。得られた検量線の直線性は $r^2 = 0.977$ (D6) ~ 0.999 (D4)であった（表-14）。添加回収試験（1 ng添加、n=5）から得られた検出下限値は、D4: 53 ng/L、D5: 55 ng/L、D6: 150 ng/Lであった（表-11）。D6については、装置バックグラウンド変化の影響により、他の物質よりも検出下限値が高い結果となった。さらに本分析法を実試料分析へ適用した。試料には下水処理水を用いた。10 mLの試料に1 ngの内標準物質を添加し、DHS-TDU-GC/MSを用いて全自動連続分析（n=3）を行った（表-14）。その結果、D5の平均濃度は557 ng/L、D4及びD6は検出下限未満であった。環境試料中の主要VMSであるD5について、10 mLの極少量のサンプル処理で実試料から検出可能な測定感度を達成した。またその分析精度（ばらつき）はRSD 4.1%と良好であった。

DHS-TDU-GC/MSを用いるVMS分析法は高濃度試料のスクリーニングには適用可能であるが、PT-溶媒溶出-GC/MS法と比較すると感度が1~2桁劣るため、環境試料の分析にはPT-溶媒溶出-GC/MS法を用いることとした。

表-14 DHS-TDU-GC/MS分析から得られた検量線、方法の検出下限値、及び実試料分析結果

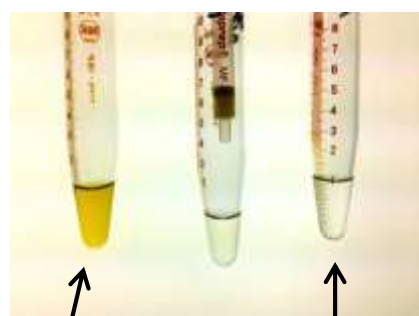
	Calibration std. r^2	LOD (ng/L)	Sample concentration (ng/L)	
			mean (n=3)	SD
D4	0.999	53	<53	NA
D5	0.999	55	557	23
D6	0.977	150	<150	NA

f 固体試料中VMSの分析法検討結果

底質・生物の固体試料クリーンアップ法として、PTの適用を検討した。河川底質（両国橋）、ニジマス（芦ノ湖）の抽出液をそれぞれ準備し、ページ流量、添加溶媒の種類（アセトン又はヘキサン）、塩析効果の条件の違いによるPTクリーンアップの回収率を調べた。検討したPTクリーンアップ条件とその回収率を表-15に示した。まず底質クリーンアップ試験における内標準物質の回収率は、Method 1~4のアセトン抽出液の場合、ページ流量の増加とともにD4、D5回収率は向上（~99%）した。比較的揮発性の低いD6の回収率は35~64%と低かった。そこで抽出液をヘキサンに変更し、塩化ナトリウム添加（10%）による塩析効果を試した（Method 7~10）。このとき抽出にはヘキサン/アセトニトリル混合溶媒を用いるが、ヘキサン層のみを回収し抽出液とした。得られたD6の回収率は86%と飛躍的な向上が確認された。このときのページ流量は1 L/minで60分間であった。同条件においてD4、D5についても90%以上の高回収率が得られたため、このMethod 7を底質抽出液のPTクリーンアップ条件とした。実試料を処理した抽出液の写真を図-19に示した。クリーンアップ前の抽出液は着色成分が多く深い黄色である。対してPTクリーンアップ後の抽出液は透明であり、そのクリーンアップ効果は写真からもはっきりわかる。

表-15 底質・生物試料のPTクリーンアップ条件とその内標準物質の回収率

Parameter	Method 1	Method 2	Method 3	Method 4	Method 5	Method 6	Method 7	Method 8	Method 9	Method 10
Extraction solvent	acetone	acetone	acetone	acetone	hexane/ acetonitril	hexane/ acetonitril	hexane/ acetonitril	hexane/ acetonitril	hexane/ acetonitril	hexane/ acetonitril
Purge flow rate (L/min)	0.6	0.6	0.6	1	1	1	1	1	1	1
Purge time (min)	30	60	90	120	120	180	60	90	120	180
Water bath temp.	50	50	50	50	50	60	60	60	60	60
NaCl (10%)	no	no	no	no	no	no	add	add	add	add
Recovery % for sediment										
¹³ C ₄ -D4	86	85	87	88	82	87	94	NA	83	87
¹³ C ₅ -D5	73	84	88	99	82	88	92	NA	84	84
¹³ C ₆ -D6	56	58	64	35	71	79	86	NA	80	81
Recovery % for fish										
¹³ C ₄ -D4	NA	NA	81	NA	74	81	88	88	93	92
¹³ C ₅ -D5	NA	NA	31	NA	69	69	86	87	93	93
¹³ C ₆ -D6	NA	NA	4	NA	50	52	82	85	90	92



Conventional method
Shaking extraction
solvent

Result of PT
clean up

図-19 抽出液の比較：従来法と
PTクリーンアップ後の写真

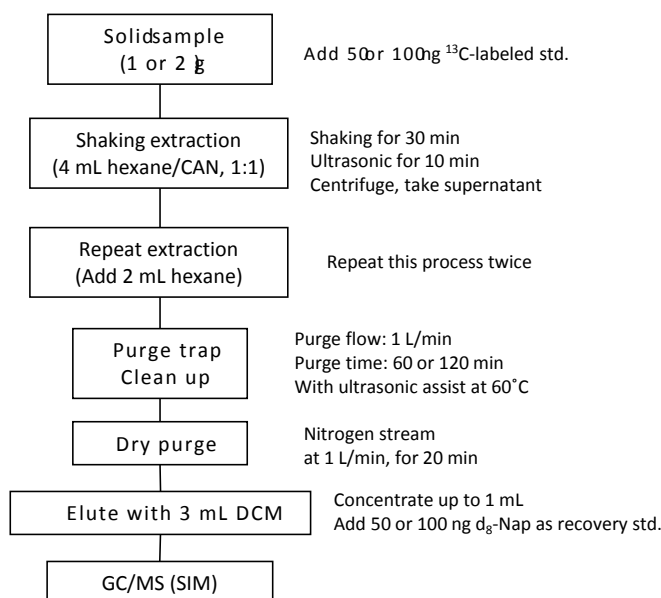


図-20 底質・生物試料のVMS分析フロー

魚抽出液のクリーンアップ試験における内標準物質の回収率は、底質と同様にアセトン抽出液の場合、D6の回収率は4%と極めて低かった。同じくヘキサン抽出液、塩化ナトリウム添加による回収率を確認したところ、80%以上と飛躍的な回収率の向上がみられた。パージ時間（60、90、120、180分、それぞれMethod 7～10）の違いによる回収率は、パージ時間120分まで時間の延長に伴う若干の回収率向上がみられた。よって十分な回収が得られたMethod 9の条件を生物抽出液のPTクリ

ーンアップ条件とした。

これら確立した固体試料の分析フローを図-20に示した。分析法の精度管理データとして、溶媒振とう抽出、PTクリーンアップ、濃縮の一連の作業について繰り返し分析を行い（n=5）、その分散から方法の検出下限値を求めた。得られた検出下限値は、底質（試料量1 g、1 μ L inj）の場合、環状VMSで1.9~17 ng/g dry wt、鎖状VMSで0.6~0.7 ng/g dry wtであった。生物（試料量2 g、2 μ L inj）の場合、環状VMSで0.5~4.3 ng/g wet wt、鎖状VMSで0.1~0.2 ng/g wet wtであった。添加回収試験（100 ng添加、n=3）による目的物質の回収率は72~98%と、環状及び鎖状VMSともに良好であった。

g 環境試料分析による分析法の評価

上記開発した分析法の性能評価として、平成24年度に東京湾流入河川から採取した河川水、底質（各9地点）、及び魚類（3地点、14試料）を分析した（表-3）。なお、VMS濃度分布等の考察については、「3)シロキサンの河川・沿岸域における環境動態及び環境残留特性の解析」で詳しく述べる。

河川水：

すべての地点からVMSが検出され、環状及び鎖状VMSの総濃度（ Σ VMS）は31~470 ng/Lの範囲であった。水分析における操作ブランク値（ND~3.8 ng/L）は、環境水中VMS濃度と比較して十分低い濃度であり、開発した分析法が環境モニタリングに十分適用可能な分析感度を達成していることがわかった。トラベルブランク（n=3）試料中のVMS濃度は、操作ブランク値を差し引いた場合、すべての対象物質について検出下限値未満であり、水試料の輸送及び保管における試料汚染は、本分析法において無視できるものと判断された。各VMS濃度の割合は、D5が73%と高く、次いでD3（11%）、D6（8%）、D4（7%）の順であった。環状VMSのみでほぼ100%を占め、鎖状VMSはほとんどの調査地点で検出下限値未満であった。

内標準物質の回収率は、それぞれD4: 88 \pm 3%、D5: 91 \pm 3%、D6: 90 \pm 3%と良好であった。環状VMS

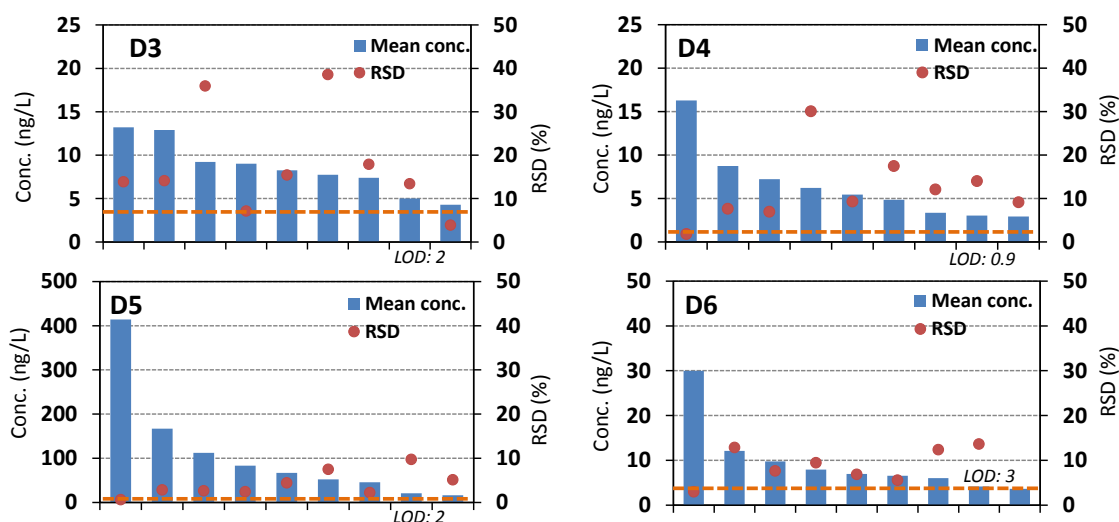


図-21 河川水中VMS濃度と相対標準偏差の関係

の濃度と3重測定から得られたRSDの関係を図-21に示した。河川水分析における環状VMSのRSDは0.6～39%の範囲であり、低濃度のD3及びD4について30%付近のばらつきが確認された。しかしながら、環境中VMS濃度の大部分を占めるD5については、すべての試料について変動係数が10%未満と良好であった。中でもばらつきの大きかったD3については、その原因としてサロゲート物質が存在しないことが挙げられる。今後さらなる分析精度向上のためには、サロゲート物質など標準品作成も視野に入れた研究開発が必要と考えられる。

底質：

ΣVMS濃度の平均は760 ng/g dry wtで、その濃度範囲は検出下限未満～1900 ng/g dry wtと調査地点により大きな差が示された。ブランク試験から、D5、D6がともに12 ng/g dry wtで検出されたため、環境試料の濃度計算において、これらブランク値を差し引いた。化合物別の濃度組成は、D5の割合が88%と高く、次いでD6が10%を占める。D3、D4、及び鎖状VMSはほぼ不検出であった。

底質分析における内標準物質の回収率は、それぞれD4: 95±8%、D5: 100±7%、D6: 96±6%と良好であった。隅田川底質の3重測定結果から得られた濃度のばらつきは、RSD 4～7%と良好であり、低濃度の鎖状VMSについても高精度で分析可能である。

魚類：

養老川、荒川、多摩川の中流域から採取した魚類14試料について開発した分析法を適用した。分析には2 gの湿潤試料を供した。内標準物質の回収率は、それぞれD4: 90±5%、D5: 92±8%、D6: 87±8%と良好であった。生物試料分析においては、抽出液に含まれる脂質の影響により内標準物質の回収率低下が起り得る。そこで得られた回収率と試料の脂質%の関係を図-22に示した。脂質%の高い試料について、化合物により若干の回収率の差がみられるが、 K_{ow} の高いD6についても概ね80%を確保できており、本分析法における脂質の影響は小さいことが示された。同一試料の3重測定から求めた濃度のばらつきは、環状VMSについてRSD 0.8～10%と良好であった。一方で、検出下限以上、定量下限未満の極低濃度であったL6については、比較的大きなばらつき（RSD: 38%）がみられた。

魚類中ΣVMS濃度の平均は590 ng/g wet wtで、その濃度範囲は72～2200 ng/g wet wtと調査地点により大きな差がみられた。化合物別VMSの濃度組成は、D5の割合が88%と高く、次いでD4が8%を占める。D3及び鎖状VMSはほとんどの地点で検出下限未満であった。

本研究において、開発した生物試料の分析法を用いて東京湾流域の魚類試料に適用したところ、得られた内標準物質の回収率は9割程度と良好であり、その分析感度は、環境中で主要な環状VMSを十分に検出可能なレベルを達成していることが判明した。

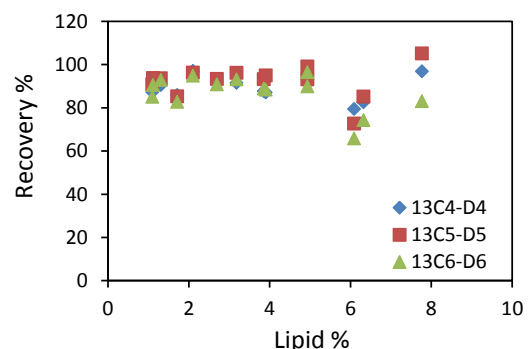


図-22 魚類分析における試料脂質含量と内標準物質回収率の関係

2) シロキサン発生源データの整備及び環境中への排出状況把握

a 下水処理施設からのVMS排出傾向

下水処理施設（25箇所）の放流水について、VMSの異性体別濃度を表-16示した。大中規模施設（18箇所）の放流水中ΣVMS濃度は190～1400 ng/Lの範囲で³⁰⁾、その平均値は610 ng/Lであった。小規模施設（7箇所）については99～2600 ng/Lの濃度範囲で、その平均値は720 ng/Lであった。両施設のVMS濃度の平均値は同程度であったが、小規模施設から比較的広い濃度範囲のVMSが検出された。その理由として、小規模施設についてはバッチ毎に下水処理を行っている施設が大部分であるため、施設やサンプリングの時間帯により下水の水質が大きく異なることが考えられた。いずれの規模の施設においても放流水中VMSの検出率は、D3、D4、D5、D6についてはほぼ100%、L3、L4については半数以上で不検出であった。L5については低濃度であるものの、8割の施設で検出された。放流水から検出された各VMSの濃度組成を図-23に示した。大中規模施設ではD5、D6、D4、D3の順に濃度組成が高く、それぞれ85%、5.7%、4.5%、4.3%であった。D4濃度の最高値を示したL-STP11では、D4濃度割合がVMS総濃度の14%であり、他の大中規模施設と比較して3倍程度高かった。小規模施設では、総じてD5、D3、D6、D4の順に高く、それぞれ77%、8.8%、8.2%、5.3%であった。しかしながら、小規模施設では環状VMSの濃度組成に大きなばらつきがみられ、特にD3及びD6については、施設により排出状況が異なることが示唆された。鎖状VMSについては、L-STP4を除く全ての施設において全体の1%未満と低い割合を示した。いずれの施設においてもD5

表-16 下水処理施設の放流水中VMS濃度分布 (ng/L)と検出割合

Compound	Large-scale STP (n=18)				Small-scale STP (n=7)			
	Mean	Median	Range	Detection frequency	Mean	Median	Range	Detection frequency
D3	20	20	6.6-33	18/18	23	25	2.4-43	7/7
D4	31	18	4.3-200	18/18	17	16	6.1-42	7/7
D5	530	440	150-1100	18/18	600	160	58-2200	7/7
D6	32	23	13-98	18/18	79	13	<3-260	6/7
L3	<0.6	<0.6	<0.6-1.1	1/18	<0.6	<0.6	<0.6	0/7
L4	0.7	<0.6	<0.6-1.7	9/18	0.7	<0.6	<0.6-1.9	2/7
L5	3.1	2.7	0.7-8.5	15/18	4.2	0.9	<0.7-13	5/7
Total	610	520	190-1400	NA	720	180	99-2600	NA

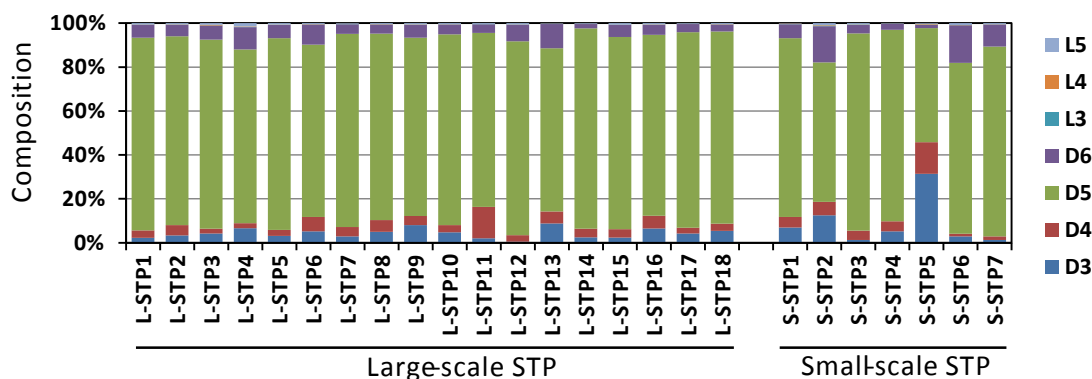


図-23 下水処理施設放流水中のVMS濃度組成

の濃度割合が高いことがわかった。

下水処理施設を介したVMS排出量を、下水放流水中VMS濃度と下水処理量の積により算出した(表-17)。L-STP2、7、9、12については、複数回行った調査の濃度平均値を用いた。下水処理施設からの公共用水域へのΣVMS排出量は、大中規模施設において0.48~270 kg/year、小規模施設において0.0077~0.2 kg/yearの範囲であり、当然のことながら下水処理量の多い施設のVMS排出量が高いことが確認された。下水処理量が年間22829万m³と最も多く、放流水中VSM濃度の比較的高かったL-STP1からのΣVMS排出量は年間270 kgと見積もられた。大中規模施設の平均ΣVMS排出量は年間42 kgであり、化合物別では、D5: 37 kg、D6: 2.2 kg、D4: 1.5 kgの順に高い値となった。全施設の合計から算出した人口一人当たりのΣVMS排出量は、年間120 mgと見積もられた。

国内において環状VMSに係る環境基準及び排水基準は設定されていないが、カナダでは他国に先んじてD4排出量削減の取り組みがなされている。カナダ環境省は、Chemical Management Planの一環として、工場排水中のD4を規制するPollution Prevention Planを2012年6月に公布した。これは、

表-17 下水処理施設における公共用水域へのVMS排出量 (kg/year) と人口一人当たりのVMS排出量 (mg/year/capita)

	D3	D4	D5	D6	L3	L4	L5	Total	Per capita (mg/yr/capita)
<i>Large scale STP</i>									
L-STP1	6.0	8.9	230	16	0.068	0.39	1.6	270	150
L-STP2	0.89	1.7	33	1.8	0.015	0.047	0.19	37	120
L-STP3	3.2	1.6	64	4.8	0.055	0.17	0.59	74	50
L-STP4	0.22	0.075	2.6	0.33	0.0053	0.0053	0.05	3.2	37
L-STP5	1.3	1.2	37	2.6	0.042	0.042	0.26	43	34
L-STP6	0.23	0.29	3.5	0.41	0.0049	0.0049	0.019	4.4	40
L-STP7	0.074	0.11	2.2	0.11	0.0014	0.0025	0.0091	2.5	58
L-STP8	0.024	0.025	0.41	0.02	0.00044	0.00044	0.0019	0.48	32
L-STP9	0.1	0.053	1	0.074	0.0012	0.0012	0.0068	1.3	37
L-STP10	2.3	1.5	41	2.1	0.026	0.055	0.24	47	65
L-STP11	0.16	1.1	6.1	0.31	0.0063	0.0054	0.029	7.7	720
L-STP12	0.048	0.23	7.6	0.71	0.0022	0.0083	0.061	8.7	260
L-STP13	0.12	0.073	0.99	0.15	0.0018	0.0018	0.0022	1.3	27
L-STP14	0.21	0.33	7.8	0.17	0.0022	0.011	0.023	8.6	150
L-STP15	1.5	2.4	54	3.3	0.034	0.1	0.44	62	96
L-STP16	2.8	2.5	35	2	0.026	0.059	0.23	43	86
L-STP17	2.9	1.8	61	2.5	0.063	0.057	0.19	69	91
L-STP18	4.1	2.5	66	2.4	0.092	0.083	0.28	75	93
Mean	1.4	1.5	37	2.2	0.025	0.058	0.23	42	120
<i>Small scale STP</i>									
S-STP1	0.00058	0.00041	0.0068	0.00053	0.000014	0.000014	0.000016	0.0083	8.9
S-STP2	0.00099	0.00049	0.005	0.0013	0.000024	0.000024	0.000064	0.0079	9
S-STP3	0.00027	0.00084	0.018	0.00077	0.000034	0.000034	0.000098	0.02	28
S-STP4	0.0027	0.0024	0.046	0.0014	0.000033	0.000033	0.000097	0.052	55
S-STP5	0.0024	0.0011	0.004	0.0001	0.000021	0.000021	0.000024	0.0077	11
S-STP6	0.006	0.0025	0.16	0.035	0.000043	0.0002	0.0018	0.2	220
S-STP7	0.0041	0.0054	0.29	0.033	0.000039	0.00024	0.0017	0.33	380
Mean	0.0025	0.0019	0.075	0.01	0.000029	0.000081	0.00054	0.09	100

年間100 kg以上のD4を製造及び使用する事業場の排水に適用されるもので、その目標値は濃度ベースで17.3 µg/L、総量ベースで3 kg/yearと定められる。カナダでは下水処理施設からの放流水は規制対象外としているが、ここでは参考のため、得られた下水放流水中VMS濃度及び排出量とこれら目標値を比較した。まず、濃度ベースで比較した場合、下水放流水中のD4濃度の濃度範囲は4.3～197 ng/Lであることから、今回検出されたD4の最高濃度と比較しても2桁低い濃度レベルであった。一方、排出量ベースで比較した場合、下水処理施設からのD4排出量の平均は0.88 kg/year、その範囲は0.0004～8.9 kg/yearであり（表-17）、1施設のみ目標値の3 kg/yearを上回った。また、大中規模施設のうち5施設についてはD4排出量が1 kg/year以上であり、これらは目標値の1/3を超える結果となった。下水処理施設からのD4排出量は下水処理量に強く依存するため、下水処理量の多い施設では総量ベースの目標値を上回る可能性が指摘された。

b 日内変動調査結果

下水処理施設におけるVMSの流入量及び排出量と生活サイクルとの関係を調査するため、埼玉県内で標準規模のL-STP2において、日内及び週内の詳細調査を行った。まず、日内変動調査について流入水及び放流水のΣVMS濃度、下水処理量、ΣVMS流入量の2時間毎の時間推移を図-24に示した。2時間毎の積算水処理量は、日内で7950～12260 m³の範囲で推移し、その平均値は10510 m³であった。流入水中ΣVMS濃度は、サンプリングを開始した1月28日10時から20時までは8400～10000 ng/Lとほぼ横ばいで、その後徐々に濃度が上昇し、1月29日2時にピーク（17000 ng/L）に達した。1月29日8時にかけて16000～17000 ng/Lの高い濃度範囲で推移した。

流入水中VMS濃度と水処理量の積から、2時間毎のVMS流入量を算出した。日内ΣVMS流入量は、サンプリングを開始した1月28日10時から20時までは89～107 gの低い値で推移し、1月28日22時から徐々に増加した。29日2時に最大値206 gを示し、1月29日8時にかけて緩やかに減少した。日内ΣVMS流入量の最小値（89 g、12時）と最大値（206 g、22時）の間には2.3倍の差がみられ、夜間におけるVMS流入量が多いことが判明した。

放流水の2時間毎の積算水量は、日内で6838～11050 m³の範囲で推移し、その平均値は9405 m³であった。放流水中ΣVMS濃度は630～930 ng/Lの範囲で、その平均値は810 ng/Lであった。VMS濃度の最小値及び最大値は、それぞれ1月28日12時及び同18時の試料から検出された。放流水中VMS濃度と放流量の積から算出したΣVMS排出量は4.8～9.5 gの範囲で、その平均値は7.6 gであった。VMS排出量の日内変動は、朝から正午にかけて値が低く、午後から翌朝にかけて高い傾向がみられた。日内の放流水中VMS濃度とVMS排出量の変動を比較したところ、VMS濃度については最大値と最小値の差が1.5倍であるのに対し、排出量に換算するとその差は2.0倍と大きいことがわかる。

場内での下水滞留（処理）時間はおおよそ11～12時間であることから、流入水中VMS濃度に影響される放流水中VMS濃度変化を評価するためには、その時間差を考慮する必要がある。そこで日内のVMS流入量及び排出量の変動が周期的であり、場内での下水滞留時間を12時間と仮定して比較したところ、2時に示した最大流入量に対応するように、12時間後の14時のVMS排出量が増加する傾向がみられた。しかしながらその傾向は流入水のように明確ではなく、理由として下水が処理場内で滞留中に常に混和されていること、また場内返流水の影響を受けていることが考えられる。

流入水及び放流水中VMS濃度の化合物組成を図-25に示した。流入水中VMS濃度の割合は、D5、

D6、D4の順に高く、それぞれ平均で87%、6.7%、4.8%であった。D3及び鎖状VMSについては、1%未満と低い割合であった。D4については、28日10時から同20時にかけて割合が8.1%まで増加し、その後徐々に減少する傾向がみられた。放流水についてはD5、D6、D3、D4の順に高く、それぞれ平均で81%、8%、6.2%、3.6%であった。

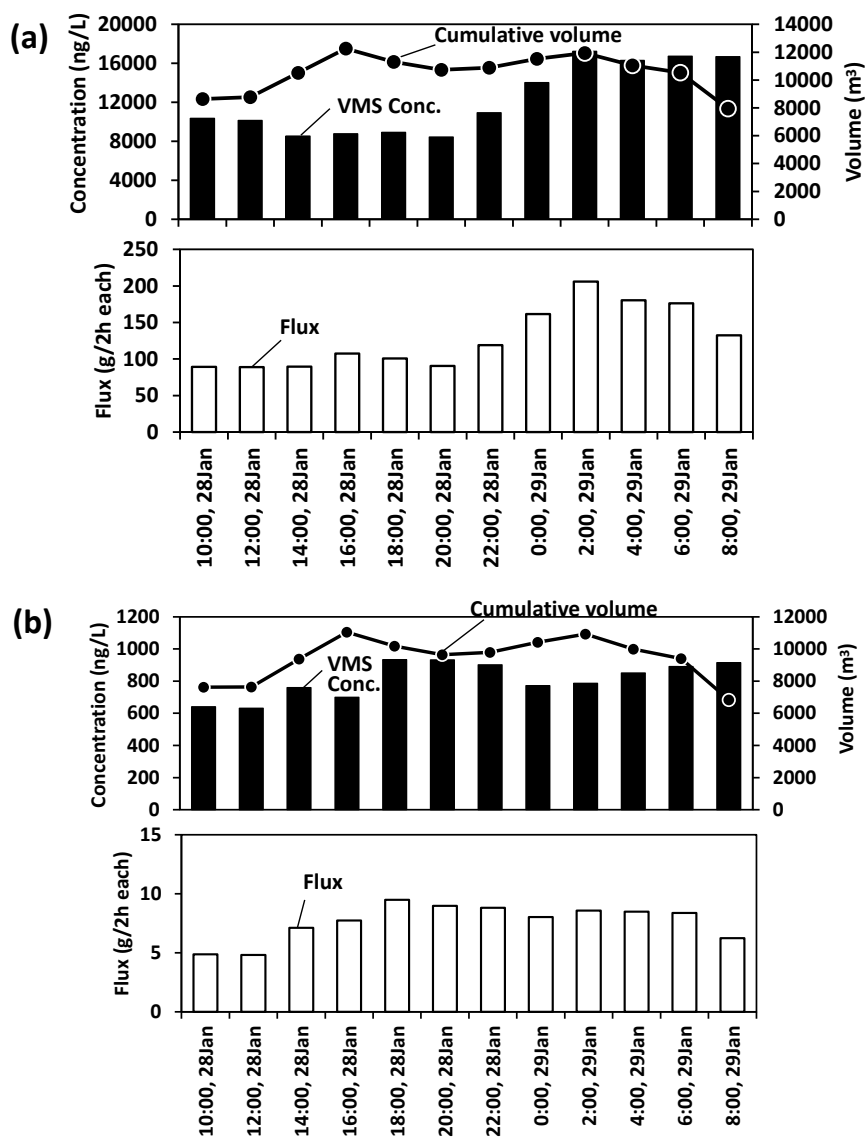


図-24 下水処理施設におけるVMS濃度とフラックスの日内推移：(a) 流入水，(b) 流入水

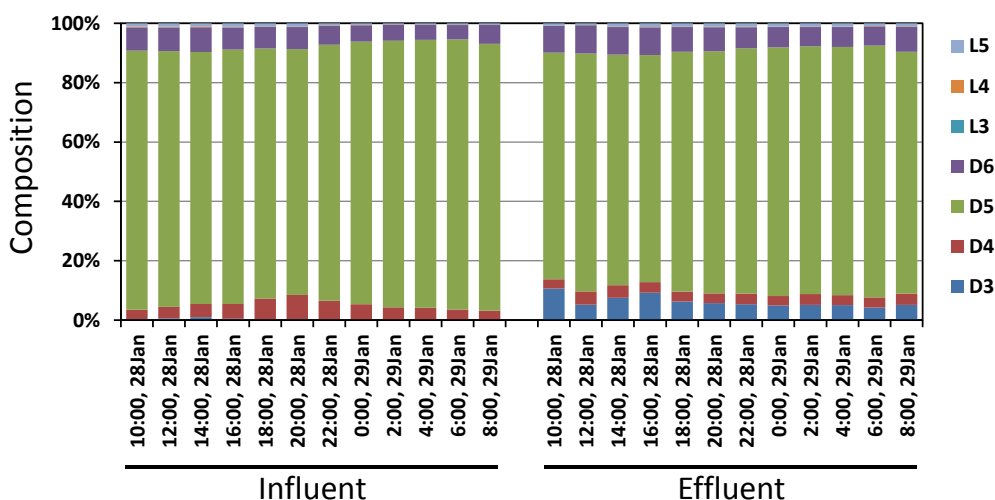


図-25 下水処理施設の日内変動調査における流入水及び放流水中のVMS濃度組成

c 週内変動調査結果

2014年2月25日から3月4日の連続した7日間の流入水及び放流水中VMS濃度及び流入・放流量を水処理量とともに図-26に示した。調査期間における水処理量及び放流量（1日の積算）は、それぞれ151870～166150 m³及び138823～153354 m³の範囲であった。流入水中ΣVMS濃度は9200～12000 ng/Lの範囲で、その平均値は11000 ng/Lであった。流入水中VMS濃度と水処理量の積から算出した1日間のΣVMS流入量は1.4～1.8 kgの範囲で、その平均値は1.7 kgであった。放流水中ΣVMS濃度の平均値及び濃度範囲は、それぞれ800 ng/L及び660～1100 ng/Lであった。放流水中VMS濃度と放流量の積から算出したΣVMS排出量は平均0.12 kgであり、VMS流入量の約5%と見積もられた。週内の水処理量は日～月曜日（3月2日～3日）にかけて最大であったのに対し、VMS流入量は木～金

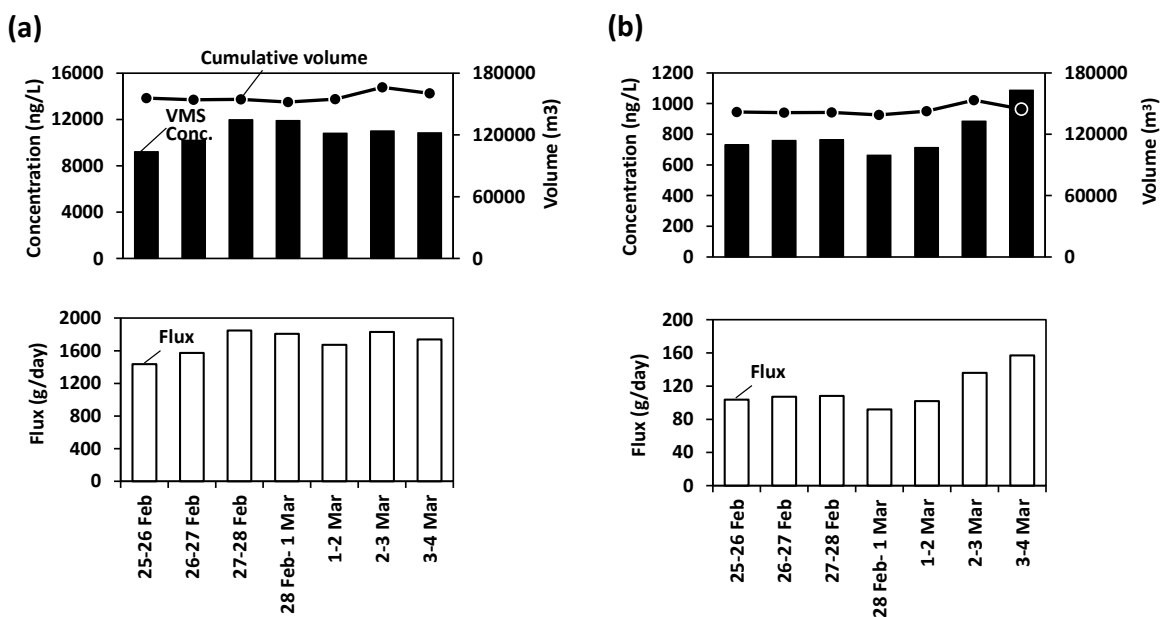


図-26 下水処理施設におけるVMS濃度とフラックスの週内推移：(a) 流入水，(b) 流入水

曜日（2月27日～28日）に最大値を示し、平日（月～金曜日）や週末（土・日曜日）等の曜日の違いによる濃度変動はみられなかった。一方で、VMS排出量については、日曜日から月曜日にかけて増加がみられた。VMS流入量には曜日に依存した濃度変動はみられなかったことから、これらVMS排出量の週内変動はVMS流入量に対応したものではなく、場内での水処理状況に依存したものと推察された。放流水中のSS濃度とVMS濃度の間には、正の相関（ $r^2=0.91$ ）が確認された。

d 下水処理施設におけるマスバランス調査結果

流域下水処理施設（L-STP1～9）においてVMSのマスバランス調査を行い、下水処理過程におけるVMSの除去効率や公共用水域及び大気への排出割合を調査した。調査施設には、主な下水処理方式として標準活性汚泥法又はオキシデーショondiッチ法を用いる施設を選定した。各施設から採取した流入水、最初沈殿池出口水、活性汚泥、最終沈殿池出口水、放流水、脱水ケーキ及び反応槽のエアレーションガスの Σ VMS濃度を表-18に示した。流入水、最初沈殿池出口水、反応タンク混合水、最終沈殿池水出口及び放流水中の平均濃度及び濃度範囲は、それぞれ11 $\mu\text{g/L}$ (5.3～16 $\mu\text{g/L}$)、11 $\mu\text{g/L}$ (6.8～17 $\mu\text{g/L}$)、51 $\mu\text{g/L}$ (19～120 $\mu\text{g/L}$)、0.47 $\mu\text{g/L}$ (0.20～1.4 $\mu\text{g/L}$)、及び0.43 $\mu\text{g/L}$ (0.19～1.2 $\mu\text{g/L}$)であった。反応槽におけるエアレーションガス中のVMS濃度は150～630 $\mu\text{g/m}^3$ の範囲で、その平均濃度は330 $\mu\text{g/m}^3$ と高濃度であった。標準活性汚泥法を用いる施設（L-STP1～6）については、エアレーションガスの脱臭設備を有することから、その前後でガス採取しており、活性炭処理された大気放出ガス（emission gas）をあわせて分析した。ここでエアレーションガスとは、脱臭設備での吸引ガスを指し、実際のエアレーションガスが雰囲気ガスにより2～3倍程度に希釈されている。施設L-STP1～6における脱臭ガスの Σ VMS濃度は0.098～0.4 $\mu\text{g/m}^3$ の範囲であり、活性炭処理によりエアレーションガス中のVMSがほぼ100%除去されることがわかった。施設L-STP7～9の3施設については脱臭設備を持たないため、エアレーションガス中のVMSはそのまま大気へ放出される。その Σ VMS濃度は19～630 $\mu\text{g/m}^3$ であった。脱水ケーキ中の Σ VMS濃度は12～18 $\mu\text{g/g wet}$ と、いずれの施設においても高濃度であった。

表-18 下水処理施設における流入水、工程水、放流水、脱水ケーキ中のVMS濃度

	L-STP1	L-STP2	L-STP3	L-STP4	L-STP5	L-STP6	L-STP7	L-STP8	L-STP9	average	Range
Influent ($\mu\text{g/L}$)	16	9.3	11	5.7	16	7.6	5.3	14	11	11	5.3 - 16
Primary effluent ($\mu\text{g/L}$)	17	11	12	11	14	8.8	6.8	0	0	11	6.8 - 17
Mixed liquor ($\mu\text{g/L}$)	120	49	28	19	47	46	29	61	59	51	19 - 120
Secondary settling tank water ($\mu\text{g/L}$)	1.4	0.49	0.46	0.34	0.42	0.25	0.44	0.2	0.28	0.47	0.2 - 1.4
Final effluent ($\mu\text{g/L}$)	1.2	0.42	0.41	0.19	0.3	0.27	0.56	0.33	0.23	0.43	0.19 - 1.2
Aeration gas ($\mu\text{g/m}^3$)	200	210	330	450	270	150	190	630	530	330	150 - 630
Emission gas ($\mu\text{g/m}^3$)	0.4	0.098	0.098	0.098	0.27	0.098	190	630	530	150	0.098 - 630
Dewatered sludge ($\mu\text{g/g}$)	20	17	20	0	20	15	12	18	18	18	12 - 20

下水処理工程別のVMS濃度の化合物組成を図-27に示した。主要VMSであるD4、D5、D6の流入水中濃度組成は、それぞれ平均で4.5%、85%、9.5%であった。その後VMSは各水処理工程において分配を受け、放流水ではD4: 3.7%、D5: 86%、D6: 6.0、エアレーションガスではD4: 10%、D5: 86%、D6: 3.2%、脱水ケーキではD4: 2.1%、D5: 89%、D6: 7.6%の割合であった。すべての媒体においてD5が最も高く85%以上であり、鎖状VMS（L3～L5）については、いずれの試料も1%未満と低かった。エアレーションガスの気相では揮発性の高いD4割合の増加が、脱水ケーキの固相では K_{oc} 値の高いD6割合の増加がそれぞれ確認された。

流入水及び放流水中VMSの濃度差から算出した下水処理におけるVMS除去率を表-19に示した。総ΣVMSの除去率は施設により89%～98%の範囲で観察され、その平均値は96%であった。D3を除くすべてのVMSにおいて90%以上の除去効率を示した。D3については施設によって除去率に大きな差がみられ、特にL-STP2及びL-STP7においては施設内でのD3濃度の増加が確認された。本調査から流域下水処理施設において平均で96%のVMSが除去されると見積もられた。また、標準活性汚泥法とオキシデーショondiッチ法の下水処理方式の違いによるVMS除去率の差はみられなかった。

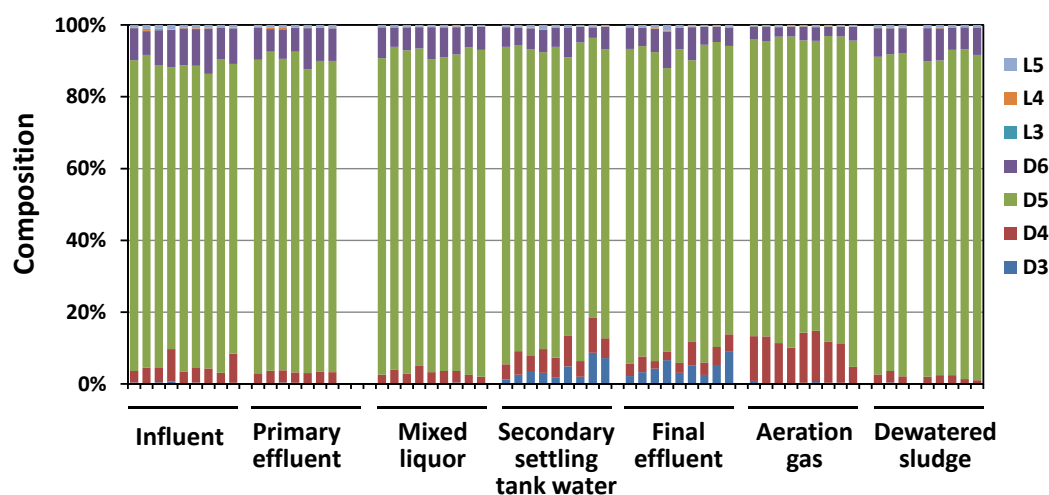


図-27 下水処理施設における流入水、工程水、放流水、エアレーションガス、脱水ケーキ中のVMS濃度組成

表-19 下水処理施設におけるVMSの除去割合

	L-STP1	L-STP2	L-STP3	L-STP4	L-STP5	L-STP6	L-STP7	L-STP8	L-STP9	average	Range
D3	61	-16	68	69	22	54	-19	33	46	35	-19 - 69
D4	93	96	98	99	98	95	91	96	99	96	91 - 99
D5	93	96	96	97	98	97	89	98	98	96	89 - 98
D6	95	97	98	97	99	97	96	99	99	97	95 - 99
L3	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92 - 92
L4	93	99	97	92	99	98	98	98	99	97	92 - 99
L5	94	98	97	96	98	98	93	98	99	97	93 - 99
Sum of VMS	93	96	96	97	98	96	89	98	98	96	89 - 98

各下水処理工程の試料測定結果と水処理量等のマスデータを基に、下水処理施設におけるVMSマスを推算した。表-20に各施設のVMS流入量、水系への排出量、反応槽からの揮散量及び大気への排出量、そして脱水ケーキ（固相）中のVMS量を示した。その平均値はそれぞれ流入量：980 kg/year、水系への排出量：46 kg/year、反応槽からの揮散量：190 kg/year、大気への排出量：9.0 kg/year、脱水ケーキ中の量：960 kg/yearであった。施設の規模によりVMSの流入量や排出量に最大で2桁の差がみられた。L-STP4においては、発生した汚泥分はすべて下流の施設へ移送するため、脱水ケーキとして除去されるVMS量をゼロとした。また、同施設においてはエアレーションガスの脱臭設備をもつ系列ともたない系列の双方が存在する。本調査では脱臭設備の前後で採取したガス中のVMS濃度をもとに反応槽からの揮散量を算出しているため、脱臭設備をもたない系列のVMS揮散量については、各系列の水処理割合を用いて算出した。水系へのVMS排出量の最大値は、調査施設で最も水処理量の多いL-STP1で示された。一方で、大気への排出量の最大値はL-STP-4から得られ、水処理量だけでなく脱臭設備の有無によりVMS排出量が大きく異なることが判明した。

表-20 下水処理施設におけるVMSの流入量及び放流水、エアレーションガス及び脱水ケーキへの移行量

	L-STP1	L-STP2	L-STP3	L-STP4	L-STP5	L-STP6	L-STP7	L-STP8	L-STP9	average	Range
Receiving amount (kg/year)	3700	450	2000	100	2300	120	25	21	44	980	21 - 3700
Emission amount to water (kg/year)	270	20	74	3.2	43	4.4	2.7	0.48	0.87	46	0.48 - 270
Evaporation amount from aeration tank (kg/year)	470	89	630	140	350	34	7.4	8.6	15	190	7.4 - 630
Emission amount to air (kg/year)	0.97	0.041	0.19	49	0.35	0.022	7.4	8.6	15	9.0	0.022 - 49
Solid removal amount (kg/year)	3800	430	740	0	2500	150	51	18	55	960	18 - 3800

標準活性汚泥法又はオキシデーションディッチ法を用いる施設の例として、L-STP2とL-STP8における各試料中のΣVMS濃度、フラックス、mass%を図-28及び図-29に示した。VMS流入量を100%として各媒体へのVMS移行率（mass%）を算出した。まず、標準活性汚泥法を用いるL-STP2についてシングル測定を用いた計算結果を図-28 (a)に示した。施設に流入するVMSは、エアレーションガスに20%、脱水ケーキに95%、放流水に4.5%移行する結果となった。また、脱臭設備の活性炭処理後の排出ガスで0.009%の含有率となった。本調査における移行率の合計（mass%の合計）は130%となり、処理場内で30%の増加がみられた。その理由として、時間帯によるVMS流入量の変動が挙げられる。同処理場において実施したVMSの日内変動調査では、2時間毎のVMS流入量に89 gから206 gの差が確認されており、試料採取時間帯による流入量変化をマスバランスの計算に考慮する必要がある。そこで日内変動調査から得られた流入水及び放流水の平均濃度を用いてマスバランスを再計算した（図-28 (b)）。そのVMSマスバランスは、エアレーションガスで15%、脱水ケーキで73%、放流水で6.6%となり、全体の収支は94%と良好な結果となった。

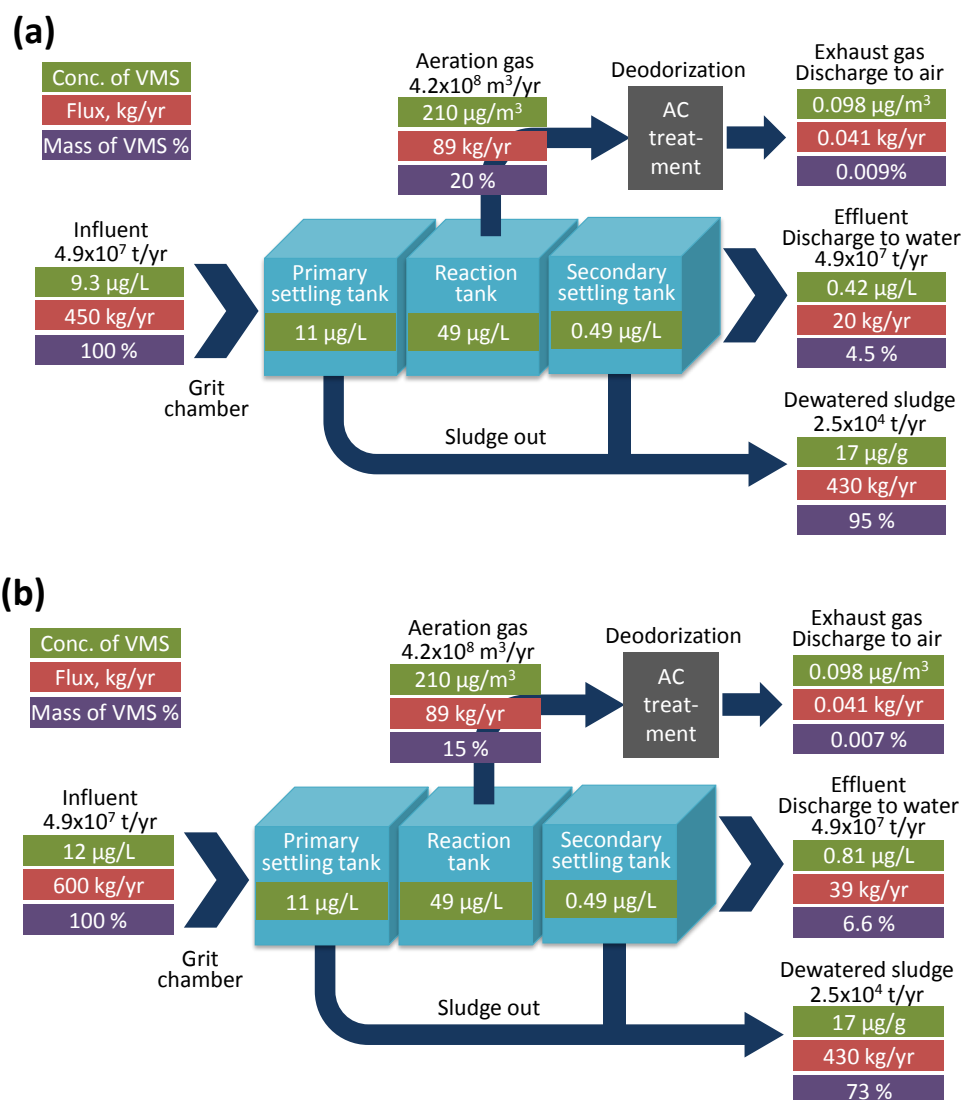


図-28 標準活性汚泥法を用いる下水処理施設でのVMSマスバランス (a) シングル測定結果を用いた場合, (b)日平均値を用いた場合

次にオキシデーションディッチ法を用いるL-STP8についてマスバランスを示した(図-29)。本施設では、反応槽の曝気に昇降式水中プロペラ式曝気装置と横軸形機械曝気ローターを用いている。このうち横軸形機械曝気ローターを用いる系列については、送風量の算出が困難であるため、VMS揮散量の計算から除外した。この系列における水処理量の割合は、全体の22.7%に相当する。本施設に流入したVMSは、エアレーションガスに42%、脱水ケーキに89%、放流水に2.3%移行する結果となった。本施設では脱臭設備を持たないため、エアレーションガスに移行したVMSはそのまま大気へ放出される。大気及び水系に排出されるVMSの合計は、全体の44%を占めた。

両施設におけるVMS流入量の大部分は脱水ケーキの固相に移行するため、下水処理施設における詳細なVMS排出量の推算には、汚泥焼却処理に伴う含有VMSの挙動についても調査と示された。そこで、L-STP-2において別途汚泥焼却施設の調査を実施し、焼却飛灰及び焼却排ガスを採取・分

析した。なお、本焼却施設は流動床炉であることから燃え殻は発生しない。飛灰及び排ガス中の Σ VMS濃度は、それぞれ $0.0013 \mu\text{g/g}$ 及び $0.14 \mu\text{g/Nm}^3$ であった。これら濃度と飛灰発生量及び排ガス量から算出した Σ VMSフラックスは、飛灰について 1.1 kg/y 、排ガスについて 0.19 kg/y となり、それぞれ下水処理施設流入量の 0.2% 及び 0.03% と低いことがわかった。

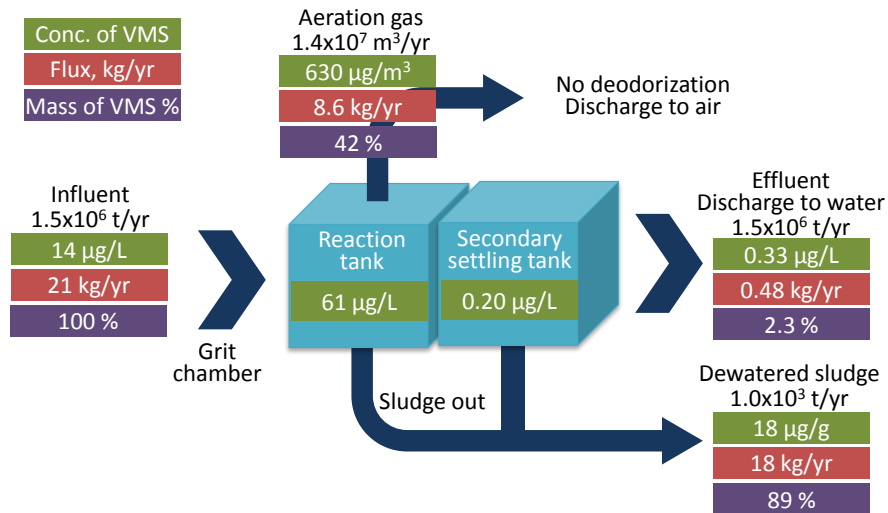


図-29 オキシデーションディッチ法を用いる下水処理施設でのVMSマスバランス

e 下水処理施設周辺の環境調査結果

下水処理施設L-STP2の放流水域においてVMSに係る河川環境調査を行い、下水処理施設から排出されるVMSの残留濃度を明らかにした。下水処理施設の放流水及び周辺河川水について、 Σ VMS

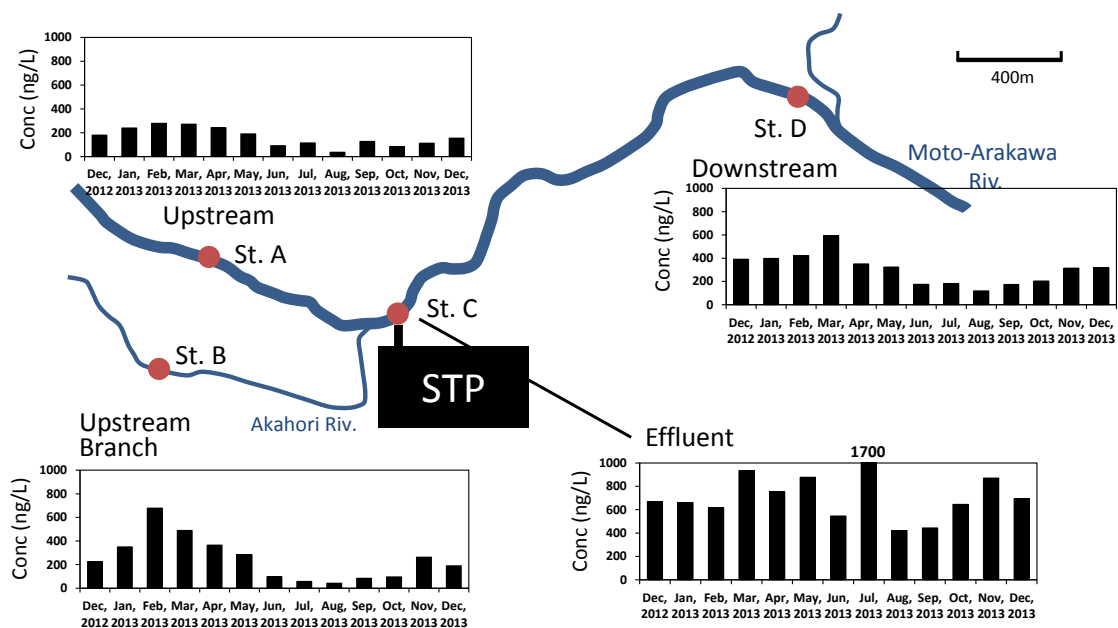


図-30 年間調査における下水放流水及び周辺河川水中のVMS濃度分布

の年間濃度推移を図-30に示した。まず上流のSt. AにおけるΣVMS濃度は37～280 ng/Lの範囲で、その平均値は160 ng/Lであった。次に放流水（St. C）のΣVMS濃度は420～1700 ng/Lの範囲で、その平均値は760 ng/Lであった。放流水については調査月により約3倍の濃度差が確認されたものの、季節変動などの明確な傾向は認められなかった。放流水の水質（pH、EC、SS、TOC）とΣVMS濃度を比較すると、VMS濃度の最高値を示した2013年7月の放流水中SS濃度が高く、VMS濃度とSS量の間には正の相関（ $r^2=0.83$ ）がみられた。このことからVMSの排出量は下水処理状況に依存するものと示唆された。下水放流口から約2km下流に位置するSt. Dでの河川水中ΣVMS濃度の年平均値は310 ng/Lで、上流と比較して約2倍高い濃度であった。上流支流（St. B）は流量が小さく、年平均濃度も250 ng/L程度であることから、下流域で観測されたVMS濃度上昇は下水放流水による影響と示唆された。通年の河川水中VMSの濃度観測から、冬～春季（1～5月）に濃度が高く、夏～秋季（6-10月）に濃度が低い傾向がみられた。これは河川水量や水温の変化によるものと推察された。

同地点から採取した底質中VMSの濃度を表-21に示した。ΣVMS濃度はSt. Bで1200 ng/g dwと最も高く、次いでSt. A（150 ng/g dw）、St. C（110 ng/g dw）の順であった。これら

表-21 河川底質中VMSの濃度分布

	St. A	St. B	St. C	St. D
D3	<6	<6	<6	<6
D4	<6	72	<6	<6
D5	120	1100	91	85
D6	18	77	7.9	8.2
L3	<0.05	0.37	<0.05	<0.05
L4	0.58	2.1	0.58	0.46
L5	0.89	3.7	0.34	0.69
Total	150	1200	110	100
Ig. loss%	2.2	6.8	1.5	1.4

VMS濃度は底質の強熱減量に依存する傾向がみられた。放流水中VMS濃度の年平均値と下水処理量から算出した河川へのΣVMS排出量は年間38 kgである。これらVMSは放流口から下流域へ排出されるが、下流域における底質中VMS濃度の上昇は認められなかった。その理由として、VMSの水相から気相への移行や、河川粒子の粒径と流速に依存した河床への沈着が考えられた。

3) 低分子シロキサンの河川・沿岸域における環境動態及び環境残留特性の解析

a 水中VMS濃度分布

平成24年度より継続的に水質モニタリングを実施し、河川水について計84地点、東京湾海水について計23地点のVMS濃度を分析した。本研究3年間の調査から得られた水中ΣVMSの濃度分布を図-31に示した。河川水及び海水について得られたΣVMS濃度は、平均212 ng/Lで、その濃度範囲は4.9～1,693 ng/Lであった。なお、荒川調査の結果は、調査地点が密であるため図-31に表示していない。

調査別にみると、平成24年度（2012）に実施した東京湾主要流入河川調査のΣVMS濃度（黄色表示）は、平均で130 ng/L、その濃度範囲は32～470 ng/Lであった。同一河川では河口域よりもその上流で高い傾向が見られ、その原因として、下水放流口等の排出源からの距離や河口域における海水による希釈が考えられた。平成25年度（2013）に実施した荒川水系及び隅田川水系の上中流部にあたる埼玉県内主要河川の濃度（水色で表示）は、平均240 ng/Lで、県南部の都市域を流れる芝川や荒川（笹目橋）で比較的高く、県北西部の荒川上流やその支川では低い濃度となった。最

高濃度が検出された荒川笹目橋は、下水放流口の下流に位置し、また、利根川支流で濃度の高かった元小山川流域は下水道整備率が約50%と低い地域である。これらの分布から河川水中のVMS濃度は、下水や生活雑排水の流入の影響を強く受けていると示唆された。この調査におけるSS及びTOCの水質データとVMS濃度を比較すると(図-32)、SSとVMS濃度の間には有意な相関は無く、一方で、河川水の汚濁指標の一つであるTOCとの間には有意な正の相関が確認された。この原因として、SSを構成する粒子には自然起源及び人為起源が存在し、その構成比が河川により異なること、さらには、VMSは比較的高いKoc ($D5: 1.5 \times 10^5$) を有することが挙げられる。このように、水中に存在するVMSはTOC量に依存していることが実環境データから示された。東京湾の調査結果については、「d 東京湾調査」に詳しく示す。

国外の河川水中VMS濃度分布は、イングランド東部を流れるGreat Ouse川についてD5濃度が $<10 \sim 29$ ng/Lとの報告がある¹⁴⁾。Companioni-Damas et al. (2012)¹⁵⁾は、バルセロナ近郊に位置するLlobregat川(7地点)及びBesos川(5地点)について調査し、その鎖状VMS濃度は、それぞれ $0.09 \sim 3.94$ ng/L及び $0.16 \sim 1.65$ ng/Lと示した。環状VMSについては、D5濃度が最も高く、その濃度範囲はLOD(6 ng/L) ~ 58.5 ng/Lである。D3、D4、D6の濃度は、両河川においてほぼ検出下限未満である。本研究で得られた東京湾流入河川の濃度範囲は、これら国外河川の濃度範囲と比較して1 \sim 2桁程度高い分布であった。VMS濃度組成については、国内外でD5が卓越しており類似している。



図-31 東京湾流域における水中VMSの濃度分布 (ng/L)

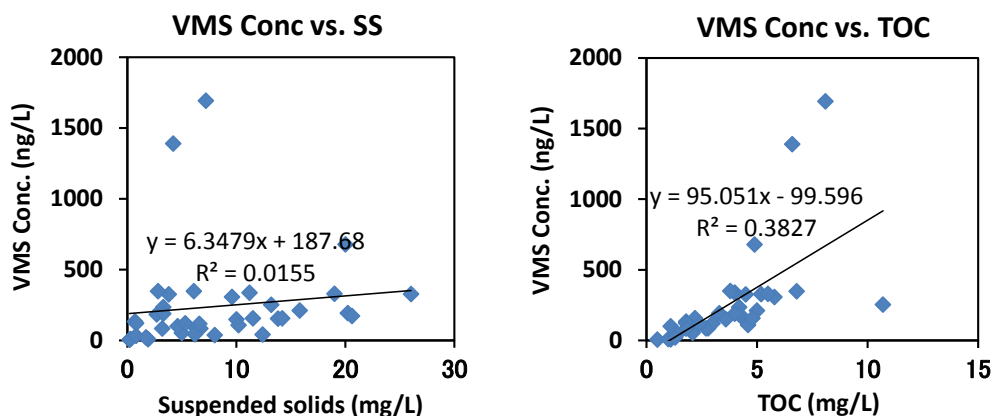


図-32 河川水中のVMS濃度と懸濁物質及び全有機炭素との関係

b 底質中VMS濃度分布

平成24年度の東京湾流入主要河川調査、平成25年度の下水処理施設周辺調査、平成26年度の荒川調査及び東京湾調査等から得られた底質中 Σ VMS濃度を図-33に示した。河川底質（ $n=31$ ）から得られた Σ VMS濃度は平均615 ng/g-dryで、その濃度範囲は3.8～3,480 ng/g-dryと流域により大きな濃度差が確認された。その空間的濃度分布は、同一河川において、上中流域で数～数十ng/g-dryと低く、河口域で高濃度に堆積しており、粒子沈着に応じた傾向が見られた。中でも荒川や隅田川の河口域では、底質中のVMS濃度がppm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った。

東京湾内の底質中 Σ VMS濃度（ $n=23$ ）は、平均で436 ng/g-dry、その濃度範囲は6.5～2,390 ng/g-dryであった。湾奥の河口域で高く、湾奥部から湾口部に向かって濃度の減衰が確認された。東京湾内の調査結果については、「d 東京湾調査」に詳しく示す。

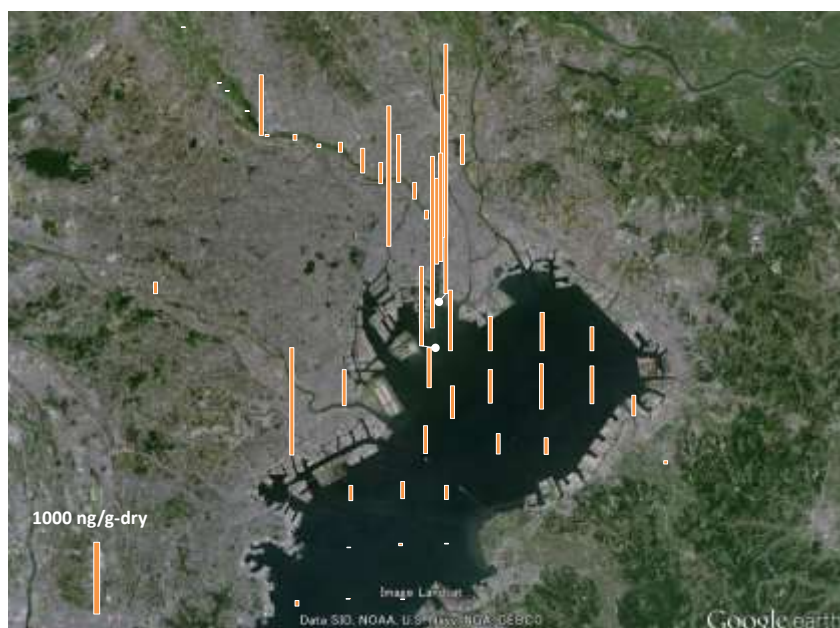


図-33 東京湾流域における底質中のVMS濃度分布（ng/g-dry）

国外の底質中VMS濃度分布は、イングランドのGreat Ouse川でD4濃度が12~24 ng/g dw、D5濃度が820~1450 ng/g dwの範囲である¹⁶⁾。中国北東部を流れるSonghua川底質のD4、D5、D6濃度は¹⁷⁾、それぞれ0.98~33 ng/g dw、3.4~155 ng/g dw、1.5~527 ng/g dwである。北極圏居住地域の排水処理施設付近から採取された底質中D5濃度は¹⁸⁾、1~2 ng/g dwと極低濃度である。国内の底質中VMS濃度は、これら国外の報告と比較して、同等もしくは若干高い分布であった。底質中VMS濃度組成については、国内外とも概ねD5が優先的であるが、中国北東部Songhua川底質ではD6濃度の方がより高い傾向にある。D5及びD6はともにパーソナルケア製品の添加剤として使用されており、一部の国や製品によってその使用状況は異なるものと示唆された。

c 荒川調査

荒川の最下流に位置する秋ヶ瀬取水堰から河口域の18地点について、表層水、底層水（水底から+1 m）及び底質中のVMS濃度を分析し、VMS排出源である下水の影響や排出源から河口域にかけてのVMS蓄積状況を明らかにした。全地点における表層水、底層水及び底質中のVMS濃度を図-34に示した。調査地点の最上流は治水橋（St.0とする）にあたり、St.15が荒川河口、St.16からSt.18が東京湾にそれぞれ位置する。なお、地点間の間隔は約3 kmであり、St.0-1間に秋ヶ瀬取水堰が、St.3-4間、St.10-11間、及びSt.14-15間には下水処理施設の放流口が位置する。

濃度分布：

まず、表層水中のΣVMS濃度は、St.0~St.3において28~42 ng/Lと低濃度で推移し、荒川水循環センター（埼玉県）の下水放流口から約500 m下流にあたるSt.4（笹目橋）から880 ng/Lが検出され、急激な濃度上昇が観測された。この時に下水放流口付近で採取した表層水中のVMS濃度は1,070 ng/Lであった。St.4から下流におけるVMS濃度は徐々に減衰し、放流口から約20 km下流のSt.10で

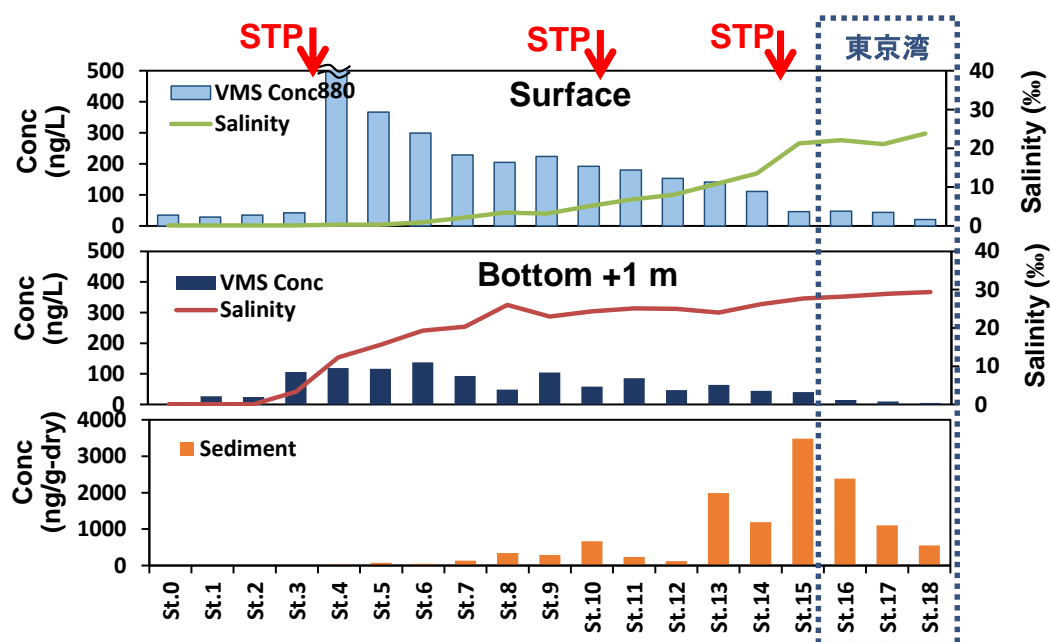


図-34 荒川及び河口域における表層水、底層水及び底質中のVMS濃度分布

は最大濃度と比較して約20%に、さらに河口にあたるSt.15では約5%まで減少した。St.10付近の小菅水再生センター（東京都）からは下水放流が確認されなかった。葛西水再生センター（東京都）の放流口付近では、表層水中のVMS濃度が320 ng/Lであったが、この表層水には下水放流水と付近の海水が混合しているため、その塩分濃度と直近St.15のVMS濃度を用いて補正することとし、その濃度は544 ng/Lと見積もられた。

次に底層水中の濃度については、St.3より下流で比較的高く分布するものの、全域における濃度範囲は27～137 ng/Lと、表層水で観察された急激な濃度変化は見られなかった。この時の底層水の塩分濃度は、河口から約28 km上流のSt.5にかけて20‰で推移しており（図-34）、上流部まで塩水楔が入り組んでいる。このため、密度の低い河川表層水と密度の高い底層水の間では上下混合が進まず、下水流入から河口域の長距離に渡り、両者間でVMSの濃度差が観察されたものと考えられた。

前述のように、底質中のVMSは河口付近に高濃度で分布する。その濃度は河口（St.15）で3,900 ng/g-dryと最も高く、湾内では河口からの距離に応じた濃度の減衰が確認された。河口域は天然・人口にかかわらず陸起源物質が海に入る入口である。これらの陸起源物質は、河口域の淡塩水界面で凝集（あるいはフロック形成）によって溶存態から懸濁態に、また、コロイドのような微小粒子に成長する。このため河口域では化学物質が濃縮され、長く留まることが知られている¹⁰⁾。VMSについてもこれらの原因により、河口域で濃縮・蓄積されているものと示唆された。

Managaki et al¹⁹⁾は東京湾において蛍光増白剤の一種であるDSBPの調査を報告している。彼らは海水中の蛍光増白剤濃度と下水処理水中の濃度の比較から、湾内におけるその希釈率を試算し、岸から10 km以内の海域では200倍程度と見積もった。本調査の結果について、小菅水再生センター放流水を基準にVMSの希釈率を試算したところ、河口から約9 km離れたSt.18における希釈率は

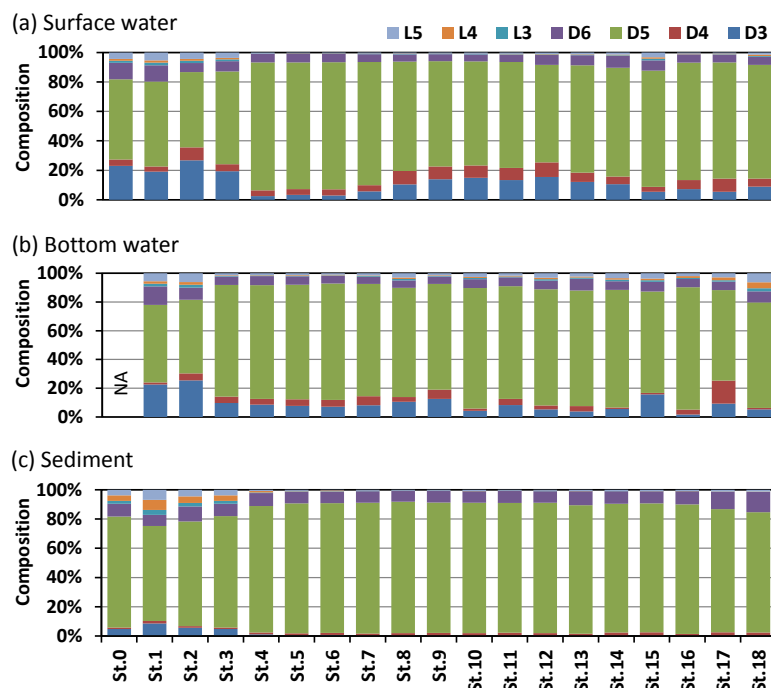


図-35 荒川及び河口域における表層水(a)、底層水(b)、及び底質(c)中のVMS濃度組成

26倍と、報告の希釈率と比較して低かった。これは荒川河口域における鉛直循環流の発達や隅田川からの流入が影響していると考えられ、時間に伴う潮流の変化によりその希釈率は変化すると予測される。

濃度組成：

表層水、底層水及び底質中のVMS濃度組成を図-35に示した。各試料種におけるD5の平均割合は73～85%と高く、次いで表層・底層水についてはD3（10%、12%）が、底質についてはD6（9%）が高い割合を占めた。D3については、下水放流水中の割合は2～5%と低いものの、下水放流口から離れた下流域では10%以上と高くなる傾向が見られた。これは、D3が他の環状VMSと比較して2～4桁も高い水溶解度（1.56 mg/L）を有し²⁰⁾、溶存態として存在しやすいためと示唆された。また、下水処理水中のD6の割合は3～7%であるのに対し、河口域の底質中では8～14%と、その割合が倍増しており、粒子吸着性が高い（log K_{oc}: 5.76）ためと示唆された。このように、排出源から下流域にかけて水質、底質を詳細にモニタリングすることで、VMSの物理化学特性に応じた環境動態が観察された。

固液分配：

固液分配の解析には、検出下限の関係から比較的濃度の高いD5のデータを用いることとした。溶存態・懸濁態別のD5濃度を図-36に示した。水中の固液分配を表す固液分配係数K_dは以下の懸濁物質へのVMS吸着量と水中における平衡濃度の比で表される。

$$K_d = C_{\text{particulate}} / C_{\text{dissolved}} \quad (\text{式1})$$

この時、化学物質が吸着している懸濁物質の質量は、その有機炭素含有量に還元されることから、K_dはK_{oc}を用いて以下の式で表現される。

$$K_d = K_{oc} \times P_{oc} \quad (\text{式2})$$

ここで、K_{oc}は有機炭素-水分配係数、P_{oc}は懸濁態有機炭素量（mg/L）

まず、式1より得られたK_dは0.07～1.7と地点により大きな差が確認された。その平均値は0.55と、約70%のD5が溶存態として存在する結果となった。次に式2より、K_dを縦軸に、P_{oc}を横軸にプロットすることで傾きのK_{oc}を求めた（図-37）。ここで、排出源に近いSt.4及び海域にあたるSt.16のデータは除く。その結果、フィールドデータから得られたプロットは、実験値（1.5x10⁵）⁴⁾の関係線の上方へずれることが確認された。しかしながら、本調査により得られたデータ数はn=6と少なく、Speamanのロー検定（片側）の結果、相関係数は0.493、その有意確立は0.16となった。そのため、本調査で得られたK_{oc}: 1.1x10⁶は参考値として示すこととする。この参考値は、実験値と比較して約10倍高くなった。

溶存態と懸濁態の分配率は、化学物質のモデル計算結果に有意に影響を与えるパラメータの一つである。本調査により、VMSの河川水中の存在形態として、溶存態の割合が優位であると示さ

れたものの、今後の追加調査によりデータを補充することでその妥当性の確認が必要である。また、分析法については、現在のところ遠心分離により分離した溶存態に超微小粒子が混入している可能性を排除できないため、分離した溶存態の粒度分布測定を行うことで分離精度を確認する必要がある。今後これらを拡充し実験値とフィールド値との比較を進めることで、化学物質のモデル計算に用いる物理化学パラメータの妥当性を評価することが可能と考える。

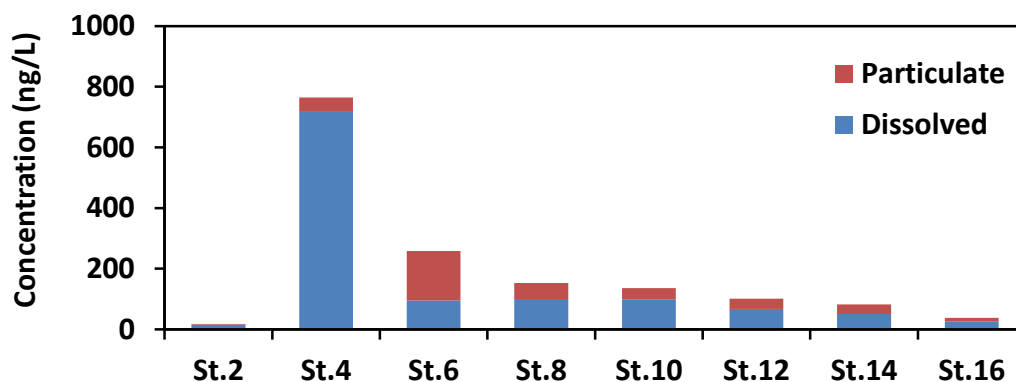


図-36 荒川調査から得られた表層水中の溶存態及び懸濁態別のD5濃度

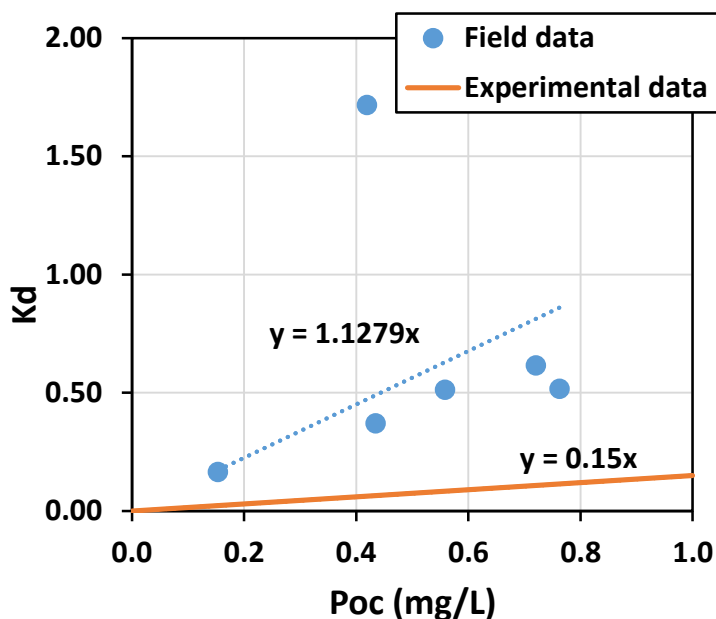


図-37 フィールドデータから得られたD5の K_d と P_{oc} の関係と実験値との比較

d 東京湾調査

表層水：

分析法の高感度化により、国際的にもデータの限られる海域におけるVMS濃度の分析に成功した。表層水中のD4、D5、D6及び Σ VMSの濃度分布を図-38に示した。東京湾20地点におけるD4、

D5、D6及びΣVMSの平均濃度は、それぞれ0.5、3.3、1.5、及び7.2 ng/Lであり、河川水と同様にD5が高い割合を占めた。湾内のVMS濃度分布は、総じて湾奥西部で高く、湾口部に向かって減衰する傾向が見られた。この分布から、隅田川、荒川、中川等の湾奥部に河口をもつ河川からのVMS流入の影響が強いと示唆された。

底質：

東京湾20地点におけるD4、D5、D6及びΣVMSの平均濃度は、それぞれ13、236、43及び299 ng/g-dryであった（図-39）。湾内の底質中濃度は、総じて湾奥西部から湾口部に向かって減衰する傾向がみられ、表層水の傾向とほぼ同様であるものの、底質中D4については湾奥東部で高い地点が確認された。D4の主な用途はシリコンポリマーの中間原料であり、現在国内ではD5やD6の様なパーソナルケア製品への直接混合は行われていない。D4の排出源については、D5、D6製剤やシリコンポリマーに含まれる不純物等が挙げられるため、パーソナルケア製品だけでなく工業的利用からの排出も広く考慮する必要がある。東京湾周辺には25箇所の下水処理施設が存在し、河川だけでなく、これら施設からの影響も考えられるが、D4のみ異なる蓄積分布を示したことから、東部海岸に位置する京葉工業地帯等、その他の発生源が影響している可能性が示された。この臨海部には、鉄鋼業、石油化学工業等の大規模工場や国内有数のシリコン製造所が立地する。今後の追加調査において、下水処理施設に加えた排出源の洗い出しを行い、東京湾におけるD4流入経路の推定が必要と考えられる。

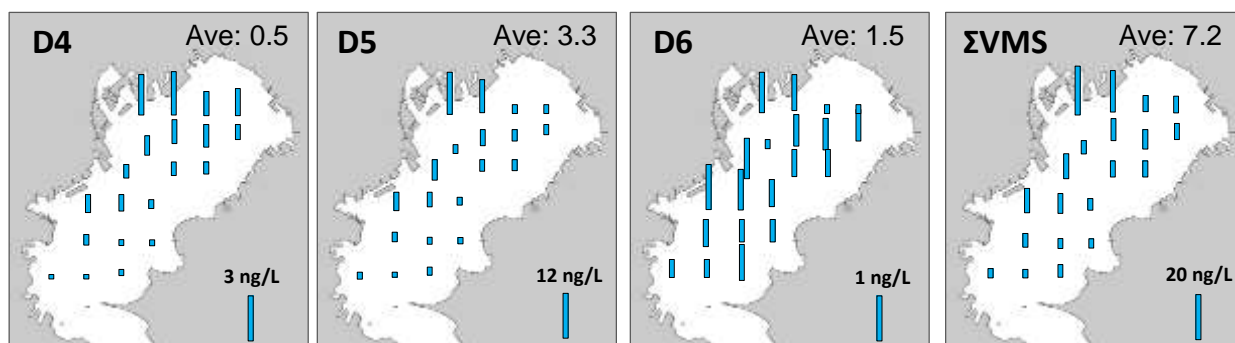


図-38 東京湾表層水中のVMS濃度分布 (ng/L)

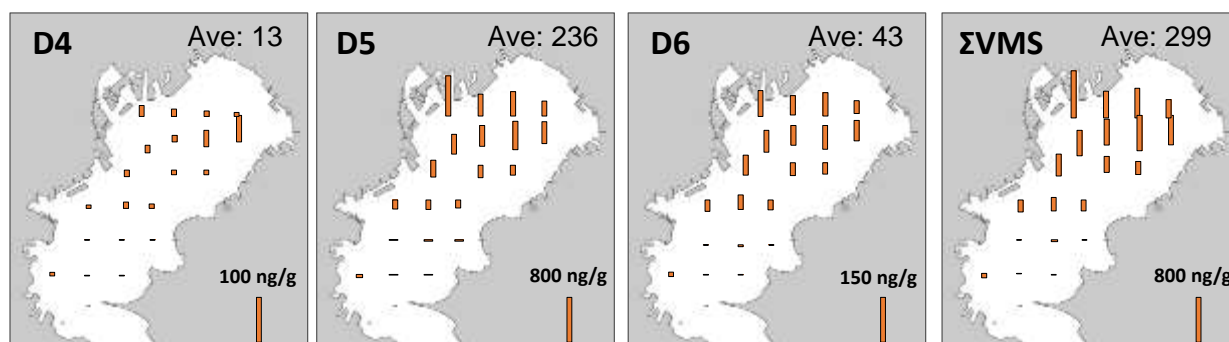


図-39 東京湾表層底質中のVMS濃度分布 (ng/g-dry)

VMS汚染史の復元：

東京湾底質コアの層別分析からVMSの鉛直分布を明らかにした。研究協力者の山下氏（産業技術総合研究所）らは、過去2回に渡り同地点から採取したコア試料について、放射性同位体 (^{210}Pb) を用いる年代測定を行っており、その堆積速度をそれぞれ $1\text{ cm/y}^{21)}$ 及び $1.5\text{ cm/y}^{22)}$ と報告している。ここでは堆積速度 1 cm/y を用いて堆積年代を決定することとした。

コアの分析は、表層から深さ 30 cm については各 2 cm にスライスした全てのレイヤーを、 $30\sim 82\text{ cm}$ については1レイヤー間隔で行った。得られたVMSの鉛直濃度分布を図-40に示した。底質中のVMSはD4、D5、D6ともに1980年代前半にあたる深さ 30 cm 以浅から検出された。それぞれ上方に向かって濃度が増加し、D5及びD6については2000年代前半にあたる表層付近で、横ばい又は微増の傾向が見られた。一方で、D4については $14\sim 16\text{ cm}$ の層（1997-1999年）をピークに表層での減少傾向が見られた。国内シリコン工業会からの情報提供によると、シャンプーや化粧品等のパーソナルケア製品へのVMS利用開始は1985年頃に遡り、以後、これらの用途への使用量は増加傾向にある。VMS用途のパーソナルケア製品すべてを網羅するものではないが、参考のため、主要用途の一つである身体洗浄剤の販売推移（1990-2013年）を図-41に示した。この統計データによると、国内販売量データの存在する1990年以降から2009年にかけて徐々に増加しており、その量は51万トンに達し、2013年現在では、横ばい又は微減傾向で推移している。この販売量の推移をD5、D6及び ΣVMS の鉛直濃度分布と重ねると、販売データの存在する1990年以降でその推移の傾向が一致

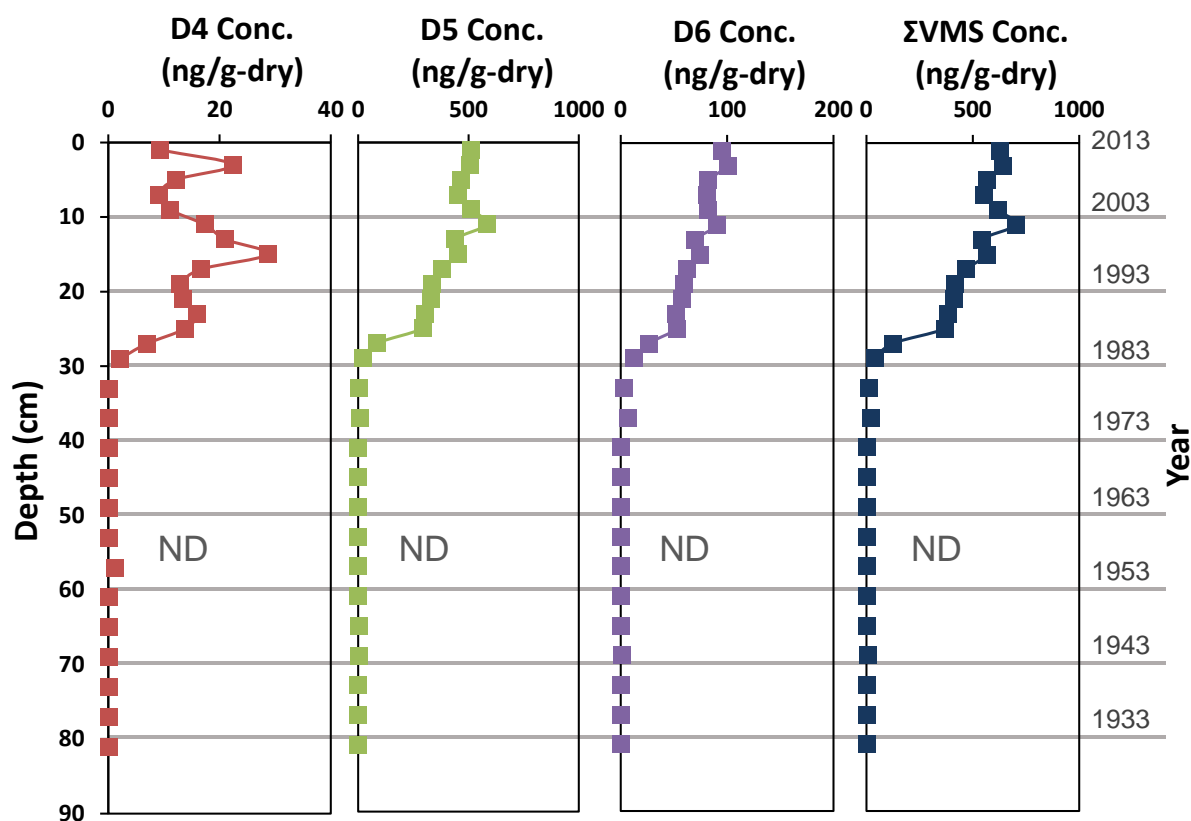


図-40 東京湾底質コア中のVMS鉛直濃度分布 (ng/g-dry)とその推定堆積年代

していることがわかる。D4については、以前よりその有害性が指摘されており、パーソナルケア製品への用途については、工業界が自主的にD5へ転換してきた経緯がある。シリコン工業会からの情報提供によると、その転換時期は1995年頃である。この時期よりパーソナルケア製品への使用がD4からD5へと順次転換されている。これはD4の鉛直濃度分布が増加から減少へ転じた1990年代後半の時期と一致した。

VMSの鉛直濃度（ng/g-dry）、堆積速度（1 cm/y）及び乾燥かさ密度（g-dry/cm³）の情報から、東京湾に堆積する過去10年間のVMSフラックスを算出した。過去10年間の平均値は、D4: 2.4 ng/cm²/y、D5: 90 ng/cm²/y、D6: 16 ng/cm²/y、及びΣVMS : 110 ng/cm²/yと見積もられた。

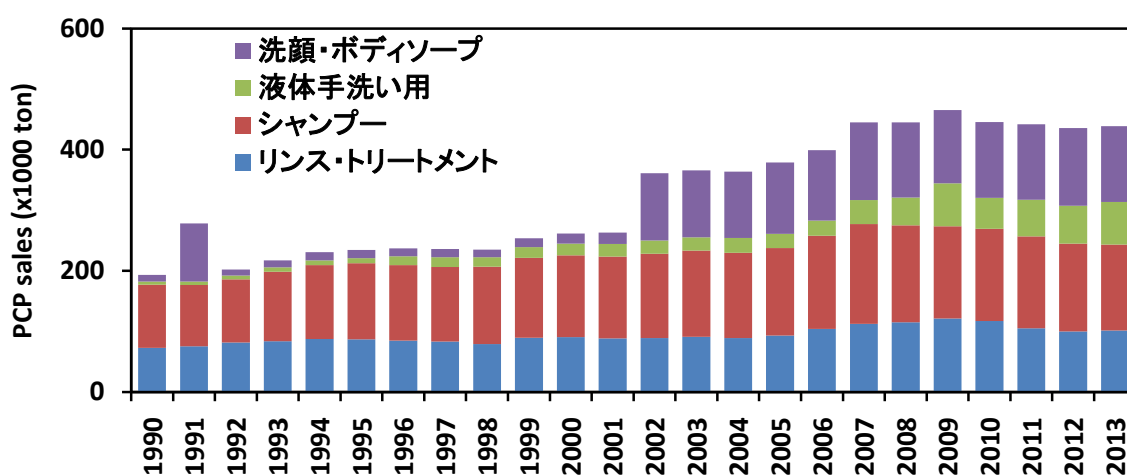


図-41 身体洗剤の販売推移

（日本石鹼洗剤工業会資料を基に作成）

e 底質中濃度の国際比較

底質中VMS濃度分布の国際比較のため、Pearl川河口域及び香港沿岸の8地点から採取した表層底質を分析した（図-42）。そのΣVMS濃度は平均で329 ng/g-dry、濃度範囲は21～1,477 ng/g-dryであり、地点により2桁の大きな濃度差が確認された。Pearl川は香港とマカオの間を通過して南シナ海に注いでおり、その河口部は、香港、深圳市、広州市、東莞市、珠海市、マカオなどの大都市が並ぶ中国の輸出産業の一大集積地となっている。グラフに示した地点GD085～GD086の調査地域は、Pearl川やこれら都市域からの負荷が大きく、特に湾内で粒子の沈着しやすい環境であるZQ019及びGD082からは、高濃度のVMSが検出された（採取地点は図-9を参照）。この濃度分布を東京湾と比較すると、平均値については東京湾（299 ng/g-dry）と同レベルであり、最高濃度については東京湾の約2倍であった。しかしながら、国内においても荒川、隅田川、鶴見川の河口域からはppmオーダーでVMSが検出されていることから、両者の濃度レベルに大きな差はないものと示唆された。

Pearl川河口域の底質分析から得られたVMSの濃度組成を、D4、D5、D6の主要3成分に注目して計算すると、D4が3%、D5が59%、D6が38%となる。D5が優位である組成は東京湾やその流域と一

致するものの、Pearl川河口域ではD6の割合が東京湾の17%と比較して2倍程度高いことが特徴として挙げられる。この原因として、中国で使用される製品中のVMS組成が異なることや、VMS排出源からの輸送距離が長く、移動中にD6の底質への分配（又はD4やD5の揮散・分解）が促進していることが可能性として挙げられる。実際に東京湾では、陸域からの供給が多い湾奥部から湾口部にかけてD6の割合が輸送距離に応じて増加する傾向が確認されている。

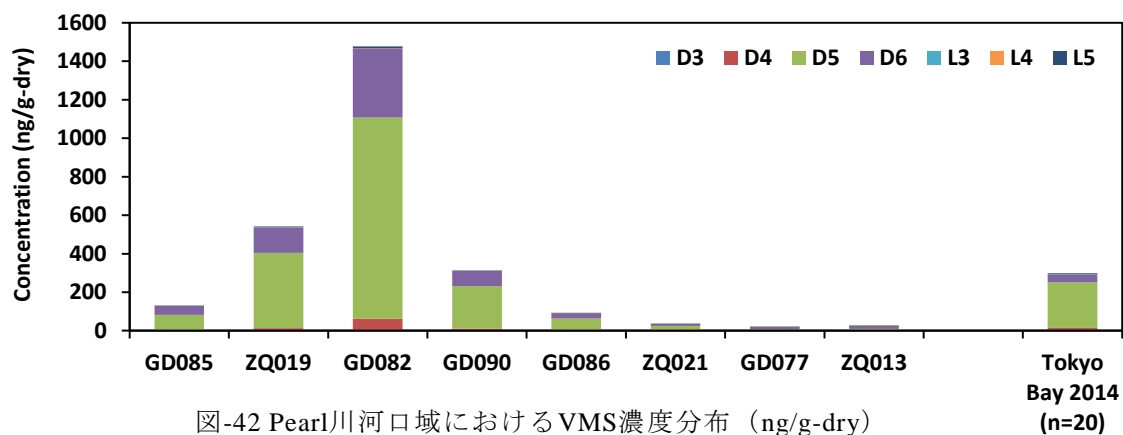


図-42 Pearl川河口域におけるVMS濃度分布 (ng/g-dry)

f 環境負荷量推定

下水処理施設を介したVMS排出量：

水系へのVMSの主な排出源として下水処理施設が挙げられる。そこで、平成23年度版下水道統



図-43 流域別の下水処理施設の位置

計¹²⁾を参考に、東京湾流域に立地する下水処理施設についてその位置、処理人口、下水処理量の情報を水系別に整理した。ここでの東京湾流域は東京湾へ直接流入する河川を示し、利根川水系については間接的な利根川上流域と渡良瀬川流域等を除き江戸川流域のみを対象とした。また、調査対象の下水処理施設は、流域及び公共・単独下水処理施設とし、農業集落排水処理施設等の処理人口が数百～千人程度の小規模施設については、全体に占める割合が小さいことから除くこととした。補足として、埼玉県内における農業集落排水処理施設の処理人口の合計は7万人程度であり¹³⁾、流域下水道処理施設及び公共・単独下水処理施設の処理人口合計545万人のわずか1.2%である。水系別の下水処理施設情報を図-43及び表-22に示した。東京湾流域に立地する下水処理施設は合計78施設で、東京湾岸域が25施設と最も多く、次いで荒川水系（16施設）、多摩川水系（11施設）、隅田川水系（10施設）の順であった。下水処理量については、東京湾岸域で18億m³/yと多く、次いで隅田川水系（9.1億m³/y）、多摩川水系（4億m³/y）、荒川水系（3.8億 m³/y）となった。このように、東京湾への下水流入は、河川を介した陸域からだけでなく、湾岸に立地する施設からの直接流入が5割近くを占めることがわかる。

次に、下水処理施設の放流水分析から得られた全18施設のVMS濃度の実測値と、実測値のない施設についてはその幾何平均値（D4: 20.6 ng/L、D5: 437 ng/L、D6: 27.2 ng/L、ΣVMS: 516 ng/L）を用いることで、下水処理施設からのVMS排出量を水系別及び化合物別に推計した（表-4）。その結果、水系別のΣVMS排出量は、隅田川水系で446 kg/y、荒川水系で373 kg/y、多摩川水系で232 kg/yと見積もられた。また、湾岸からの直接排出量は938 kg/yと全体の4割程度となった。昨年度の下処理施設のマスバランス調査（9施設）から得られた人口一人当たりの流入量及び排出量は、それぞれ3.9 mg/d及び0.17 mg/dと推算されている。

表-22 流域別の下水処理施設情報とVMS排出量の推計値

水系	施設数	処理人口	処理水量 ^a (m ³ /year)	排出量 (kg/year) ^b			
				D4	D5	D6	ΣVMS ^c
荒川	16	2.4E+06	3.8E+08	14	325	21	373
隅田川	10	8.5E+06	9.1E+08	16	379	24	446
多摩川	11	3.0E+06	4.0E+08	10	198	12	232
鶴見川	7	2.2E+06	3.0E+08	6.1	130	8.1	153
中川	6	2.4E+06	2.9E+08	4.9	114	7.2	132
その他	3	1.4E+05	1.8E+07	0.4	7.8	0.5	9.2
東京湾岸	25	1.2E+07	1.8E+09	36	800	47	938
合計	78	3.0E+07	4.2E+09	87	1953	120	2283

a 平成 23 年度版下水道統計（データ欠落分については計画値を使用）

b VMS 実測値のない施設については、実測値の幾何平均値（n=18）を用いて推算

c D3, D4, D5, D6, L3, L4, L5 の合計

東京湾流入河川からのVMS負荷量：

東京湾流域の下水処理施設から排出されたVMSは、河川を介して東京湾へ流入するが、その

一部は輸送中に揮散、底質への沈着、分解される。そこで、実際に東京湾に流入する主要河川の水質モニタリングから東京湾へのVMS流入量を推定した。主要流入河川である多摩川、鶴見川、隅田川、荒川、中川、江戸川、花見川、養老川の計8河川について、夏季及び冬季の調査を実施した。その分析結果を表-23に示した。なお、多摩川の夏季調査については、採取試料が下水放流水の影響を受けていることが判明したことため欠測とした。そのため、以後の多摩川の計算には冬季データのみを用いている。

表-23 東京湾主要流入河川におけるVMS濃度 (ng/L)

水系	D4		D5		D6		ΣVMS	
	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季
多摩川	NA	3.4	NA	44	NA	2.4	NA	63
鶴見川	7.7	8.8	95	160	8.6	8.7	138	204
隅田川	13	11	179	192	10.7	8.8	220	232
荒川	13	14	99	195	8.6	12	134	244
中川	5.4	12	59	146	5.4	15	80	190
江戸川	1.8	1.5	11	21	2.4	1.0	23	28
花見川	1.1	4.9	35	51	3.5	4.4	44	77
養老川	0.4	3.3	5.3	53	1.0	3.3	12	65

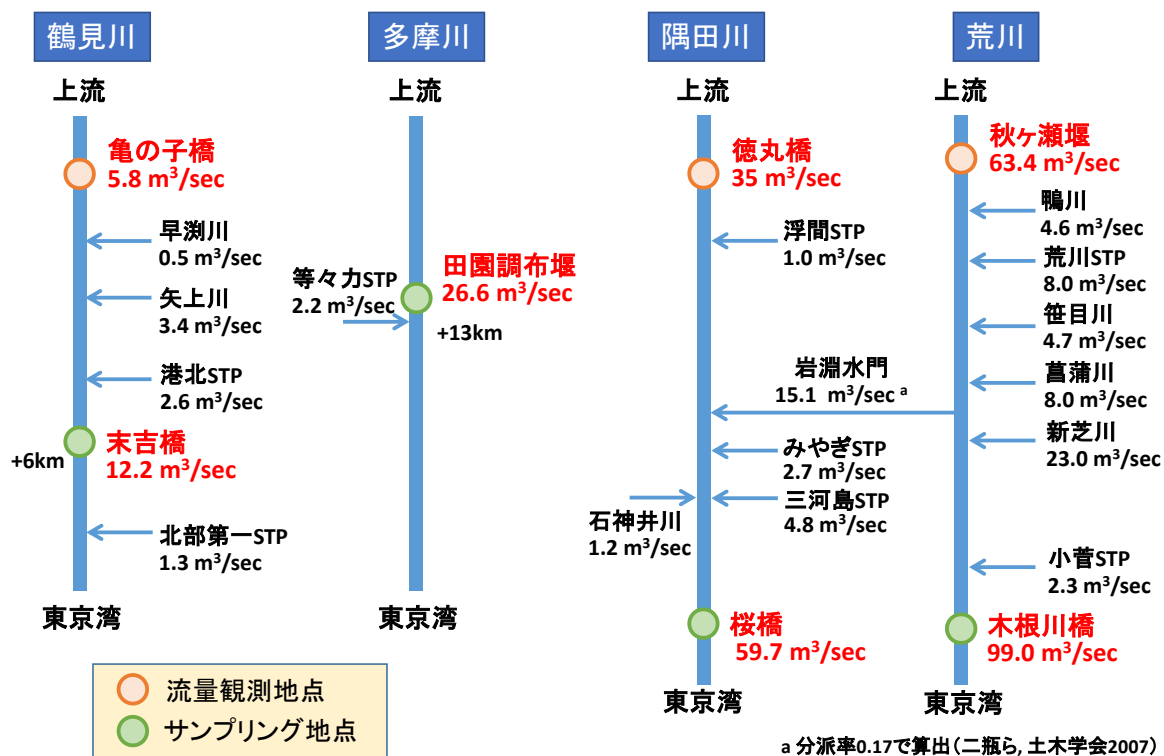


図-44 東京湾流入河川の調査地点における流量推定(1)

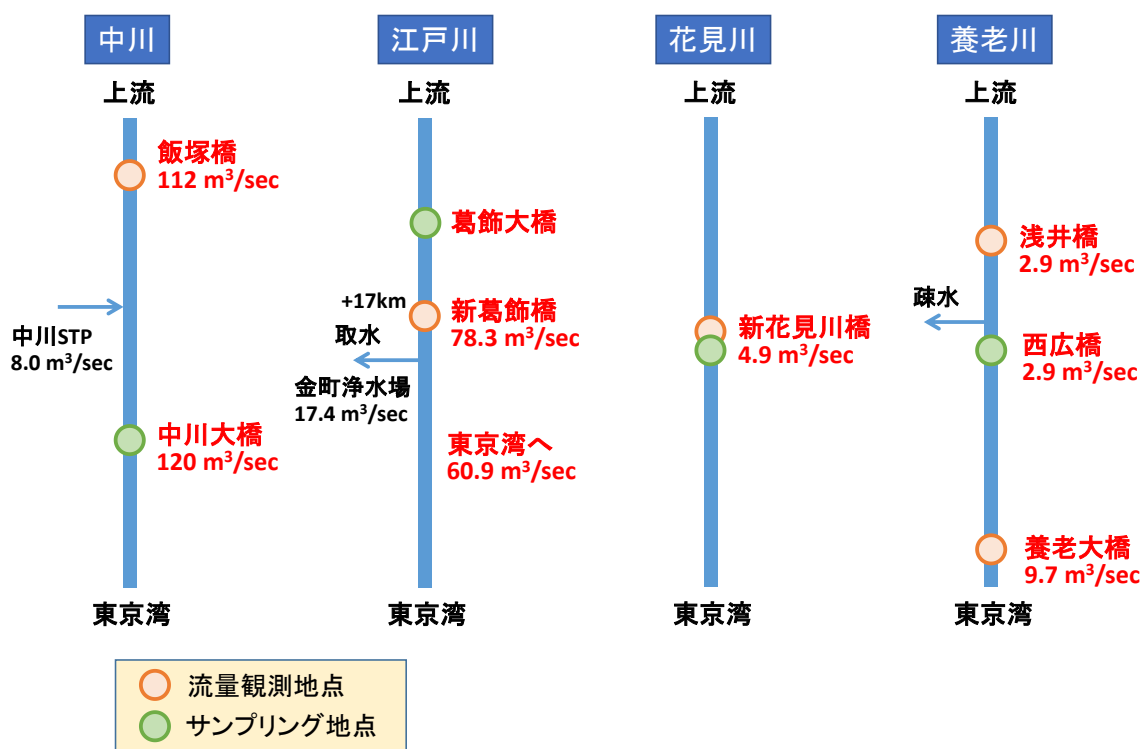


図-45 東京湾流入河川の調査地点における流量推定(2)

次に、これら河川の調査地点における流量を、国土交通省及び都県の流量観測データ、下水流量、取水量（都県）を用いて推定した。各河川における流量観測データ及び調査地点の関係を図-44及び45に示した。流量観測データについては、直近5カ年の平均値を用いており、また、調査地点下流域における雨水等の流入量は考慮していない。

これら河川水中VMS濃度、下水起源のVMS負荷量、河川流量を整理し、東京湾へのVMS流入量を以下の式により概算した。

$$\text{VMS負荷量} = \sum_i (C_i * V_i) + \sum_e (C_e * V_e) \quad (\text{式3})$$

ここで、 C_i : 河川水中VMS平均濃度、 V_i : 調査地点の河川流量、 C_e : 下水中VMS濃度、 V_e : 下水放流量（ただし、調査地点下流域のみ積算）

調査地点は、海水の影響を極力受けない下流域かつ流量観測地点の近傍に留意し選定していることから、調査地点を通過したVMS量はすべて東京湾まで輸送されるものと仮定し、これを各水系におけるVMS負荷量とした。なお、調査地点より下流域に放流口をもつ等々力水再生センター（多摩川）及び北部第一水再生センター（鶴見川）からの排出は各水系へ追加し、湾岸立地の下水処理施設（25箇所）からの排出は直接流入分として計算した。各水系からのVMS負荷量を表-24に

表-24 水系別の東京湾へのVMS負荷量 (kg/y)

水系	負荷量 (kg/y)			
	D4	D5	D6	ΣVMS
多摩川	5.3	91	5.4	115
鶴見川	4.1	68	4.5	87
隅田川	23	350	18	425
荒川	42	459	33	591
中川	31	367	36	485
江戸川	3.1	31	3.3	49
花見川	0.47	6.7	0.61	9.4
養老川	0.17	2.7	0.20	3.5
東京湾岸下水処理施設	36	800	47	938
合計	145	2174	148	2703

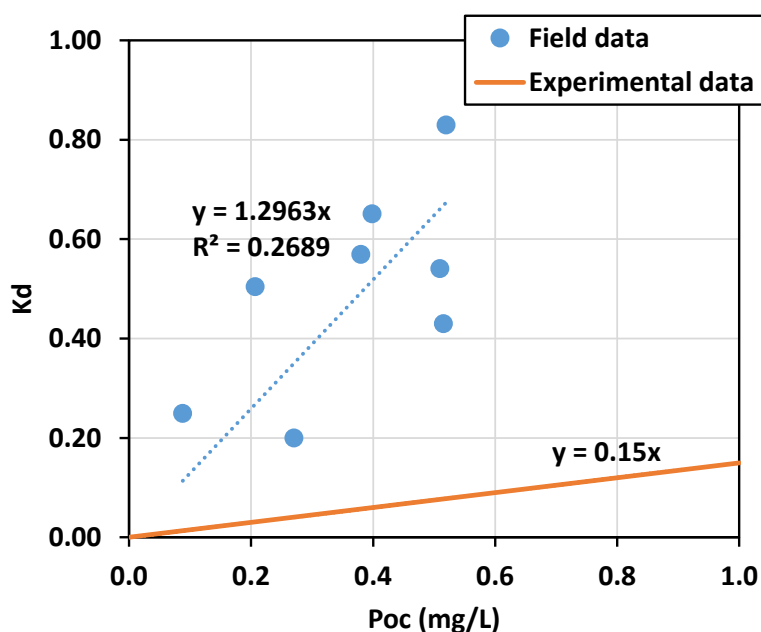


図-46 冬季調査から得られたD5のKdとPocの関係

示した。その結果、河川からの流入では荒川で最も高く総量で年間591 kgとなり、また、中川 (485 kg) や隅田川 (425 kg) で高くなった。これら河川からのVMS流入量は、湾岸下水処理施設からの直接流入量の1.5倍程度となった。高い割合を占めるD5の負荷量は、荒川で年間459 kg、中川で367 kgである。荒川及び中川は河口域で合流し東京湾へ流入することから、両流域からの流入は東京湾内のVMS濃度分布に強く影響するものと示唆される。実際に上述の荒川調査では、河口付近の底質からVMSがppmオーダーで検出されており、この負荷量推定における流入傾向と矛盾しない。

冬季調査において、D5を溶存態及び懸濁態別に分析した。荒川調査と同様にKdを求め、Pocとの関係を図-46に示した。得られたKocは 1.3×10^6 となり、実験値よりも1桁高く、荒川調査の値と同等の結果となった。河川水中のD5の水溶解度は水温に依存するため、年間を通じてこの分配率は変動していると予測されるが、参考として、得られた分配率を用いて懸濁態D5の負荷量を試算した。その結果、河川を介して東京湾へ流入する懸濁態D5の量は、年間518 kgと見積もられた。なお、この試算には、現状で適切なKdが得られていない下水放流水の負荷量を含んでいない。東京湾底質コア分析から得られたD5フラックスを用いて湾内の年間堆積量を試算すると、その値は830 kgとなる。両者を比較するためには、湾岸下水処理施設からの流入、大気への揮散、水中の分解、湾外へ流出等の考慮が必要であるが、本調査により得られた試算結果とオーダー的には一致している。

今後の負荷量推定の高精度化及び結果の妥当性評価のためには、年間調査回数を増やすことで季節変動をより詳細に捉えて解析に反映することや、産総研－水系暴露解析モデル

(AIST-SHANEL)、東京湾リスク評価モデル(AIST-RAMTB)等の化学物質解析ツールを用いた解析結果との比較が必要である。

g 生物蓄積性評価

魚類中の濃度分布：

生物蓄積性評価のため、東京湾及びその流域より収集した魚類中のVMS濃度を分析した。試料には、下水放流口付近から採取した元荒川の魚類を含む。また、比較のため、芦ノ湖及び富山湾から収集した魚類も併せて分析した。調査地域別の結果を湿重量ベース及び脂質重量ベースについて、それぞれ表-25及び26に示した。まず、湿重量ベースの Σ VMS濃度は7.7～4,059 ng/g-wetと、調査地域により3桁の大きな濃度差が確認された。特に下水放流口付近の魚類からは平均値でppmオーダーと高濃度のVMSが検出された。概して、河川魚類からは数百から数千 ng/g-wetのVMSが検出され、海水魚中の濃度より高い分布であった。また、人為汚染の比較的低い芦ノ湖の魚類(ニジマス)は、その他の調査地域と比較して1～2桁低い濃度分布であった。

次に脂質重量ベースでは、総濃度が0.11～97 μ g/g-lipidであり、芦ノ湖を除くすべての地域の平均値がppmオーダーであった。各調査地域における脂質重量%の平均値は、荒川及び養老川の2.5%～芦ノ湖の7.3%の範囲であった(表-26)。化合物別には、水試料と同様にD5が全体の80～90%程

表-25 調査地域別の魚類中VMS濃度(湿重量ベース)

調査地域	濃度 (ng/g-wet)							
	D3	D4	D5	D6	L3	L4	L5	Σ VMS
荒川 (n=2)	2.2	35	706	12	0.1	0.1	0.1	755
多摩川 (n=6)	2.2	59	936	11	0.1	0.4	0.8	1009
養老川 (n=6)	2.2	10.8	116	3.2	0.1	0.1	0.2	132
元荒川 (n=16)	0.7	490	3456	98	0.2	6.0	8.4	4059
入間川 (n=8)	0.8	48	326	6	0.2	0.3	0.7	383
小山川 (n=9)	1.0	145	582	12	0.2	0.4	1.0	742
東京湾 (n=13)	1.8	13	139	3.9	0.1	0.1	0.3	158
芦ノ湖 (n=6)	2.2	2.1	2.7	0.4	0.1	0.1	0.2	7.7
富山湾 (n=4)	0.3	11	332	6.5	0.2	0.2	0.5	350

表-26 調査地域別の魚類中VMS濃度（脂質重量ベース）

調査地域	濃度 (μg/g-lipid)								平均脂質重量%
	D3	D4	D5	D6	L3	L4	L5	ΣVMS	
荒川 (n=2)	0.12	1.3	20	0.40	0.003	0.006	0.006	22	2.5
多摩川 (n=6)	0.048	1.3	19	0.23	0.001	0.006	0.016	21	5.2
養老川 (n=6)	0.11	0.57	7.1	0.19	0.003	0.005	0.013	8.0	2.5
元荒川 (n=16)	0.019	11.8	83	2.6	0.005	0.16	0.22	97	5.3
入間川 (n=8)	0.021	1.2	8	0.2	0.004	0.01	0.02	10	4.2
小山川 (n=9)	0.033	4.0	19	0.5	0.007	0.01	0.04	24	4.0
東京湾 (n=13)	0.075	0.41	3.5	0.12	0.002	0.004	0.009	4.1	4.5
芦ノ湖 (n=6)	0.032	0.032	0.038	0.006	0.0008	0.002	0.002	0.11	7.3
富山湾 (n=4)	0.004	0.14	4.8	0.093	0.002	0.003	0.006	5.0	7.2

度と優位であった。これに次いでD4が10%程度、D6が数%を占め、大部分の魚類試料からはD3や鎖状VMSは検出されなかった。

各調査地点における魚種別（又は個体別）の脂質重量ベースの濃度分布を図-47に示した。下水放流口付近の元荒川については、総じてゲンゴロウブナの濃度がニゴイ又はコイより高く、その濃度は半数以上について百ppmを超える濃高度であった。その他の河川については、ベントスや川底の苔類を食む食性のボラ、カマツカ、アユ等の魚類について濃度が高い傾向が見られたが、河

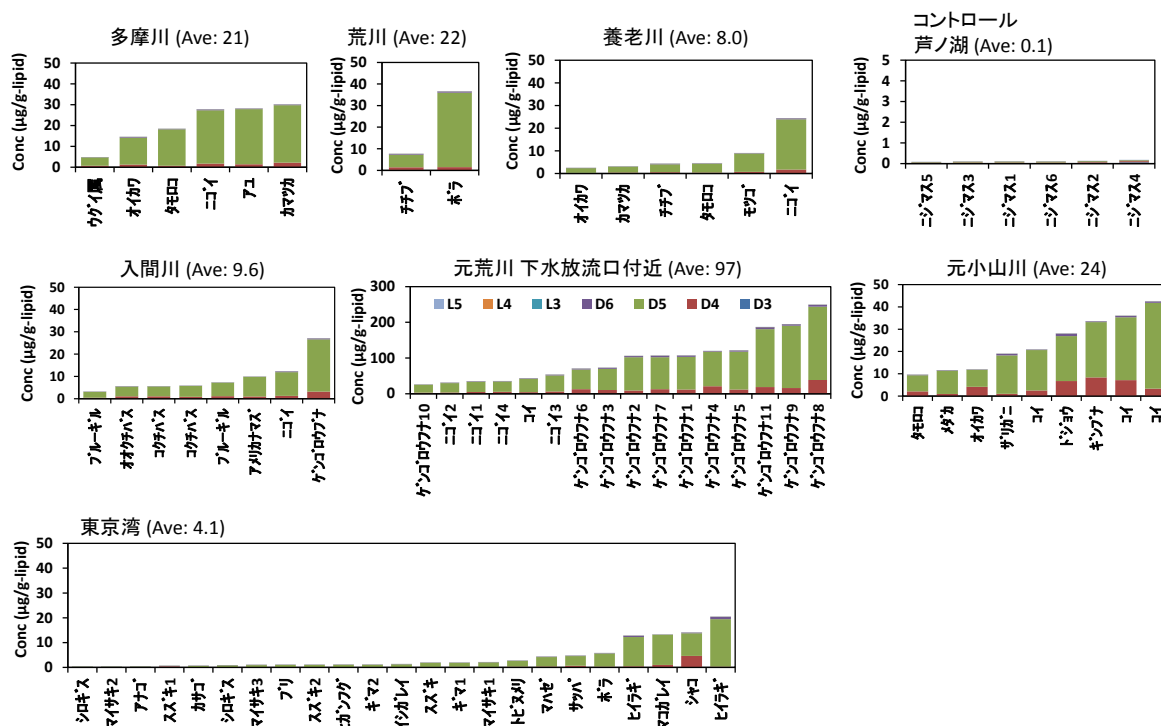


図-47 魚種別のVMS濃度分布（μg/g-lipid）

川によっては必ずしもこの傾向は当てはまらない。このことからその蓄積濃度は、魚種だけでなく生息域に大きく依存するものと示唆された。東京湾魚類等については、ヒイラギ、シャコ、マコガレイで高く、総じて浮魚よりも底生魚で高濃度である傾向が確認された。なお、ヒイラギ及びシャコについては、東京湾魚類等の中で脂質重量が2%未満と比較的低いため、脂質重量ベースの濃度が高くなっている。東京湾試料には、湾内で高次生物にあたるスズキやアナゴが含まれるが、これらの濃度分布は0.5～1.9 ng/g-lipidであり、最も濃度の高いヒイラギと比較して10分の1程度であった。また、河川調査においても、オオクチバスやアメリカナマズ等の高次魚類の濃度は、同地点のニゴイやゲンゴロウブナと比較して低いことが確認された。このように本調査では、魚類試料中でppmオーダーの高濃度のVMSが検出されたものの、栄養段階に応じた高次生物へのVMSの蓄積傾向は確認されなかった。

国外の魚類中VMS濃度分布については、スウェーデンの全国スクリーニング調査があり²³⁾、魚類可食部の環状VMS総濃度は検出下限未満～5 ng/g wwと低濃度である。また、北欧諸国から採取した淡水魚及び海水魚の肝臓については⁹⁾、D4濃度が<5～13 ng/g ww、D5濃度が<5～84 ng/g ww、D6濃度が<5～74 ng/g wwである。全体的に都市域の魚類中VMS濃度は、遠隔地と比較して高く、都市域のVMS発生源が魚類中濃度に大きく影響している傾向がみられる。国内の魚類中VMS濃度は、これら国外の報告と比較して1～2桁程度高い分布であった。国内においても元荒川のように発生源周辺では魚類への高濃度蓄積が確認されており、発生源の確認や発生源から周辺にかけての環境影響調査の必要性が示唆された。

生物蓄積係数（BAF）：

これら魚類中の分析結果と上述の環境中実濃度を比較することで、VMSの生物蓄積性評価を試みた。まず、魚類中濃度と同地域の水試料中濃度の比により生物蓄積係数（BAF）を算出した。BAFは以下の式により表される。

$$BAF_i = C_{i-fish} (\mu\text{g/kg-wet}) / C_{i-water} (\mu\text{g/L}) \quad (\text{式4})$$

ここで、 C_{i-fish} は湿重量ベースの魚類中化学物質濃度、 $C_{i-water}$ は水中化学物質濃度

BAFの算出については、水中VMSの存在形態による生体利用能（Bioavailability）を考慮する必要があるが、ここでは溶存態、粒子吸着態を含む総濃度で求めることとした。表-27に河川、下水放

表-27 魚類に対する環状VMSの生物蓄積係数（BAF）

調査地域	化合物	平均	最小	最大
河川 (n=31)	D4	8,480	667	25,100
	D5	4,810	159	18,300
	D6	838	92	4,880
下水放流口付近 (n=16)	D4	23,600	5,790	67,800
	D5	11,100	3,020	29,600
	D6	4,340	1,250	9,340
東京湾 (n=13)	D4	28,900	4,670	129,000
	D5	41,500	120	250,000
	D6	2,580	167	10,700

流口付近、及び東京湾の調査結果から得られたBAFを主要成分であるD4、D5、及びD6について示した。なお、BAFの算出には、河川（多摩川、荒川、養老川、入間川を含む）については魚類採取時に同時に採水した水試料の分析結果を、下水放流口付近（元荒川）については上下流を含む4地点の年間調査から得られた水中濃度の平均値を、東京湾については本年度に実施した20地点調査の平均値をそれぞれ用いた。まず、河川魚類に対するBAFの平均値は、D4及びD5についてそれぞれ8,480及び4,810で、最大値は共に10,000以上となった。D6については、最大値でも5,000未満と低かった。次に、下水放流口付近のBAFについては、D4及びD5の平均がそれぞれ23,644及び11,103、最大値がそれぞれ67,761及び29,600と5桁を示した。東京湾については、海水中のVMS濃度が低濃度であることからBAFが高くなり、D4及びD5の最大値は、それぞれ128,820及び250,344と6桁を示した。生物蓄積性の有無の基準としては、生物濃縮係数（BCF）5,000がしばしば適用される。ここで算出したBAFは、OECDガイドラインの実験により求めたBCFと厳密に対応するものではないが、参考のためこれらと比較すると、平均値について河川のD4、下水放流口付近及び東京湾のD4及びD5が5,000以上となり生物蓄積性を示す結果となった。特に東京湾で高蓄積性を示した魚類には、ボラ及びカレイの底生魚が含まれる。D6については、いずれの調査地域においても基準値未満となった。既報によるBCFには、Fathead minnowを用いたD4のBCF: 12,400²³⁾ やD5のBCF: 7,060-13,300²⁴⁾があり、本調査で得られたBAFは、それらの報告値と概ねオーダーが一致する結果となった。

生物相－底質蓄積係数（BSAF）：

疎水性化学物質については、魚類脂質中濃度（ C_{i-fish} ）と底質有機炭素中濃度（ C_{i-sed} ）の間に平衡関係が成り立つことが知られている。そこで、VMSの生物蓄積性評価の一つとしてBSAFを算出した。BSAFは以下の式により表される。

$$BSAF_i = C_{i-fish} (\mu\text{g/g-lipid}) / C_{i-sed} (\mu\text{g/g-oc}) \quad (\text{式5})$$

ここで、 C_{i-fish} は魚類中化学物質濃度（脂質重量ベース）、 C_{i-sed} は底質中化学物質濃度（有機炭素重量ベース）

本調査において底質中有機炭素濃度の得られた河川（多摩川、荒川、及び養老川）及び東京湾の調査についてBSAFを算出した（表-28）。河川及び東京湾調査から得られたBSAFの平均値は、D4、

表-28 魚類に対する環状VMSの生物相－底質蓄積係数（BSAF）

調査地域	化合物	平均	最小	最大
河川 (n=14)	D4	0.23	0.004	1.37
	D5	0.46	0.06	1.89
	D6	0.05	0.007	0.12
東京湾 (n=13)	D4	0.85	0.07	9.30
	D5	0.41	0.006	2.2
	D6	0.08	0.006	0.56

D5、D6について共に1未満となり、特にD6について0.1未満と低い値を示した。しかしながら、D4について荒川のチチブやボラ、D5について養老川のタモロコが1以上を示し、また、東京湾のマコガレイやシャコについてはD4及びD5が1以上となった。最もBSFAが高かったのは、川崎沖のシャコから得られたD4の9.3であった。すべての試料において、D4又はD5のBSAFが1以上を示す試料数は、それぞれ4検体であり、これら一部魚介類について生物蓄積が疑われる結果となった。

フガシティレシオ (Fugacity ratio) :

多くの疎水性化学物質については、 K_{ow} と K_{oc} はほぼ同等の値を示し、両者に $K_{oc} = 0.41 \times K_{ow}$ の関係が成り立つことが知られている²⁶⁾。しかしながら、環状VMSは高い K_{ow} をもつものに対し、 K_{oc} が1%未満と非常に小さいことから、この関係が成り立たない。このことから環状VMSについては、BSFAを用いる生物蓄積性の評価は不適切との指摘があり、新たな評価法の指標としてフガシティモデルの適用が報告されている²⁷⁾。フガシティは、化学物質が媒体から媒体へ逃げ出そうとする力 (escaping tendency) であり、各相のフガシティは、フガシティ(f) = 化学物質濃度 / フガシティ容量 と表される。このことから、生物-底質間のフガシティ比 ($F_{biota/sediment}$) は、化学物質のBSAFと物理化学パラメータを用いて以下のように表される²⁷⁾。

$$F_{biota/sediment} = BSAF * d_{lipid} * K_{oc} / K_{ow} \quad (\text{式6})$$

ここで、 d_{lipid} は脂質密度

この時、 $F_{biota/sediment} > 1$ であれば魚類中の化学物質が生物濃縮する傾向を、 $F_{biota/sediment} < 1$ であれば生物希釈の傾向であることを示す。河川及び東京湾の魚類について、脂質密度0.9の定数及び表-29に示した物理化学パラメータを用いて $F_{biota/sediment}$ を算出した。その結果、D4、D5、D6のすべての環状VMSについて、 $F_{biota/sediment}$ の平均値及び最大値は共に1を大きく下回る値となった(表-30)。このように、BSAFから生物蓄積性が示された魚種についても、フガシティ比を指標とした場合には、D4、D5、D6のいずれの環状VMSについても生物希釈の傾向を示す結果となった。今後、これらの結果の妥当性を検証するためには、異なる河川や海域の環境モニタリング調査による環境データの充実やモデル計算値との比較などが必要である。また、本調査のフィールドデータから得られたD5の K_{oc} は、今回の計算に用いた実験値と比較して1桁高いことから、モデル解析に用いる K_{oc} の検証も必要と考えられる。

表-29 フガシティ比の算出に用いた環状VMSの物理化学パラメータ

物理化学パラメータ	D4 ^a	D5 ^b	D6 ^c
log K_{ow}	6.49	8.03	9.06
log K_{oc}	4.22	5.17	5.81

a Environmental risk assessment report: Octamethylcyclotetrasiloxane (2009)

b Environmental risk assessment report: Decamethylcyclopentasiloxane (2009)

c Environmental risk assessment report: Dodecamethylcyclohexasiloxane (2009)

表-30 魚類－底質間のフガシティ比

調査地域		D4	D5	D6
河川	平均	0.0023	0.0041	0.000061
	最大	0.0075	0.028	0.00025
東京湾	平均	0.0042	0.00052	0.000039
	最大	0.046	0.0028	0.00028

h 環境リスク評価

ハザード比

環状VMSのD4、D5、D6については、魚類、甲殻類等の水生生物を用いた暴露試験が行われており²⁸⁾、これら毒性情報（無影響濃度：NOEC）を基にカナダ環境省及び英国環境局は予測無影響濃度（PNEC）を算出している³⁻⁸⁾。ここでは、シロキサン類の環境リスク評価として、下水放流水（n=25）及び河川水（n=84）の調査から得られたD4、D5、D6の濃度と既報のPNECを用いてハザード比

（Hazard Quotient: HQ）を算出した。なお、同一地点について複数回行った調査結果については、その平均値を用いることとした。河川水及び下水放流水について得られたHQの分布を図-48に示した。まず、カナダ環境省報告のPNEC（D4: 0.2 µg/L、D5: 15 µg/L、D6: 4.6 µg/L）⁶⁻⁸⁾から得られたHQ（図-48 (a)）の平均値は、河川水についてD4: 0.058、D5: 0.011、D6: 0.003といずれも0.1未満となった。下水放流水の平均値はいずれも1未満であったが、HQ-D4の最大値（0.98）は1に近い値を示した。次に、英国環境局報告のPNEC（D4: 0.44 µg/L、D5: 1.7 µg/L、D6: 0.53 µg/L）³⁻⁵⁾から得られたHQの平均値（図-48 (b)）は、河川水についてD4: 0.063、D5: 0.097、D6: 0.028と0.1未満となった。しかしながら、下水放流水のHQ-D5の最大値が1.3となり、リスクが懸念されるレベルを示した。

ハザードインデックス：

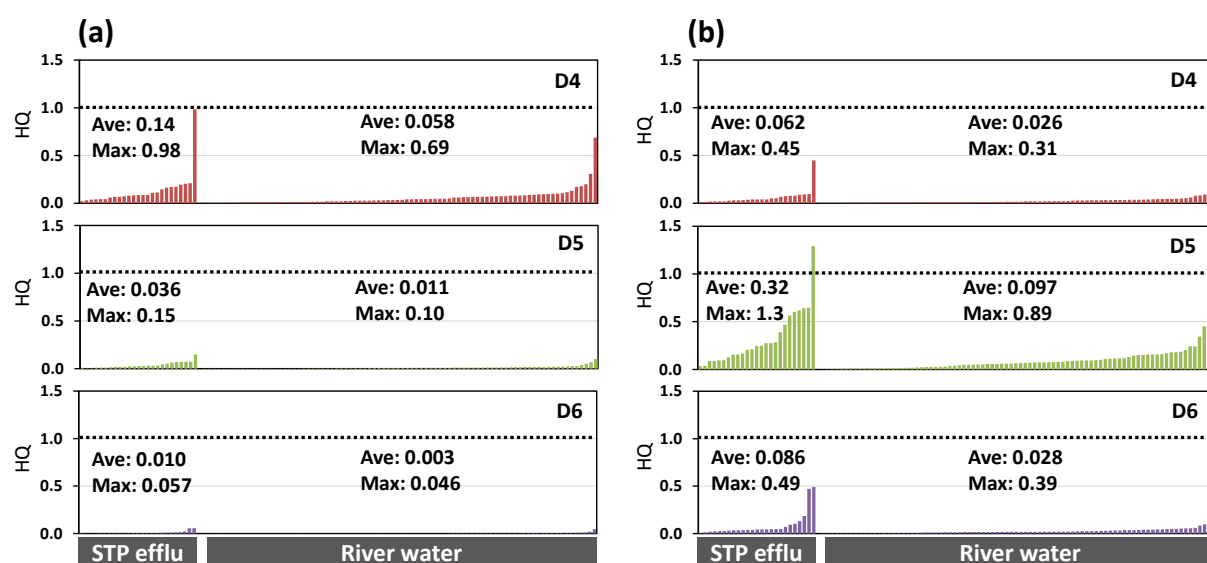


図-48 下水放流水及び河川水における環状VMSのハザード比（HQ）

得られたHQの総和によりハザードインデックス（Hazard Index: HI）を求めた。河川水及び下水放流水について得られたHI分布を図-49に示した。まず、カナダ環境省算出のPNEC（D4: 0.2 µg/L、D5: 15 µg/L、D6: 4.6 µg/L）から得られたHIの平均値は、下水放流水及び河川水についてそれぞれ0.19及び0.07となった。それぞれPNECの最大値は1.07及び0.80であり、下水放流水の1地点についてHIが1を超える結果となった。河川水の最大値は、生活雑排水の影響が強い元小山川の環境基準点から検出された。各HIに占める化合物の割合は、全試料の平均でD4: 79%、D5: 15%、D6: 5.3%とD4が8割近くを占めている。大部分の水試料について、濃度ベースではD5が8割以上と優位であるのに対し、リスクベースでは、カナダ環境省のPNECを採用した場合にD4が優位となる結果となった。

次に、英国環境局のリスク評価書のPNEC（D4: 0.44 µg/L、D5: 1.7 µg/L、D6: 0.53 µg/L）から得られたHIの平均値は、下水放流水及び河川水についてそれぞれ0.49及び0.15であった。それぞれPNECの最大値は1.88及び1.31であり、下水放流水及び河川水について、それぞれ4地点及び2地点のHIが1を超える結果となった。これは全体の分布の5.5%にあたる。各HIに占める化合物の割合は、全試料の平均でD4: 17%、D5: 63%、D6: 20%とD5が優位であり、濃度ベースの組成と同様となった。

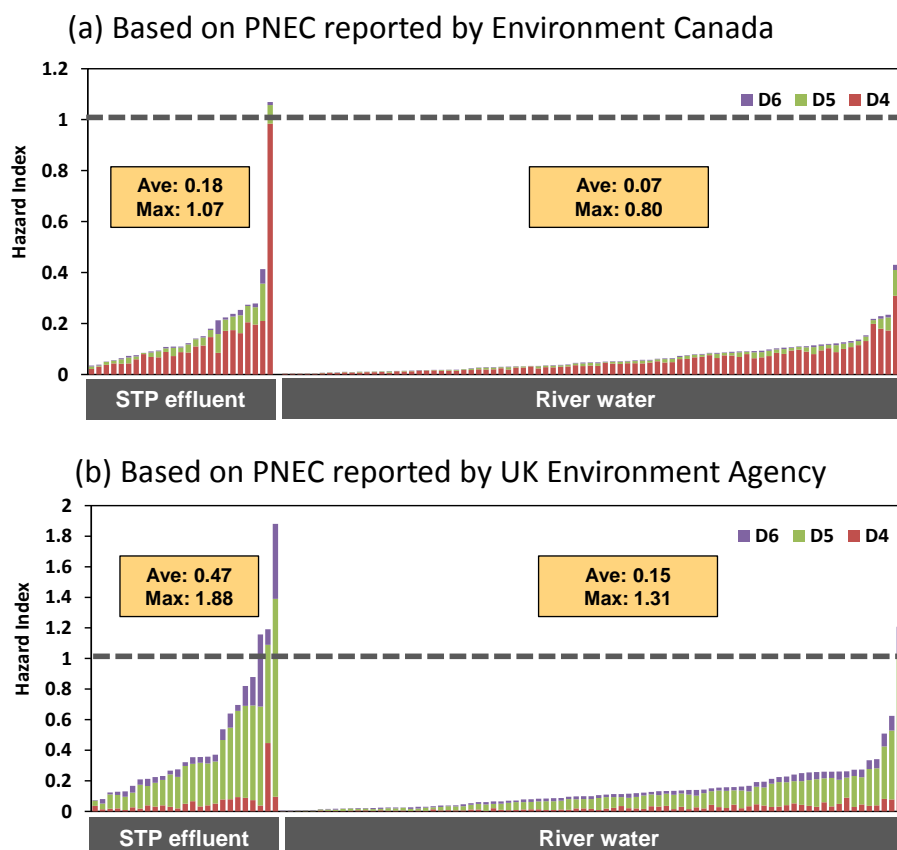


図-49 下水放流水及び河川水における環状VMSのハザードインデックス

このように、使用するPNECによりHIの分布及び化合物組成等のリスク評価結果に差が生じることが確認された。これは既報のPNECについて、特にD5及びD6の値の差が大きいことが原因である。PNEC算出の基となっているD5及びD6のNOECは、それぞれ水溶解度に近い値であることから、データの妥当性等、その取り扱いに注意が必要である。カナダ環境省のリスク評価書では、水溶解度に近い水生生物に対するD5又はD6のNOECについて、これら報告値の信頼性が高いもの判断し、アセスメント係数無しでそのまま採用している。一方で、英国環境局のリスク評価書では、D5及びD6それぞれの水溶解度の10分の1をPNECとして採用している。本調査において、3成分のHQの総和により求めるHIについては、両者の分布に大きな差はないものの、HQの成分別には用いるPNECにより1桁の差が生じることとなる。

本調査により、両者のPNECから算出したHIからは、共に最大値で1を超える地点が検出され、また平均値についても0.1を超えるケースも確認されていることから、追加の環境調査及び情報収集が必要と考えられる。また、化学物質の初期リスク評価に欠かせないPNEC算出については、水溶解度付近のデータの取り扱いに注意が必要であり、スクリーニングの段階では安全側に考慮することも必要と考えられる。

種の感受性分布との比較：

化学物質に対する感受性は、同一種であっても個体間で異なり、さらに種によっても大きく異なる。上記のハザード比及びハザードインデックス法は、一般に個体レベルの毒性値に基づいた評価であり、個体レベルのNOEC以下に管理することは、生態リスク管理の観点からは、必ずしも必要ではない²⁹⁾。そこで、種の感受性分布（NOEC）と本研究で得られた河川水及び下水放流水中の環状シロキサン濃度（実濃度）を比較することで、生態リスク評価を行った。ここでは、水溶解度より十分に低いNOECが複数報告されているD4について評価することとした。その結果を図

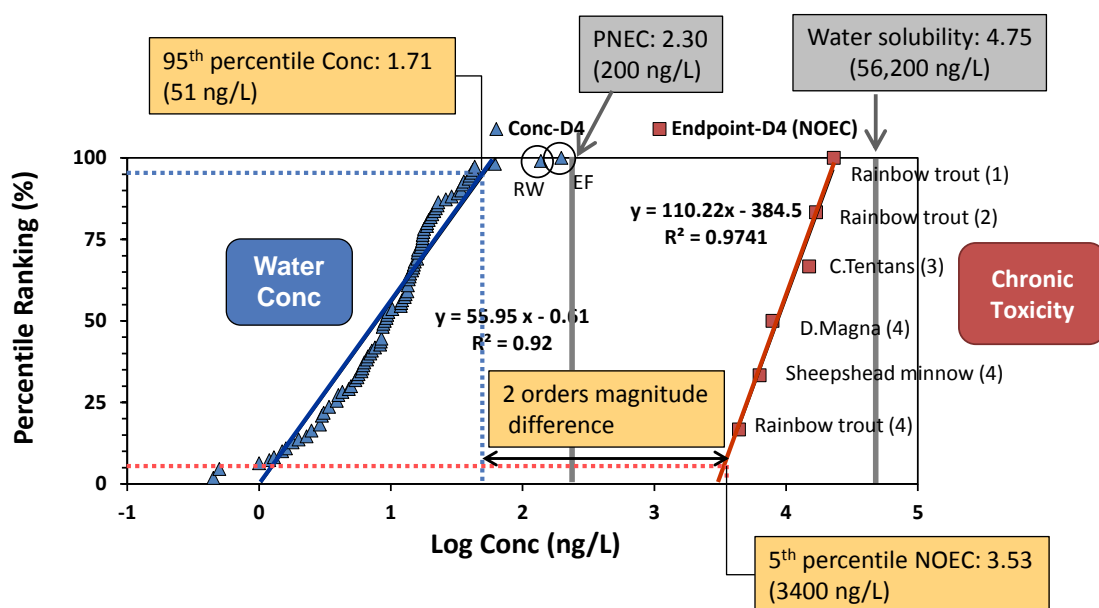


図-49 水環境中D4濃度分布と種の感受性（NOEC）分布との比較

(1) Annelin et al.1992, TSCA document, (2) Grau et al.1991, TSCA document, (3) Kent et al. 1994, Ecotoxicol Environ Saf, (4) Sousa et al. 1995, ETC

-49に示した。グラフには、実濃度及びNOECについて、横軸にD4濃度、縦軸に累積度数（パーセンタイル値）をそれぞれプロットし、参考のためD4の水溶解度及びPNEC（カナダ環境省）を追加した。なお、プロットしたNOEC分布には、ニジマス、ミジンコ、ユスリカの値が含まれる。この場合、データ数が必ずしも十分とはいえないが、利用できる異なる生物種の毒性データが、実環境に生息する全ての生物種を代表すると仮定し、95%の種に有害な影響を与えない濃度を基準とすることで算出した。その結果、NOEC分布の関係式から得られた5パーセンタイル値は3,400 ng/Lとなり、実濃度分布の95パーセンタイル値として得られた51 ng/Lと比較して2桁の濃度差が確認された。実濃度の最高値と比較した場合には、両者間の差は1桁となる。現状利用可能なデータには限りがあるが、D4のNOEC分布との比較から生態リスクを評価した結果、D4の水中生物への影響は小さいものと判断された。しかしながら、化学物質のリスク評価においては、生物蓄積性等の有害性を含めた評価が必要であり、今後、さらなる情報の追加が望まれる。また、今後の環状VMSのリスク管理においては、環状VMSの継続モニタリングにより環境中濃度の推移を見極めることが重要と考える。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究において、これまで分析が困難であった水中VMSの分析法開発に成功した。本分析法は特殊な器具を必要とせず、一般的な実験器具及び汎用性の高いGC/四重極MSを用いる方法であり、大学や公的研究機関だけでなく、企業や分析会社の一般的なラボなど幅広い施設で利用できる。さらに、分析法の改良により海水の低濃度試料への適用を可能とし、国際的にも情報が限られる海域の濃度分析に成功した。その検出感度はsub-pptレベルと従来法のパージトラップ加熱脱着GC/MS法と比較して、10倍程度の高感度化を達成した。また、これまで底質や生物など固体試料の簡便なクリーンアップ法は確立されていなかったが、本研究で検討したPT法が固体試料のクリーンアップ法として、着色成分や脂質除去に応用できることを見出した。これによりGC/MSの分析精度向上だけでなく、装置負荷を大幅に低減できることから、GCカラムやインレット部品交換など機器分析のランニングコスト削減に貢献できると考える。上記の確立した分析法を用いて、水質、底質、生物の多媒体について環境モニタリングを実施することで、東京湾及びその流域におけるVMS環境汚染実態を把握し、さらには底質や生物への蓄積特性を評価した。米国では、2012年にD4がTSCA優先化学物質に選定され、現在、EPAと産業界が連携して環境モニタリングを進めている。一方で、本研究を開始した時点では、国内における水環境中VMSの汚染実態はまったく不明であったが、本研究の推進によりその全容を明らかにすることができた。また、本研究で得られたVMSの排出量や東京湾への負荷量の情報は、今後のVMS環境影響調査や環境動態解析に大きく貢献できるものとする。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

- 環状VMSについては、カナダ、米国、EU各国が化学物質リスク評価に取り組んでいる現状から、国内においても近い将来に環境省化学物質実態調査の取組物質に選定される可能性が高い。本研究では、公定法提案を目指した分析法開発を行い、実際にISO/TC147への新規提案を進めている。本研究で開発した水質、底質、魚類の各媒体についての分析法は、今後のモニタリング調査に活用されるものと期待される。また、これまで国内でのVMS分析例は、国外と比較して極限られたものであったが、本研究における分析法の整備により、今後、当該分野の活性化による国内環境データの蓄積が期待される。
- 下水処理施設の詳細調査において、VMSの排出量を公共用水域だけでなく大気への割合も明らかにすることができた。化学物質の環境への排出量把握は、そのリスク評価において必須であり、今後のモデル計算において環境動態解析や生態系への暴露濃度推定に大いに活用できる。また、下水処理施設からのVMS排出濃度はSS量に依存することから、高度処理等によりSS量を低減することでVMS排出量を削減できると示唆された。
- 国内においては、既存化学物質の安全性点検事業において、D4、D5、D6の3物質について分解度試験及び蓄積性試験が行われている。本研究で得られた水質、底質、生物の包括的な環境データやそれを用いた解析結果は、これらラボ試験データの妥当性評価やVMS物性値から推測される環境中予測濃度との比較に利用可能であり、国内におけるVMS環境影響評価の基礎データとしての活用が期待される。実際に、環境省環境保健部の担当と意見交換の場を設け、本研究で得られたデータを直接提供しており、今後の化学物質リスク評価への活用が期待される。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, N. OHTSUKA, K. NOJIRI: Organohalogen Compounds, 75, 1291-1294 (2013) “Concentration profiles of volatile methylsiloxanes in river water, sediment and fish samples from Tokyo Bay watershed “
- 2) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, K. NOJIRI: Organohalogen Compounds, 76, 752-755 (2014) “Mass Loading and Fate of Volatile Methylsiloxanes in Two Different Types of Sewage Treatment Plants from Japan”

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 三宅祐一，堀井勇一，環境科学会誌，25, 6, 459-462 (2012) 「未規制化学物質の測定・評価・管理に関する最新研究課題－若手研究者からの発信－」
- 2) 堀井勇一，三宅祐一，環境科学会誌，26, 6, 534-537 (2013) 「未規制物質の測定・評価・管理に関する最新研究課題～高生産量化学物質から非意図的生成物まで」
- 3) Y. HORII, Summary report for ‘Advanced studies of chemical substance environmental assessment focuuing on cVMS, Silicone Industry Association of Japan (2014)（分担執筆）

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 堀井勇一：環境科学会2012年会（2012）「新規PBT 候補物質 揮発性メチルシロキサンの環境分析法の最前線」
- 2) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, K. NIJIRI: SETAC North America 33rd Annual Meeting, 2012 “Analysis of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in water environment”
- 3) 堀井勇一：統計数理研究所報告会統数研（2012）「水環境中揮発性メチルシロキサンの分析」
- 4) 堀井勇一，蓑毛康太郎，大塚宜寿，茂木守，野尻喜好：化学物質セミナー「新規PBT候補物質：揮発性メチルシロキサンの環境分析法開発について」
- 5) 堀井勇一，蓑毛康太郎，野尻喜好：第47回日本水環境学会年会（2013）「東京湾流入河川における揮発性メチルシロキサンの濃度分布：分析法検討を中心に」
- 6) 堀井勇一，蓑毛康太郎：第22回環境化学討論会（2013）「底質・生物試料中揮発性メチルシロキサンの分析法検討」
- 7) 堀井勇一，蓑毛康太郎，茂木守，野尻喜好：第22回環境化学討論会（2013）「下水処理施設における揮発性メチルシロキサンの排出傾向」
- 8) 堀井勇一，蓑毛康太郎，野尻喜好：第22回環境化学討論会（2013）「東京湾集水域における揮発性メチルシロキサンの濃度分布」
- 9) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, N. OHTSUKA, K. NOJIRI: 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2013) “Concentration profiles of volatile methylsiloxanes in river water, sediment and fish samples from Tolyo bay watershed”
- 10) Y. HORII, K. MINOMO: 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2013) “Method development of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in sediment and fish samples”
- 11) 堀井勇一：環境科学会2013年会（2013）「揮発性メチルシロキサンの環境排出実態と生態環境影響の評価」
- 12) 堀井勇一：平成25年度統計数理研究所研究報告会（2013）「揮発性メチルシロキサンのモニタリングと環境リスク評価への展開」
- 13) Y.HORII: The 5th Winter Symposium on Persistent Organic Pollutants and Emerging Contaminants (2014) “Volatile methylsiloxanes in the environment; analysis, source, and environmental fate” 「招待講演」
- 14) 堀井勇一，蓑毛康太郎，茂木守，野尻喜好：第23回環境化学討論会（2014）

- 「下水処理施設における揮発性メチルシロキサンのマスバランス調査」
- 15) 堀井勇一, 蓑毛康太郎, 野尻喜好: 第23回環境化学討論会 (2014)
「下水処理施設周辺環境における揮発性メチルシロキサンの濃度分布」
 - 16) Y. HORII: Workshop on Advanced studies of chemical substance environmental assessment focusing on cVMS, Tokyo, Japan, 2014. “Volatile Methylsiloxane in the Water Environment: Method Development and Application to Environmental Monitoring in Tokyo Bay Watershed”
 - 17) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, K. NOJIRI: 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2014) “Mass Loading and Fate of Volatile Methylsiloxanes in Two Different Types of Sewage Treatment Plants from Japan”
 - 18) Y. HORII, K. MINOMO, M. MOTEGI, N. OHTSUKA, K. NOJIRI: 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2014) “Occurrence and Distribution of Volatile Methylsiloxanes in River Waters from Saitama, Japan”
 - 19) Y. HORII, K. MINOMO, K. NOJIRI, H. TSURUMI, T. AOKI: SETAC North America 35th annual meeting 9-13 November, Vancouver, BC, Canada (2014) “Diurnal, Daily, and Seasonal Variations of Volatile Methylsiloxanes in a Sewage Treatment Plant from Saitama, Japan”
 - 20) Y. HORII, K. MINOMO, K. NOJIRI: International Conference on Asian Environmental Chemistry, Thailand (2014) “Occurrence of Volatile Methylsiloxanes in Water, Sediment, and Fish Samples from Motoarakawa River, Japan”
 - 21) 堀井勇一, 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 茂木守, 野尻喜好: 第24回環境化学討論会 (2015年6月予定) 「東京湾流域における揮発性メチルシロキサンの環境リスク評価」発表要旨登録済み

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 環境科学会シンポジウム2012 (2012年9月14日、横浜国立大学、観客30名) 「未規制化学物質の測定・評価・管理に関する最新研究課題 —若手研究者からの発信—」
- 2) 化学物質セミナー (2013年2月20日、埼玉県環境科学国際センター、観客30名)
「化学物質のモニタリング手法とその応用—残留性有機汚染物質を例に—」
- 3) Special session on 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2013年8月27日, Hotel Inter-Burgo DEAGU, 観客約50名) “Organosilicon compounds in the environment: analysis, source, and environmental fate” (国際学会にて特別セッションを企画・開催)
- 4) 環境科学会シンポジウム2013 (2013年9月4日、静岡県コンベンションアーツセンター、観客約30名) 「未規制物質の測定・評価・管理に関する最新研究課題～高生産量化学物質から非意図的生成物まで」
- 5) 平成26年度埼玉県環境科学国際センター講演会 (2015年2月3日、埼玉会館、観客数約200名)
「埼玉県における有機シリコン化合物の水環境モニタリング—身近な化学物質の環境リスク」

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

- 1) 社団法人環境科学会 優秀研究企画賞の受賞 (受賞者：堀井勇一)

受賞日：2012年9月21日

提案した揮発性メチルシロキサンに関する研究企画が、環境科学分野における新規性や注目度、社会的有用性、これまでの実績に基づく発展性などの観点から高く評価され、受賞した。なお、社団法人環境科学会の優秀研究企画賞は、環境科学分野の将来を担う若手研究者(満45歳未満)による創意ある優秀な研究企画に対して贈られるものである。

- 2) 29th meeting of ISO/TC 147 "Water quality", Berlin, (2013): アドホック会議にて水中VMS分析法を提案

8. 引用文献

- 1) Horii Y., Kannan K.: Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products, Arch Environ Contam Toxicol, 2008, 55, 701-710.
- 2) Wang D.G., Norwood W., Alaei M., Byer J.D., Brimble S.: Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment, Chemosphere, 2012, 93, 766-773.
- 3) UK Environment Agency: Environmental risk assessment report: Octamethylcyclotetrasiloxane, UK, 2009.
- 4) UK Environment Agency: Environmental risk assessment report: Decamethylcyclopentasiloxane, UK, 2009.
- 5) UK Environment Agency: Environmental risk assessment report: Dodecamethylcyclohexasiloxane, UK, 2009
- 6) Environment Canada: Screening Assessment for the Challenge Octamethylcyclotetrasiloxane (D4), Canada, 2008.
- 7) Environment Canada: Screening Assessment for the Challenge Decamethylcyclopentasiloxane (D5), Canada, 2008.
- 8) Environment Canada: Screening Assessment for the Challenge Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6), Canada, 2008.
- 9) Kaj L, Schlabach M, Andersson J, Palm Cousins A, Schmidbauer N, Brorstrom Lunden E.: Siloxanes in the Nordic Environment, 2005, Nordic Council of Ministers, Copenhagen.
- 10) 東京湾海洋環境研究委員会編：「東京湾 人と自然のかかわりの再生」, 社厚生閣 (2011)
- 11) 平成23年度維持管理年報, 埼玉県下水道公社 (2014)
- 12) 平成23年度版下水道統計 第68号, 日本下水道公社 (2013)
- 13) 埼玉県水環境課資料 (2009)
- 14) Sparham C., Egmond R.V., O'Connor S., Hastie C., Whelan M., Kanda Rakesh.: Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river water and final effluent by headspace gas

- chromatography/mass spectrometry, *J Chromatography A*, 2008, 1212, 124-129.
- 15) Companioni-Damas E.Y., Santos F.J., Galceran M.T.: Analysis of linear and cyclic methylsiloxanes in water by headspace-solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry, *Talanta*, 2012, 89, 63-69.
 - 16) Sparham C., van Egmond R., Hastie C., O'Connor S., Gore D., Chowdhury N.: Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river and estuarine sediments in the UK. *J. Chromatography A*, 2011, 1218, 817–823.
 - 17) Zhang Z., Qi H., Ren N., Li Y., Gao D., Kannan K.: Survey of cyclic and linear siloxanes in sediment from the Songhua river and in sewage sludge from wastewater treatment plants, northeastern China, *Arch Environ Contam Toxicol*, 2011, 60, 204–211.
 - 18) Warner N.A., Evenset A., Christensen G., Gabrielsen G.W., Borga K., Leknes H.: Volatile siloxanes in the European Arctic: assessment of sources and spatial distribution, *Environ Sci Technol*, 2010, 44, 7705–7710.
 - 19) Managaki S., Takada H., Kim D.M., Horiguchi T., Shiraishi H.: Three-dimensional distributions of sewage markers in Tokyo Bay water—fluorescent whitening agents (FWAs), *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52, 281-292.
 - 20) Varaprath S., Frye C.L., Hamelink J.: Aqueous solubility of permethylsiloxanes (Silicones), *Environmental Toxicology Chemistry*, 1996, 15, 1263-1265.
 - 21) Yamashita N., Kannan K., Imagawa T., Villeneuve D., Hahimoto S., Miyazaki A., Giesy J.P.: Vertical profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, naphthalenes, biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, and alkylphenols in a sediment core from Tokyo Bay, Japan, *Environ Sci Technol*, 2000, 34, 3560-3567.
 - 22) Ahrens L., Yamashita N., Yeung L.W.Y., Taniyasu S., Horii Y., Lam P.K.S., Ebinghaus R.: Partitioning Behavior of Per- and Polyfluoroalkyl Compounds between Pore Water and Sediment in Two Sediment Cores from Tokyo Bay, Japan. *Environ Sci Technol*, 2009, 43, 6969-6975.
 - 23) Kaj et al. 2005, Results from the Swedish national screening programme 2004. IVL Swedish Environmental Research Institute, Stockholm.
 - 24) Fackler P.H, Dionne E., Hartley D.A., Hamelink J.L.: Bioconcentration by fish of a highly volatile silicone compound in a totally enclosed aquatic exposure system. *Environ Toxicol Chem*, 1995, 14, 1649-1656.
 - 25) Drottat: HES study No .9802-102, Health and Environmental Science, Dow Corning Corporation, 2005.
 - 26) Karickhoff S.W.: Semiempirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soil, *Chemosphere*, 1981, 10, 833-846.
 - 27) Gobas F.: Workshop on Advanced studies of chemical substance environmental assessment focusing on cVMS, Summary report, Silicone Industry Association of Japan, 2014.
 - 28) Redman A.D., Mihaich E., Woodburn K., Paquin P., Powell D., McGrath J.A., Toro D.M.D: Tissue-based risk assessment of cyclic volatile methyl siloxanes, *Environ Txicol Chem*, 2012, 31, 1911-1919.

- 29) 浦野紘平, 松田裕之 : 生態環境リスクマネジメントの基礎, オーム社, 2007.
- 30) Knoerr S.M., Horii Y., Kobayashi K., Suganuma N., Durham J.A., Schramke T.H., Method comparison for the analysis of cyclic volatile methyl siloxanes in surface water and waste water treatment plant effluent, SETAC Europe 25th Annual Meeting, 2015, Barcelona, Spain.

Development for High Precision Analysis of Low Molecular Weight Polydimethylsiloxanes and their Distribution in Water Environment

Principal Investigator: Yuichi HORII

Institution: Center for Environmental Science in Saitama (CESS)
914-Kamitanadare, Kazo, Saitama 347-0115, JAPAN
Tel: +81-480-73-8372 / Fax: +81-480-73-2031
E-mail: horii.yuichi@pref.saitama.lg.jp

[Abstract]

Key Words: Methylsiloxane, Tokyo Bay Watershed, Method development, Estimation of discharge amount, Chemical risk assessment

The determination of siloxanes including cyclic and linear volatile methylsiloxanes (VMS) in environment is important for studying their environmental processes, fate and evaluation of their potential risk. However, analysis of VMS at trace levels in different environmental compartments could be very challenging due to their high volatility and potential sources of background contamination. Therefore, information concerning concentration, distribution, and fate of VMS in the water environment is still very limited. In view of an urgent need for an accurate quantification of VMS, three objectives of present study include, (1) Development of a high precision analysis of VMS in different aquatic environmental matrices; (2) Investigation of their emission sources and removal efficiencies from sewage treatment plant (STP); and (3) Study of environmental occurrence of VMS in Tokyo Bay watershed". To the best of our knowledge, this is the first study to report VMS in the water environment in Japan.

Firstly, a simple and high sensitive method for water sample by purge and trap (PT) – solvent elution – GC/MS has been developed and the detection limits can be down to sub-ppt levels of VMS. The PT extraction technique was also applied for purification of sediment and fish extracts in order to remove high organic matters and lipid from the extracts. The developed method for water was proposed as a new work item for ISO.

Twenty-five STPs located in Tokyo Bay watershed were investigated in order to examine the occurrence of VMS in the effluent. Diurnal and daily variations of VMS in influent and effluent of a STP were also studied. In a mass balance study of nine STPs, 95% of total levels of VMS can be removed by the water treatment processes.

VMS concentrations were determined in water, sediment, and fish samples collected from Tokyo Bay watershed. Vertical profiles of VMS concentrations in a

sediment core from Tokyo Bay have revealed temporal trend of VMS concentration over the past several decades. Based on the concentrations of cyclic VMS in water environment, bioaccumulation factors (BAFs), biota-sediment accumulation factors (BSAFs), and fugacity ratios were calculated. The BAFs and BSAFs indicate bioaccumulation of D4 and D5 to some fish species such as flat fish, whereas the fugacity ratios indicate biodilution of the all cyclic VMS studied.

A risk assessment of cyclic VMS was performed for the Tokyo Bay watershed. Hazard quotients and hazard indexes were calculated for D4, D5, and D6, using the PNEC reported by Environment Canada and UK Environment Agency. Additionally, the risk quotient (RQ) was calculated by dividing the 95th percentile concentration of D4 in the water samples by the 5th percentile NOEC-D4. The RQ was far less than 1 suggests D4 may have little effect or no effect to the organisms in the environment of Tokyo Bay watershed.

別添資料

埼玉県主要河川調査における試料の採取位置

河川名	測定地点名	北緯	東経	採取日
荒川	笹目橋	35°47' 47.9	139°39' 00.0	H25. 4. 18
荒川	治水橋	35°53' 20.2	139°33' 53.8	H25. 4. 26
荒川	中津川合流点前	35°56' 52.8	138°56' 11.9	H25. 4. 26
芝川	八丁橋	35°51' 31.7	139°43' 00.7	H25. 4. 18
新芝川	山王橋	35°47' 00.1	139°45' 05.4	H25. 4. 18
鴨川	中土手橋	35°51' 04.4	139°36' 42.7	H25. 4. 18
入間川	入間大橋	35°56' 18.4	139°32' 19.2	H25. 4. 26
越辺川	落合橋	35°57' 26.4	139°28' 31.3	H25. 4. 26
都幾川	東松山橋	36°00' 31.6	139°24' 15.2	H25. 4. 26
槻川	兜川合流点前	36°02' 59.8	139°16' 34.3	H25. 4. 30
高麗川	高麗川大橋	35°57' 31.5	139°23' 17.2	H25. 4. 26
小畔川	とげ橋	35°56' 40.9	139°27' 46.9	H25. 4. 26
霞川	大和橋	35°50' 29.1	139°23' 21.1	H25. 4. 26
成木川	成木大橋	35°50' 03.9	139°19' 31.9	H25. 4. 26
市野川	徒歩橋	36°00' 54.0	139°28' 25.3	H25. 4. 26
和田吉野川	吉見橋	36°04' 44.1	139°26' 23.2	H25. 4. 26
赤平川	赤平橋	36°00' 22.3	139°02' 27.7	H25. 4. 26
横瀬川	原谷橋	36°01' 34.1	139°06' 30.8	H25. 4. 26
中川	八条橋	35°50' 41.0	139°50' 42.3	H25. 4. 11
綾瀬川	内匠橋	35°47' 19.9	139°49' 51.9	H25. 4. 11
古綾瀬川	綾瀬川合流点前	35°49' 55.7	139°48' 47.9	H25. 4. 11
大場川	葛三橋	35°47' 30.2	139°51' 46.9	H25. 4. 11
元荒川	中島橋	35°53' 01.7	139°50' 21.3	H25. 4. 11
新方川	昭和橋	35°53' 34.0	139°49' 53.6	H25. 4. 11
大落古利根川	ふれあい橋	35°54' 24.6	139°49' 31.4	H25. 4. 11
新河岸川	笹目橋	35°47' 36.3	139°38' 54.4	H25. 4. 18
白子川	三園橋	35°47' 36.0	139°38' 37.0	H25. 4. 18
黒目川	東橋	35°48' 28.7	139°36' 41.7	H25. 4. 18
柳瀬川	栄橋	35°49' 56.2	139°35' 00.4	H25. 4. 18
不老川	不老橋	35°53' 34.0	139°29' 38.5	H25. 4. 26
利根川	栗橋	36°08' 25.6	139°42' 21.1	H25. 4. 23
利根川	利根大堰	36°11' 02.8	139°28' 29.3	H25. 4. 23
江戸川	流山橋	35°50' 32.8	139°53' 36.1	H25. 4. 11
福川	昭和橋	36°11' 58.0	139°23' 59.4	H25. 4. 23
小山川	新明橋	36°13' 39.2	139°18' 41.6	H25. 4. 23
唐沢川	森下橋	36°12' 38.6	139°17' 37.8	H25. 4. 23
元小山川	県道本庄妻沼線交差点	36°14' 01.7	139°12' 46.7	H25. 4. 23
神流川	神流川橋	36°15' 53.2	139°07' 24.8	H25. 4. 23
石田川	古利根橋	36°14' 25.1	139°22' 55.3	H25. 4. 23

荒川下流域詳細調査における試料採取位置

調査点	位置概要	緯度	経度
治水橋	秋ヶ瀬取水堰上流	35° 53' 33.4"	139° 33' 44.5"
St. 1	秋ヶ瀬橋下流	35° 50' 06.5"	139° 36' 26.2"
St. 2	戸田パブリックGC付近	35° 49' 22.7"	139° 37' 21.7"
St. 3	埼魂大橋下流	35° 48' 26.2"	139° 37' 39.0"
St. 4	笹目橋下流	35° 47' 59.5"	139° 39' 00.1"
St. 5	戸田漕艇場前	35° 47' 57.2"	139° 40' 24.3"
St. 6	浮間GC前	35° 47' 38.1"	139° 42' 16.9"
St. 7	芝川水門上流	35° 47' 15.1"	139° 44' 12.3"
St. 8	江北橋上流	35° 46' 02.2"	139° 45' 34.4"
St. 9	西新井橋上流	35° 45' 29.1"	139° 47' 12.3"
St. 10	堀切橋下流	35° 44' 40.4"	139° 49' 11.3"
St. 11	木根川橋上流	35° 43' 43.9"	139° 49' 55.9"
St. 12	平井大橋下流	35° 42' 45.1"	139° 50' 57.6"
St. 13	船堀橋下流	35° 41' 16.1"	139° 51' 14.7"
St. 14	葛西橋下流	35° 40' 06.7"	139° 50' 46.9"
St. 15	荒川河口橋下流	35° 38' 34.0"	139° 50' 44.0"
St. 16	若狭海浜公園東側	35° 37' 08.8"	139° 50' 39.8"
St. 17	新海面埋立場東	35° 35' 28.1"	139° 50' 37.7"
St. 18	新海面埋立場南	35° 33' 48.6"	139° 50' 36.6"
荒川左岸南部流域下水処理場放流口		35° 48' 08.3"	139° 38' 33.2"
小菅水再生センター放流口		35° 45' 08.4"	139° 48' 57.6"
葛西水再生センター放流口		35° 38' 58.3"	139° 50' 57.3"
砂町水再生センター放流口		35° 39' 18.2"	139° 50' 00.5"

東京湾調査における試料採取位置

調査点	緯度	経度	採取位置水深 (m)
1	35° 35' 00"	139° 51' 26"	13.0
2	35° 35' 00"	139° 54' 43"	13.8
3	35° 35' 00"	139° 58' 00"	13.8
4	35° 35' 00"	140° 01' 17"	12.5
5	35° 31' 19"	139° 52' 12"	23.0
6	35° 32' 18"	139° 54' 43"	20.3
7	35° 31' 56"	139° 58' 00"	19.1
8	35° 32' 18"	140° 01' 17"	15.7
9	35° 29' 36"	139° 49' 32"	27.0
10	35° 29' 36"	139° 54' 43"	22.4
11	35° 29' 36"	139° 58' 00"	17.8
12	35° 26' 54"	139° 45' 00"	33.0
13	35° 26' 54"	139° 48' 09"	31.7
14	35° 26' 54"	139° 51' 26"	25.5
15	35° 24' 12"	139° 44' 52"	16.8
16	35° 24' 30"	139° 48' 09"	23.6
17	35° 24' 12"	139° 51' 26"	13.9
18	35° 20' 57"	139° 40' 46"	25.8
19	35° 21' 30"	139° 44' 21"	19.8
20	35° 21' 30"	139° 48' 09"	13.0

※水深は作業船搭載の魚探により観測した。

魚類分析試料の一覧 (1)

採取場所	学名・和名	ID	体重(g)	体長(cm)	全長(cm)	脂質%	備考
養老川 浅井橋	<i>Pseudogobio esocinus</i> カマツカ	12-FY1	9.71	88	105	3.86	2012年度分析
養老川 浅井橋	<i>Hemibarbus barbus</i> ニゴイ	12-FY2	6.47	79	98	1.10	2012年度分析
			5.64	71	93		
			7.2	81	101		
養老川 浅井橋	<i>Gnathopogon elongatus</i> タモロコ	12-FY3	3.62	65	79	2.10	2012年度分析
			1.53	49	60		
			1.18	44	55		
			0.96	40	50		
			0.85	39	47		
			1.8	51	61		
			1.83	52	65		
			2.95	62	74		
			1.72	53	65		
			3.13	60	75		
			2.6	60	74		
養老川 浅井橋	<i>Pseudorasbora parva</i> モツコ	12-FY4	2.15	52	64	1.31	2012年度分析
			2.74	56	70		
			2.72	57	72		
			1.91	50	62		
			3.13	57	70		
			2.75	58	72		
			2.46	55	70		
			1.31	45	56		
			2.47	56	68		
			1.08	44	55		
			2.06	53	68		
			2.37	51	65		
			1.3	45	55		
			2.26	54	67		
1.41	43	54					
2.28	54	66					
養老川 浅井橋	<i>Zacco platypus</i> オイカワ	12-FY5	5.1	72	87	4.93	2012年度分析
			3.42	64	78		
			5.55	72	85		
			5.52	75	91		
養老川 浅井橋	<i>Tridentiger obscurus</i> チチフ	12-FY6	2.43	48	58	1.71	2012年度分析
			1.81	44	54		
			3.62	52	64		
			2.45	48	56		
荒川 笹目橋	<i>Mugil cephalus</i> ホウ	12-FA1	51.29	142	167	3.90	2012年度分析
荒川 笹目橋	<i>Tridentiger obscurus</i> チチフ	12-FA2	3.9	62	73	1.11	2012年度分析
			3.06	50	63		
			1.29	40	50		
			1.77	41	53		
			0.82	35	41		
			0.73	32	39		
			0.87	33	39		
0.45	28	34					
多摩川 多摩川原橋	<i>Plecoglossus altivelis</i> altivelis アユ	12-FT1	39.11	144	165	7.77	2012年度分析
多摩川 多摩川原橋	<i>Pseudogobio esocinus</i> カマツカ	12-FT2	11.26	93	111	3.18	2012年度分析
			6.3	78	95		
			10.3	88	106		

魚類分析試料の一覧 (2)

採取場所	学名・和名	ID	体重(g)	体長(cm)	全長(cm)	脂質%	備考				
多摩川 多摩川原橋	Hemibarbus barbus ニゴイ	12-FT3	9.44	91	110	2.70	2012年度分析				
			6.56	80	97						
			9.53	91	113						
			15.09	107	129						
			10.49	92	111						
			14.95	105	123						
			8.92	82	106						
			10.63	92	117						
			15.2	104	124						
			12.63	95	117						
			9.37	83	105						
			12.78	96	118						
			18.1	111	134						
			14.29	103	125						
			16.44	101	123						
			7.99	81	99						
多摩川 多摩川原橋	Gnathopogon elongatus タモロコ	12-FT4	2.66	54	65	6.32	2012年度分析				
			3.74	61	74						
			2.93	56	68						
			2.64	49	66						
多摩川 多摩川原橋	Tribolodon hakonensis ウグイ	12-FT5	9.64	90	107	6.09	2012年度分析				
			3.97	63	77						
			2.68	54	64						
			2.25	49	60						
多摩川 多摩川原橋	Zacco platypus オイカワ	12-FT6	2.29	51	62	4.93	2012年度分析				
			1.97	45	58						
			2.25	48	62						
			12-AS1	164.95	21.1			23.8	8.58		
			12-AS2	153.47	21.2			22.8	6.24		
芦ノ湖	Oncorhynchus mykiss ニジマス		12-AS3	162.77	21	22.9	7.86	釣り			
			12-AS4	178.09	22.4	24.8	3.71				
			12-AS5	162.85	21.2	23.3	9.67				
			12-AS6	149.39	20.3	22.2	8.02				
			東京湾 木更津	Sillago japonica シロギス	12-TB01	22.02	12.4		14.4	2.58	すだて採取
						31.95	14.3		15.8		
18.34	11.8	13.1									
東京湾 木更津	Sardinella zunasi サッパ	12-TB02	13.16	9.6	11	5.80	すだて採取				
			11.88	9.5	11.3						
			9.62	9.2	11.2						
東京湾 木更津	Rhyncopelates oxyrhynchus シマイサキ	12-TB03	128.38	17.3	19.5	4.68	すだて採取				
		12-TB04	79.42	14.8	17.2	2.51					
		12-TB05	110.91	16.7	19.7	2.72					
東京湾 木更津	Lateolabrax japonicus スズキ	12-TB06	28.25	12.7	15.4	0.80	すだて採取				
		12-TB07	240.21	23.6	27.9	3.83					
東京湾 木更津	Repomucenus beniteguriトビ ヌメ	12-TB08	16.69	11.2	14.7	1.12	すだて採取				
東京湾 木更津	Takifugu pardalis ヒガンフグ	12-TB09	23.03	7.3	9	2.54	すだて採取				

魚類分析試料の一覧 (3)

採取場所	学名・和名	ID	体重(g)	体長(cm)	全長(cm)	脂質%	備考
東京湾 木更津	Kareius bicoloratus イカレイ	12-TB10	22.82	10.2	12	2.75	すだて採取
			12.64	8.4	9.8		
			24.14	10.1	12		
			30.45	10.9	13		
			13.52	8.3	9.8		
			12.29	8.7	9.8		
			9.57	7.7	9.2		
			18.23	9.6	11.3		
			17.83	9.3	10.8		
			7.81	7.4	8.5		
			16.82	9	10.6		
			22.78	9.8	11.7		
			19.84	10	11.7		
			19.33	9.4	11		
			12.64	8.4	10.1		
東京湾 木更津	Nuchequula nuchalis ヒラギ	12-TB11	18.91	9.8	11.3	2.11	すだて採取 n=60 (20試料について表示)
			6.53	6.5	7.1		
			9.84	7.5	8.9		
			7.14	7.2	8.6		
			23.47	10.5	12.4		
			11.79	8.4	9.9		
			13.86	8.9	10.3		
			20.02	10.3	12		
			13.33	8.7	10.4		
			10.08	8	9.7		
			29.21	11.1	13.1		
			10.5	8	9.2		
			9.33	7.5	9.1		
			10.73	8.1	9.7		
			17.46	9.3	10.7		
東京湾 木更津	Triacanthus biaculeatus キマ	12-TB12	124.73	18.4	21.8	3.81	すだて採取
		12-TB13	328.3	24.5	29.5	5.14	すだて採取
東京湾 木更津	Sillago japonica シロギス	12-TB14	32.69	14.9	16.7	3.65	すだて採取
			15.54	11.3	12.7		
			33.6	13.7	15.2		
			24.85	12.6	14.4		
			11.7	10.3	11.7		
			26.2	12.8	14.7		
			22.7	12.2	14.2		
			12.07	9.6	10.9		
			39.66	14.3	16.2		
			22.09	12.6	13.5		
			21.54	12.1	13.7		
9.17	9	10.5					

魚類分析試料の一覧 (4)

採取場所	学名・和名	ID	体重(g)	体長(cm)	全長(cm)	脂質%	備考
東京湾 木更津	Nuchequula nuchalis ヒイキ	12-TB15	26.61	10.5	12.8	1.72	すだて採取
			24.92	10.1	12.1		
			15.35	8.5	10.6		
			28.75	11.2	13.2		
			10.21	7.4	9.2		
			17.46	8.6	10.3		
			11.72	7.9	9.7		
東京湾 お台場	Acanthogobius flavimanus マハゼ	12-TB16	4.65	7.1	8.2	2.43	底曳き網 n=36 (20試料について表示)
			5.52	7.7	8.9		
			13.63	9.6	11.3		
			7.04	7.9	9		
			11.71	9.5	10.9		
			8.64	8.8	10.4		
			10.26	8.8	9.7		
			14.72	10.3	12		
			11.51	9.4	11.2		
			11.16	9.3	10.8		
			9.58	8.4	9.9		
			7.35	8	9.5		
			7	8.1	9.4		
			14.16	9.8	11.7		
			4.05	6.7	7.9		
6.59	8	9.4					
7.03	7.9	9.3					
3.41	6.3	7.3					
9.6	9.2	10.5					
12.84	9.9	11.6					
東京湾 川崎	Oratosquilla oratoria シヤコ	12-TB17	6.8	7.6	8.1	1.15	
			8.27	7.1	7.5		
			5.4	6.9	7.2		
			5.01	6.1	6.5		
			13.18	8.7	9.2		
			4.47	6.3	6.9		
			5.72	6.2	6.7		
8.69	8	8.5					
東京湾 木更津沖	Conger myriaster マアサコ	13-TB1-19	189.99	46.3	46.5	7.85	富津漁協
			106.77	40.1	40.2		
			102.52	39.7	39.9		
			145.06	44.3	44.5		
			147.9	43.3	43.5		
			173.3	45.2	45.5		
			162.85	44.6	44.7		
			225.04	48.3	48.5		
			214.13	49.3	49.4		
			127.59	40.5	40.7		
			303.72	52	52.2		
			425.18	62.7	63		
			666.41	64.5	65.1		
			94.76	38.1	38.2		
			146.37	45.1	45.2		
159.85	43.7	44					
206.53	48.8	48.9					
289.53	53.3	53.5					
434.41	60.5	60.7					

魚類分析試料の一覧 (5)

採取場所	学名・和名	ID	体重(g)	体長(cm)	全長(cm)	脂質%	備考
東京湾 市原沖	<i>Sebastiscus marmoratus</i> カサゴ	13-TB20-34	141	15.7	19	7.15	釣り
			235	18.5	22.5		
			147	16.1	19.4		
			162	16.2	19.5		
			152	16.3	19.8		
			325	21	24.8		
			337	21.2	26.4		
			166	17.4	20.6		
			87	12.9	15.5		
			170	17.4	20.6		
			163	17	20.7		
			291	20.7	25.2		
			406	21.9	27		
			173	17.3	21.1		
120	15.5	19.1					
東京湾	<i>Mugil cephalus</i> ホウ	13-TB35-36	1316	40.1	48.6	15.75	釣り
			1218	39.6	47.9		
東京湾	<i>Seriola quinqueradiata</i> ブリ	13-TB37-46	1087	36.2	45.1	9.03	釣り
			1209	40.7	47.8		
			1285	40.3	48.6		
			944	34.8	42.1		
			1024	36.2	44.6		
			823	33.2	39.9		
			1018	35.7	41.9		
			932	34.7	42.2		
			1010	37.4	45.1		
1293	39.5	48.2					
東京湾	<i>Pleuronectes yokohamae</i> マコガレイ	13-TB47-58	299	23.5	28	5.87	底曳き網
			292	22.5	27.5		
			360	24.5	29.5		
			522	26.5	32.5		
			542	26.7	32.7		
			340	24.3	29.2		
			377	24.8	30.1		
			495	25.9	31.6		
			307	22.6	27.2		
			465	26.4	32.4		
295	23.2	27.6					
411	24.8	30.2					
東京湾 市原沖	<i>Lateolabrax japonicus</i> スズキ	13-TB59-72	810	36	42.3	7.52	釣り
			520	31.5	37.2		
			1038	39.2	46.5		
			558	31.8	38.5		
			764	37.1	43		
			810	36.5	43.3		
			2045	53.8	62.9		
			726	39.9	47.2		
			722	37.4	44.6		
			2303	54.8	65.9		
			702	37.4	45.5		
			675	37.3	45.8		
			1707	47.9	58.7		
681	37.2	42.7					

魚類分析試料の一覧 (6)

採取場所	学名・和名	ID	体重(g)	体長(cm)	全長(cm)	脂質%	備考
富山湾 七尾西湾	Lateolabrax japonicus スズキ	13-TYB01-15	896.93	37.8	45.7	9.55	延縄釣り
			1346.92	43.5	49.8		
			992.99	38.3	45.2		
			1632.85	47.5	56		
			1214.55	43	50.5		
			1116.63	40.2	47.5		
			1074.89	41.3	49.5		
			982.1	39.3	46.1		
			1240.32	44.5	51.5		
			1010.15	39	45.4		
			1213.28	42.7	50.8		
			1274.62	42.7	51		
974.78	39.7	46.2					
1019.93	40.6	46.5					
			2233.73	55.6	64.8		新潟県青海市市振 沖合境市振定置網
富山湾 魚津市経田沖	Mugil cephalus ホウ	13-TYB016- 31	1092.68	40.2	49.8	6.98	定置網(藤吉水産)
			1000.29	39	47.8		
			1196.53	41.5	49.9		
			1166.14	42.4	50.5		
			1486.59	41.2	50.4		
			1482.19	44	53.8		
			927.1	37.3	46		
			948.75	37.2	45.9		
			889.75	36.9	46		
			1124.55	39.5	48.1		
			1038.98	39.9	49		
			1150.71	40.4	49.5		
			1177.9	40.7	50.2		
970.46	37.4	46.1					
1028.04	40.5	48.9					
996.16	39.2	49.1					
富山湾 富津沖	Sebastiscus marmoratus カサゴ	13-TYB32-46	213.52	18.8	22.5	7.46	採取場所(9尾)
			233.12	20.4	24		魚津市三ヶ沖
			401.22	23.3	28.8		採取方法
			140.91	16.4	19.5		明隆丸
			363.75	23.5	27.9		はえなわ釣り
			124.51	16.8	20.3		採取場所(4尾)
			225.99	19.9	23.7		魚津市沖
			139.62	17.6	20.5		採取方法
			136.61	17.6	20.7		大詰丸
			144.41	17.4	20.5		刺網
			121.6	16.5	20.3		採取場所(2尾)
			166.9	17.6	21		魚津市沖
217.92	20.4	23.6	採取方法				
192.3	19.4	22.7	淳伊丸				
124.62	16.3	19.3	沖刺網				

魚類分析試料の一覧 (7)

採取場所	学名・和名	ID	体重(g)	体長(cm)	全長(cm)	脂質%	備考
富山湾 富津市本町沖	Hippoglossoides pinetorum (Cleisthenes pinetorum) ソウハチカレイ	13-TYB47-67	245.2	26.2	30.5	4.81	刺し網
			214.02	25	29.3		
			204.82	24.3	27.9		
			259.71	26.6	30.5		
			213.11	24.9	28.6		
			190.9	24.2	28.1		
			192.44	25.8	29.7		
			171.9	24.4	27.6		
			215.63	26.6	30.5		
			157.17	23.3	26.7		
			229.46	26.4	30.5		
			218.44	25.8	29.5		
			191.93	25	29		
			235.46	24.9	29		
			211.79	25.2	28.9		
			180.75	25	28.6		
			154.32	23.6	27.5		
			214.29	24.4	27.9		
			181.1	23.9	27.5		
215.06	25.2	28.6					
303.81	29.3	33.3					
元荒川放流口	Hemibarbus barbus ニオイ	13-MT01	745	39.1	47	10.2	投網
		13-MT02	614.3	34.5	41.4	8.63	
		13-MT03	1080.9	43.7	51	7.35	
		13-MT04	750.9	37.1	43.7	9.25	
元荒川放流口	Carassius cuvieri ケンゴロウフナ	13-MT05	609.9	29.6	36.5	1.03	投網
		13-MT06	764.3	28	34.7	4.68	
		13-MT07	887.5	29	37	2.70	
		13-MT08	746.1	27.7	36	6.72	
		13-MT09	1134.7	30.1	39.6	6.06	
		13-MT10	916.8	28.6	37.4	2.32	
		13-MT11	841.9	28.4	38.6	1.91	
		13-MT12	803.8	28.4	36.1	2.39	
		13-MT13	1019.1	29.9	38.3	5.27	
		13-MT14	1098.4	33.5	42.5	10.3	
		13-MT15	1056.8	29.8	39	2.23	
元荒川放流口	Cyprinus carpio	13-MT17	2104.8	43.2	55.7	3.47	投網