

Center for Environmental
Science in Saitama (CESS)

平成26年度終了課題成果報告会
2015年3月6日，砂防会館 別棟3階

【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

研究代表：堀井 勇一，研究分担：蓑毛 康太郎
埼玉県環境科学国際センター

革新型研究開発領域(若手枠)

実施期間：平成24～26年度

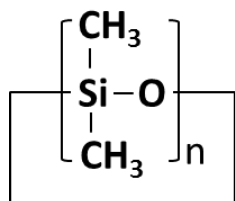
累積予算額：29,605千円（間接経費含む）



研究背景

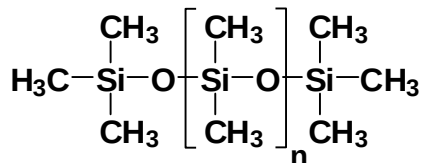
ポリジメチルシロキサンとは
(揮発性メチルシロキサン:VMS)

VMSは工業原料として優れた化学物質



n = 3, 4, 5, 6...
D3, D4, D5, D6...

環状VMS



n = 0, 1, 2, 3...
L2, L3, L4, L5...

鎖状VMS

耐熱・耐寒性、電気絶縁性、化学的安定性、撥水性の優れた性質

→ パーソナルケア製品(シャンプー、コンディショナー、化粧品等)、電気・電子機器(絶縁性・熱制御の部品、ケーブル類)、建設材料(シーラント)、医療機器など様々な産業分野で利用

国内出荷量; 年間117,000トン (2009年)

シリコン工業会

- ・ パーソナルケア製品などに出荷量の15% (17,550トン) 相当が使用される
- ・ シロキサン類の使用量: 約300 mg/日/人^a

環境への悪影響が懸念

- 一部の環状VMS(D4, D5, D6)について、難分解性、生物蓄積性、生態毒性が疑われる
- 欧米では環状VMSの化学物質リスク評価が優先して進められる
 - ・ カナダ環境保護法: 工場排水の目標値(<17.3 µg/L, <3 kg/年)
 - ・ EUにおけるREACH規制に沿う一次評価(2005)
 - ・ 米国におけるTSCA優先物質への選定(2012)
- 学会等でVMSに関する環境研究の科学的関心が高まる
- 国際的にみても水中シロキサン類の濃度分布に関するデータは限られており、特に国内について汚染実態が把握されていない

使用過程において大気中へ揮散、又は
生活排水として水環境中へ排出

環境や生態系への悪影響が懸念

研究開発目的及びその研究実施体制

研究開発目的 環境への悪影響が懸念されるVMSについて、分析法開発、排出源調査、水環境モニタリングを行うことで、国内初の水環境データを構築し、その環境汚染実態を解明する。

実施体制（サブテーマ無し）

埼玉県環境科学国際センター：堀井・蓑毛

H24年度

①高精度分析法開発

- 分析バックグラウンドの低減・管理
- 水・底質・生物試料の分析法開発
- 精度管理データの整備

H25年度

②排出源データの整備及び環境中への排出状況把握

- 下水処理施設の詳細調査
- 発生源周辺の水環境調査

H26年度

③環境汚染実態の解明

- 東京湾（流域）を対象に表層水、底質、生物の濃度分布調査
- 環境動態、生物蓄積特性の解析
- 環境リスク評価

研究協力体制

● サンプリングなど
（所属、東京久栄、埼玉漁連）

● 分析関連
（ゲステル、大塚製薬）

● 国外試料の収集
（産総研、動衛研、香港市立大）

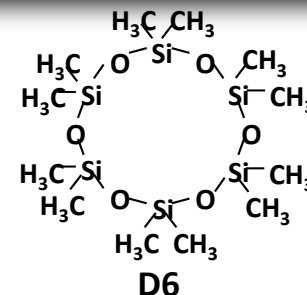
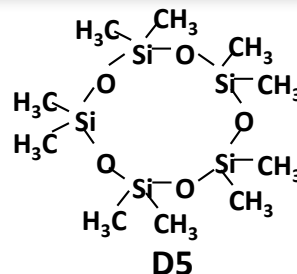
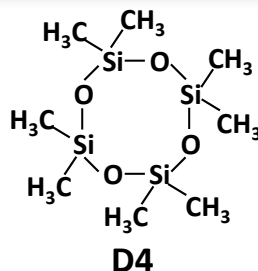
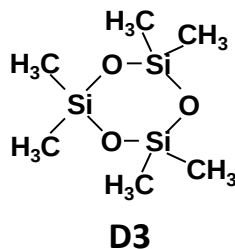
● 下水調査
（埼玉県下水道局）

● 分析法標準化
（産総研、産環協）

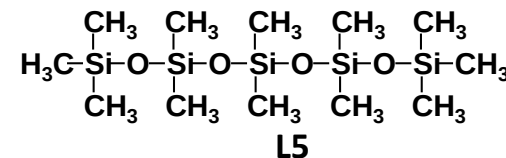
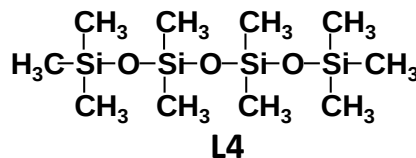
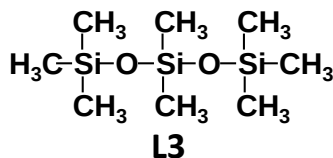
● 情報収集
（シリコン工業会）

対象化学物質とその物理化学特性

環状VMS



鎖状VMS



	D4	D5	D6	Reference
Molecular weight	296.6	370.8	444.9	-
Vapor pressure (Pa)	124.5	20.4	2.26	Lei et al 2010
Water solubility (μg/L)	56.2	17	5	Varaprath et al 1996
Log Kow	6.98	8.07	8.87	Xu & Kropscott 2012
Log Koc	4.22	5.17	-	Miller 2007, Durham 2007
Half-life in freshwater	~16.7 d	315 d	-	Durham 2005, 2006
Half-life in sediment	49-588 d	1278 d	>1278 d	Xu and Muller 2008, Xu et al 2010
PNEC (μg/L)	0.2	15	4.6	Environment Canada

①高精度析法開発 ～水中VMSの分析法～

課題①: 分析中における試料汚染。VMSのコンタミを低減しなければ、高精度分析は困難

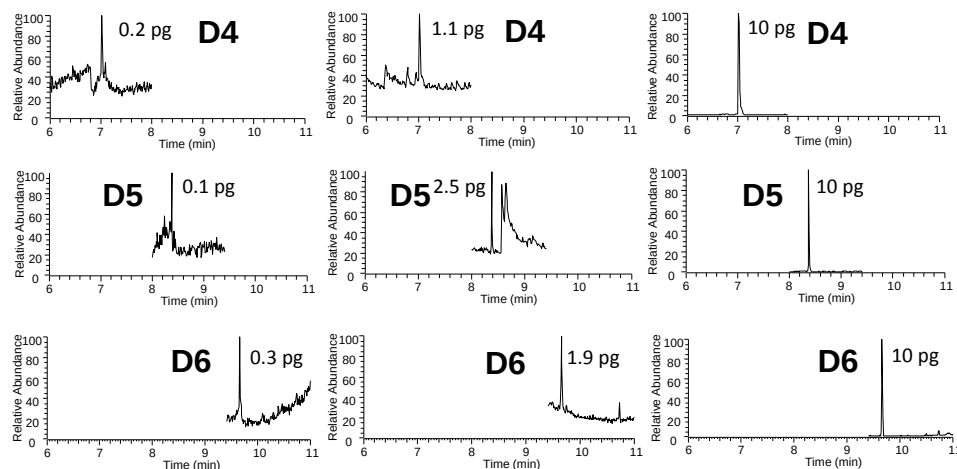
→使用機材のVMS溶出試験: できる限りシリコン類を含まないものを選定

→GC/MSの分析条件検討: 試料溶媒やGC注入口温度の最適化により、バックグラウンドの低減と感度保持の両立できる条件を選定

装置ブランク

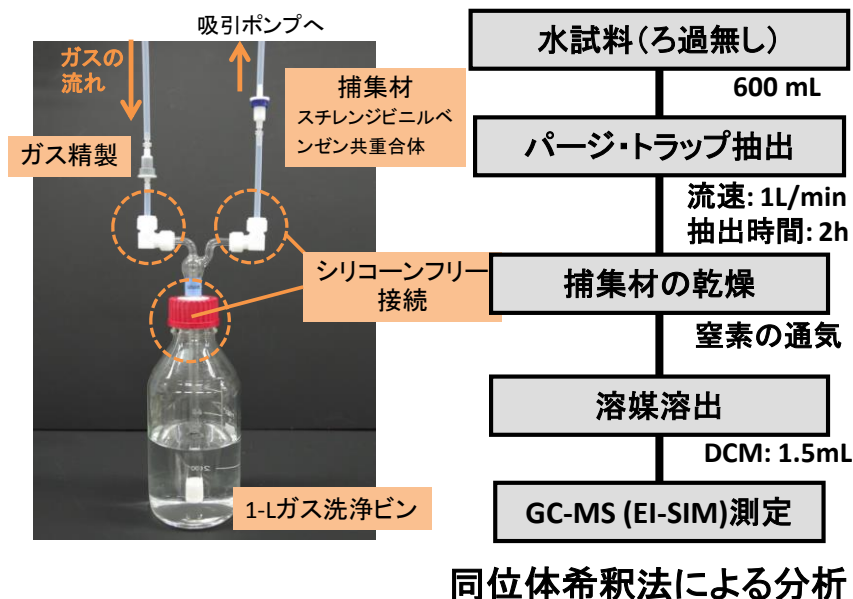
操作ブランク

検量線(下限)



課題②: 対象物質が高い揮発性を併せ持つため、一般的な固相抽出法が利用できない

→対象物質の揮発性を活かし、パージ・トラップによる抽出法を採用。懸濁態も効率よく抽出できるよう、抽出条件を最適化(超音波アシスト、浴槽50℃で加温)



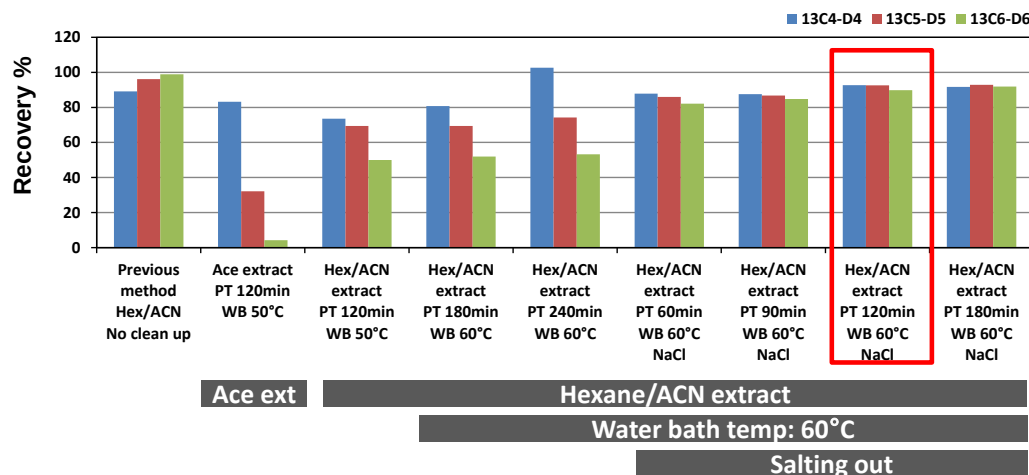
開発した分析法を基に公定法提案(国際規格)を達成

①高精度析法開発 ～底質及び魚類中VMSの分析法～

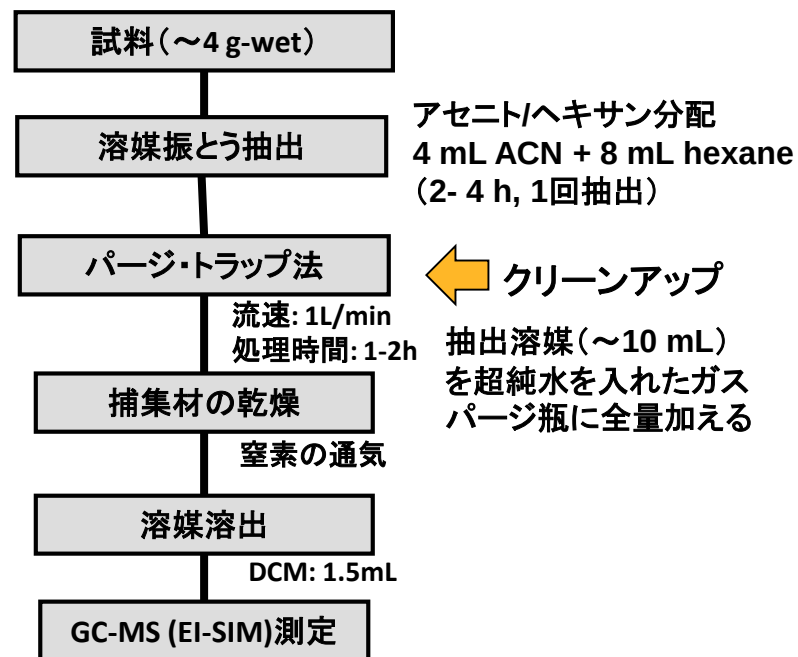
既法の問題点：抽出試料のクリーンアップ法が確立されていない。抽出液をGC/MSへそのまま注入するため、装置への負荷が極めて大きい。

→抽出液をパージ・トラップ法を用いてクリーンナップ
着色物質や脂質等の難揮発成分を除去可能

底質及び魚類の抽出液を用いてパージ・トラップ法のクリーンアップ条件を最適化（抽出溶媒の種類、超音波浴槽温度、パージ流量、塩析効果等）



パージ・トラップ法の各種条件とその内標回収率
(魚類試料について)

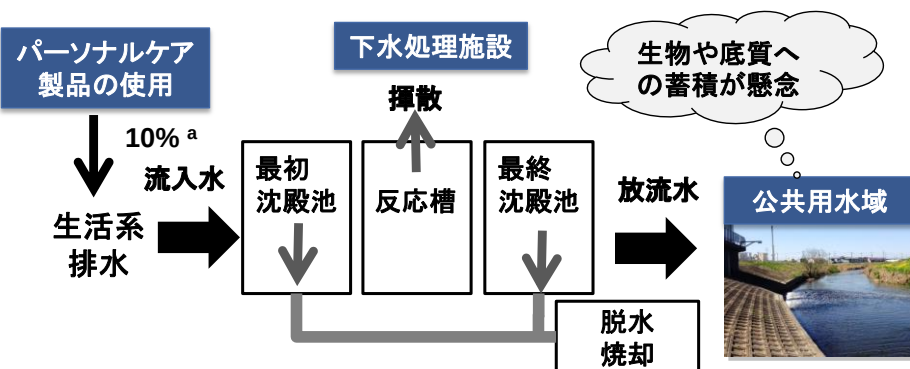


同位体希釈法による分析

精度管理データ

- 各種媒体の検出・定量下限
- 環境試料中VMSの安定性試験

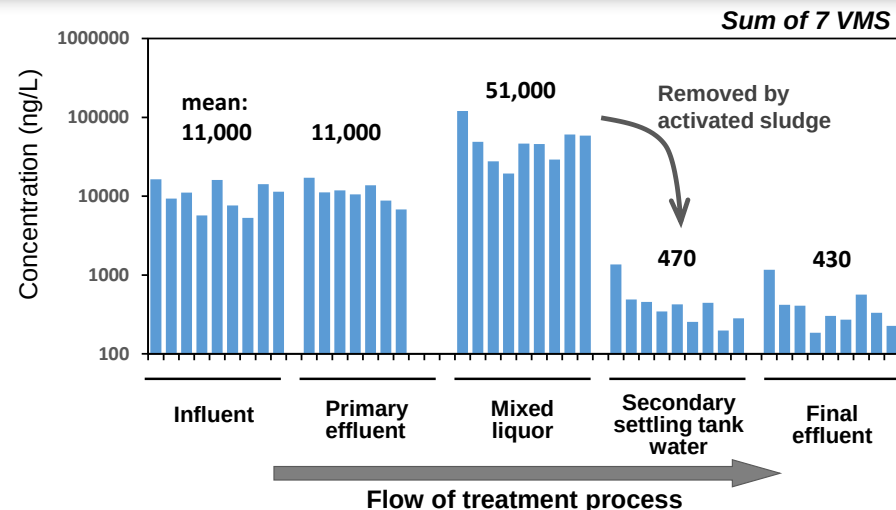
②排出源データの整備 ～下水処理施設の詳細調査～



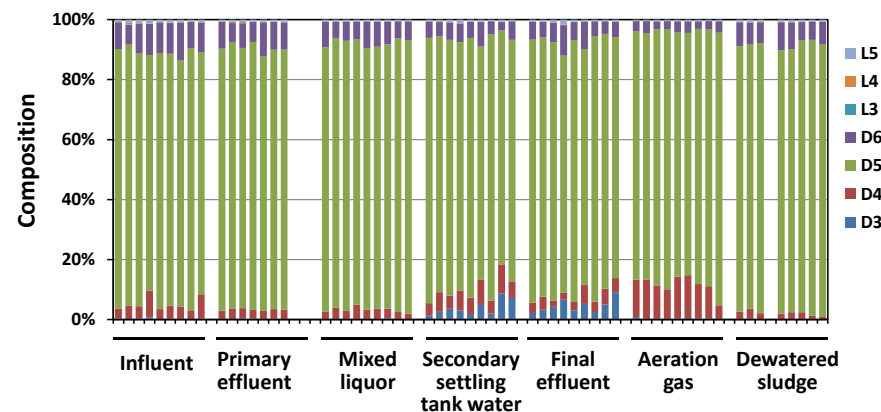
- ・放流水調査: 排出傾向の把握 (大小規模の25施設)
- ・マスバランス調査(埼玉県流域下水の9施設)
- ・日内・週内変動調査(生活サイクルとの関連)

【採取試料】

- 流入水、最初沈殿池出口水、活性汚泥混合液、最終沈殿池水、放流水
- 汚泥(固形物として排出、焼却)
- 曝気ガス(大気へ排出)



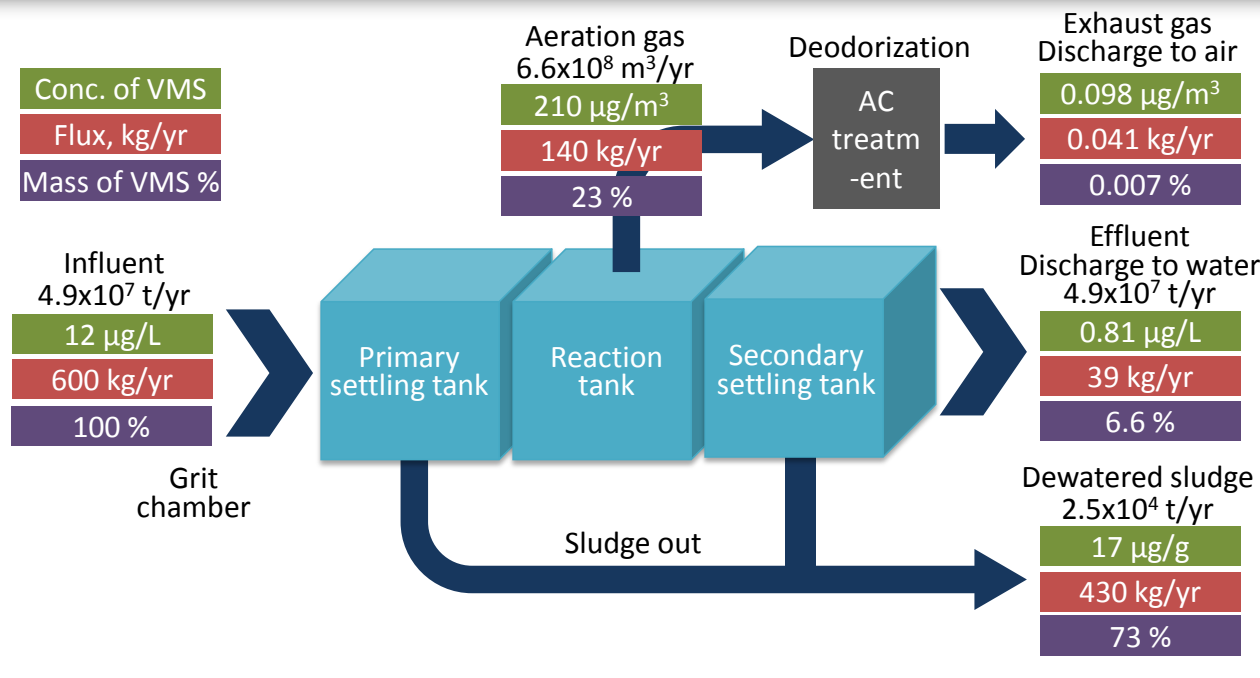
下水試料中のVMS濃度分布 (ng/L)



下水試料中のVMS濃度組成

②排出源データの整備 ～下水処理施設におけるVMSのマスバランス～

7 VMSの合計



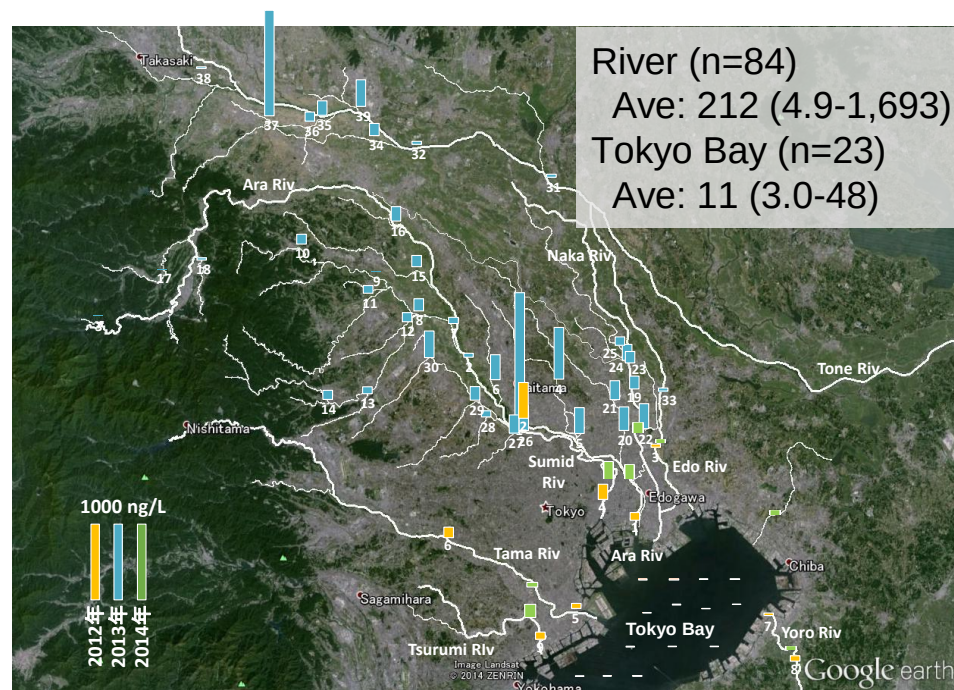
- ・ 流入水について日内変動が確認されたため、日平均値を用いてマスバランスを算出
- ・ 放流量は流入量の6.6%、大部分(73%)が汚泥として除去
- ・ 曝気ガスとして流入の23%が揮散するが、その大部分は脱臭塔で捕集される
- ・ 汚泥焼却により含有するVMSの99%以上が熱分解し、焼却灰及び排ガスとしての排出は流入の0.2%と極少量
- ・ 下水道局と連携し詳細なマスバランス調査を実施
→地環研の強みを活かすことができた

汚泥焼却	
Fly ash; 842 t/yr	Flue gas; 1.4x10 ⁸ Nm ³ /yr
0.0013 μg/g	0.14 μg/Nm ³
1.1 kg/yr	0.19 kg/yr
0.2 %	0.03 %



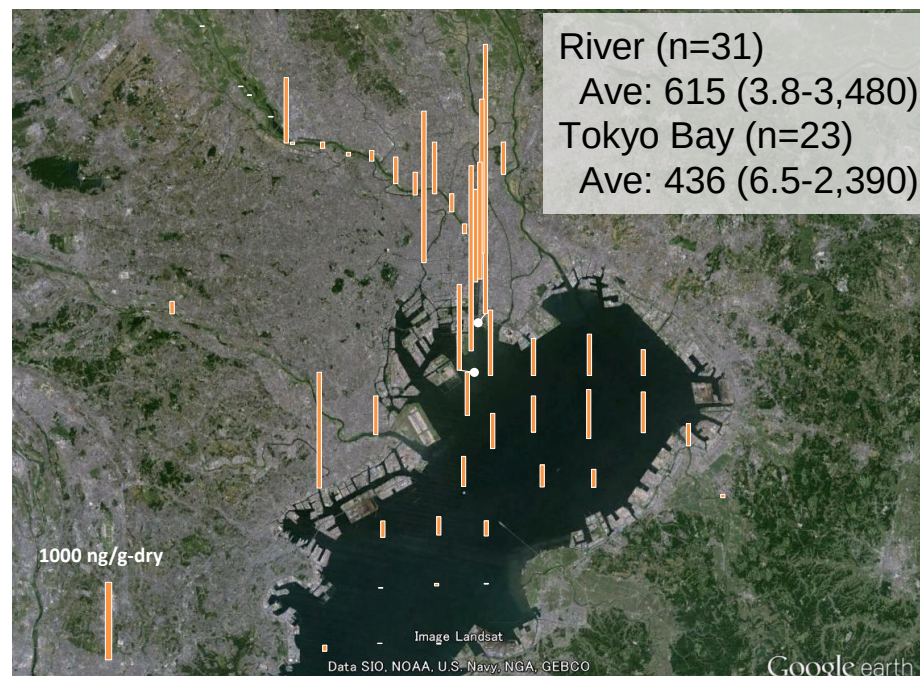
③環境汚染実態の解明 ～水底質中のVMS濃度分布～

- 東京湾主要流入河川調査(2012年)
- 上中流域調査(2013年):埼玉県内の39地点
- 年間季節変動調査(2013年)
- 東京湾VMS流入量推定調査(2014年)
- 荒川下流域詳細調査(2014年)
- 東京湾詳細調査(2014年)



水中ΣVMS濃度分布 (ng/L)

- 国内初となる水環境モニタリングを実施
- 下水や生活雑排水の影響の強い河川(荒川下流や利根川支流等)で比較的高い値
- TOCと有意な正の相関有り
- 年間調査により夏季に低く、冬季に高い濃度分布を確認 →水温及び河川流量に依存した季節変動

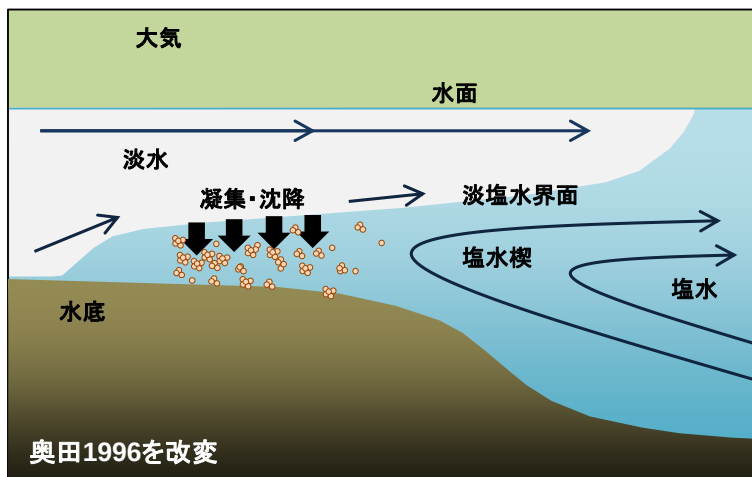
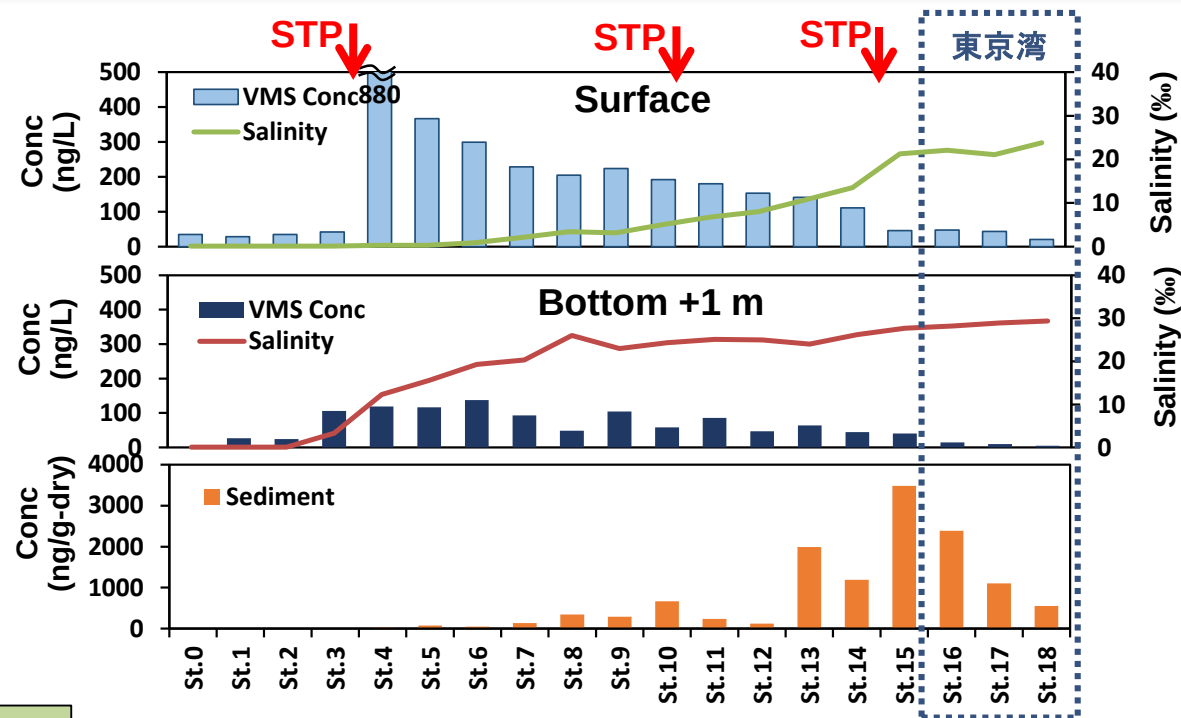


底質中ΣVMS濃度分布 (ng/g-dry)

- 河川中流部では低く、河口域で高くなる傾向
→粒子沈着に応じた濃度分布
- 河口域の濃度はppmオーダーと底質への蓄積が確認された

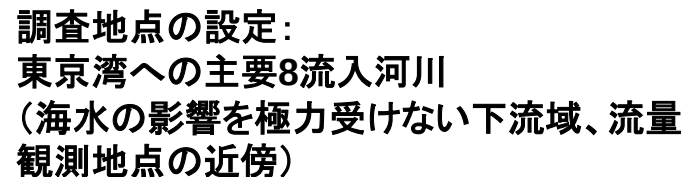
③環境汚染実態の解明

～排出源から河川下流域にかけての濃度推移～



- 河川表層水の濃度は、下水流入直後から急激に上昇し、下流域に向かい徐々に減衰（揮散及び河床沈着）
- 河川底層水濃度の急激な濃度変化は見られない。上下混合は緩やかである
- 河口付近の底質中に高濃度（ppmオーダー）で堆積
→ 海水による凝集・沈降の影響と示唆
- K_d -D5（懸濁態濃度/溶存態濃度）：平均 0.55
表層水の溶存及び懸濁態別の分析（St.2-St.16の偶数地点）

～河川を介した東京湾へのVMS負荷量推定～



VMS負荷量推定(概算)

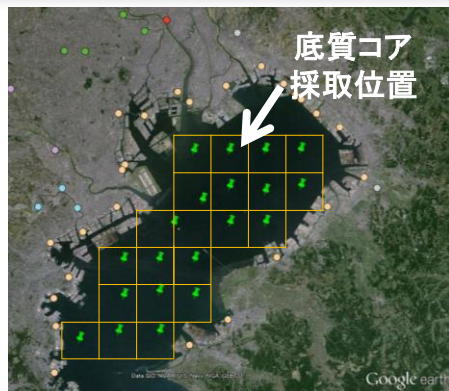
$$\Sigma_i (C_i \cdot V_i) + \Sigma_e (C_e \cdot V_e)$$

調査地点より下流域に位置するSTPからの排出は、東京湾への直接流入分として計算
調査地点の河川流量は直近5カ年の平均から推定

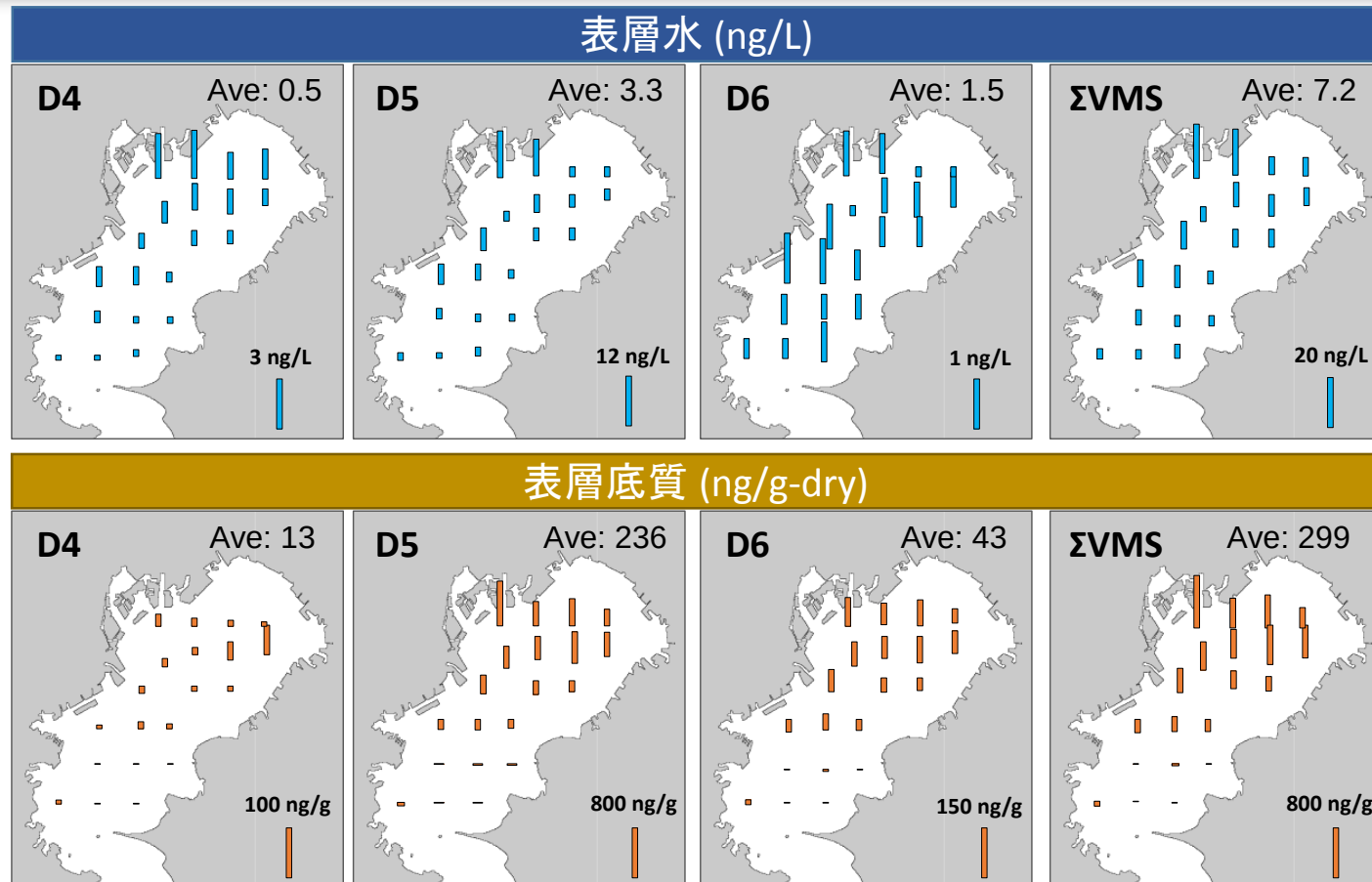
- 流入河川からの負荷量：荒川(591 kg/y) > 中川(485 kg/y) > 隅田川(425 kg/y)
→ 湾奥部への環境負荷が大きい
- 東京湾周辺STPからの直接排出量(1,022 kg/y)は、流入河川合計値(1,682 kg/y)の60%に相当

③環境汚染実態の解明

～東京湾における水底質中のVMS濃度分布～



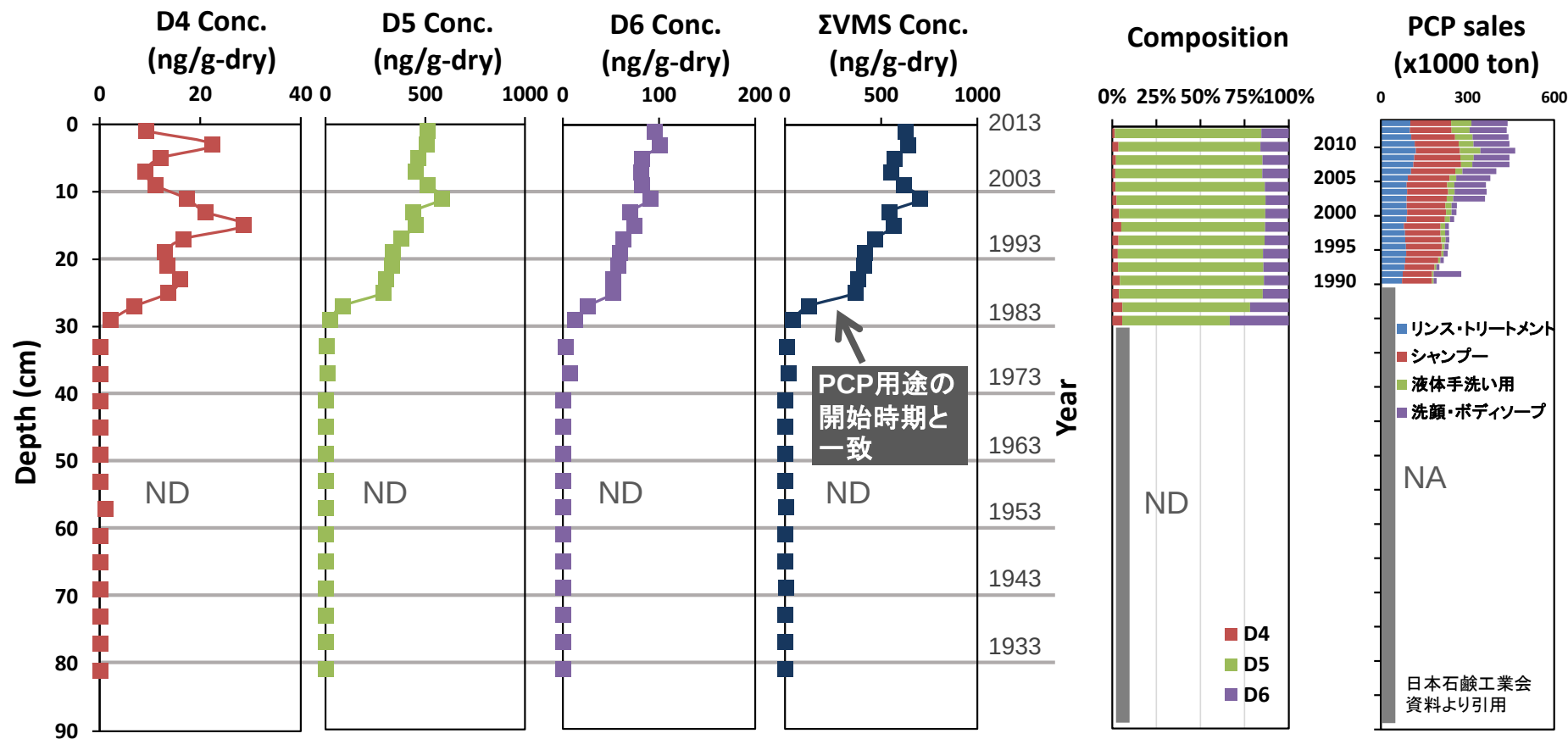
調査地点の設定
内湾を5kmで区画、全20
地点を選定(シリコン工
業会調査を参考)



- 国際的にもデータの限られる海域における水中濃度分布の把握に成功
- 水中濃度は概して湾奥西部から湾口部にかけて減衰する傾向 → 陸域からの影響が示唆
- 底質中濃度分布も表層水とほぼ同様の傾向であるが、D4について湾奥東部で高い傾向 → 京葉工業地帯からの影響か
- 東京湾底質の濃度は、国際比較のため分析した香港沿岸底質中濃度(329 ng/g-dry)と同レベル

③環境汚染実態の解明

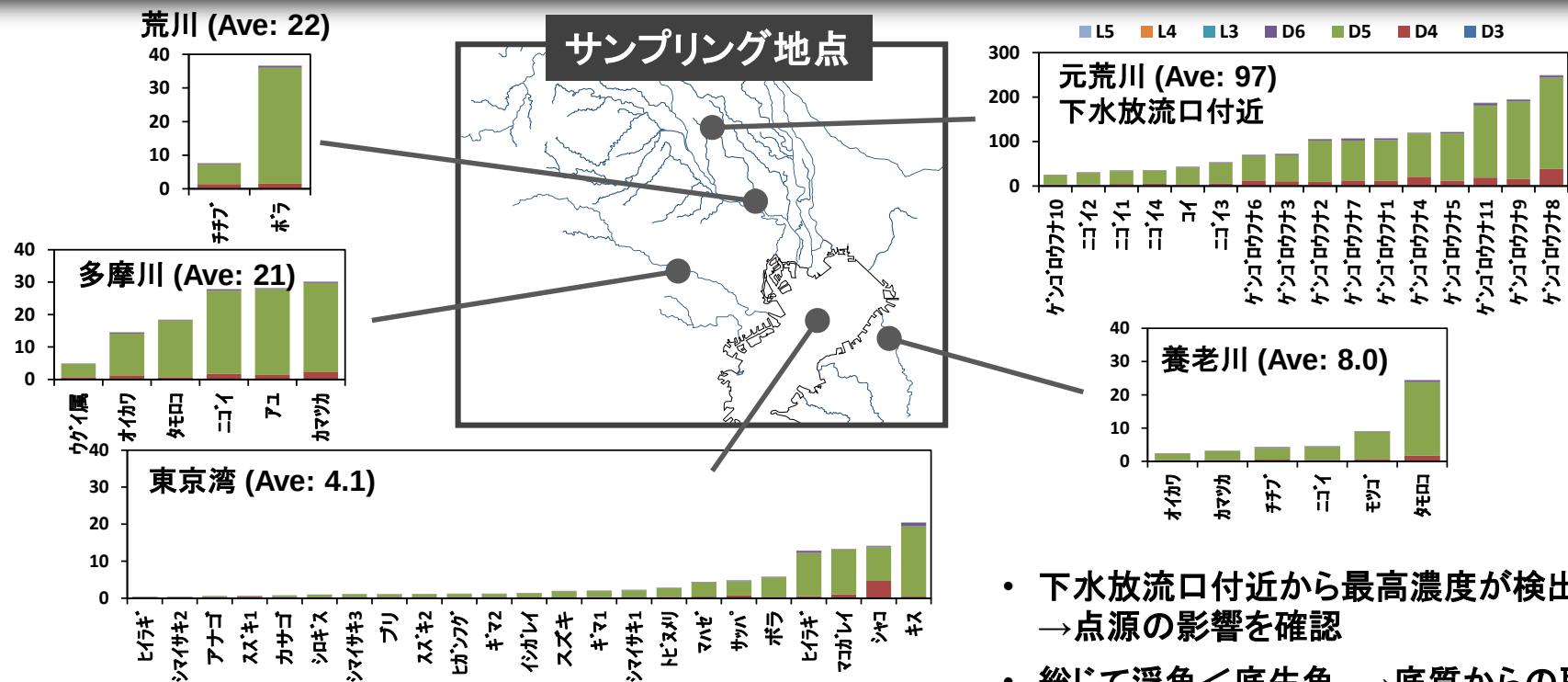
～東京湾底質コアを用いるVMS汚染の歴史的復元～



- 過去の同一地点コア試料から得られた堆積速度(1 cm/y)^aを用いてVMS濃度変遷を復元
- VMSは深さ30 cm以浅(80年代)から検出。上方に向かって濃度増加し、表層付近では横ばい傾向
- D4のみ14-16 cm(1998年)をピークに減少傾向が見られる。→1995年頃からPCP用溶剤がD4からD5へ順次転換したことが反映していると示唆
- Flux-ΣVMS (0-10 cm): 72-142 ng/cm²/y

③環境汚染実態の解明

～魚類中VMSの濃度分布(μg/g-lipid)と生物蓄積性評価～



- 下水放流口付近から最高濃度が検出
→ 点源の影響を確認
- 総じて浮魚<底生魚 → 底質からの取り込みが示唆
- 魚類及び水質データからBAFを算出
$$BAF = C_{\text{fish}} (\mu\text{g/kg-wet}) / C_{\text{water}} (\mu\text{g/L})$$
- 魚類及び底質データからBSAFを算出
$$BSAF = C_{\text{fish}} (\mu\text{g/g-lipid}) / C_{\text{sed}} (\mu\text{g/g-oc})$$

BAF	媒体種	D4	D5	D6
	河川水	4675	4763	773
	下水放流口	23,644	11,103	4,336
BSAF	東京湾	28,898	41,534	2,578
	河川	0.23	0.46	0.05
	東京湾	0.85	0.41	0.08

BAFデータからD4, D5の生物蓄積性が示唆
→ TMF等を用いる追加情報が必要

③環境汚染実態の解明 ～環境媒体別の環状VMS濃度組成比較～



河川水中濃度組成を基準にした各媒体におけるVMS比

Sed/Water ratio

D4	D5	D6
0.46	0.99	1.48

香港データ除く

Fish/Water ratio

D4	D5	D6
1.76	1.01	0.33

- いずれの媒体においてもD5が優位であり約8割を占める。→パーソナルケア製品等の寄与が大きいことが示唆
- 水環境中における分配により(分解や大気への拡散も考慮する必要はあるが)、底質中ではD6の割合が、魚類中ではD4の割合が、それぞれ増加する傾向が確認された。

③環境汚染実態の解明 ～ハザードインデックスを用いる生態リスク評価～

ハザード比(HQ) = 環境濃度 / 予測無影響濃度(PNEC)

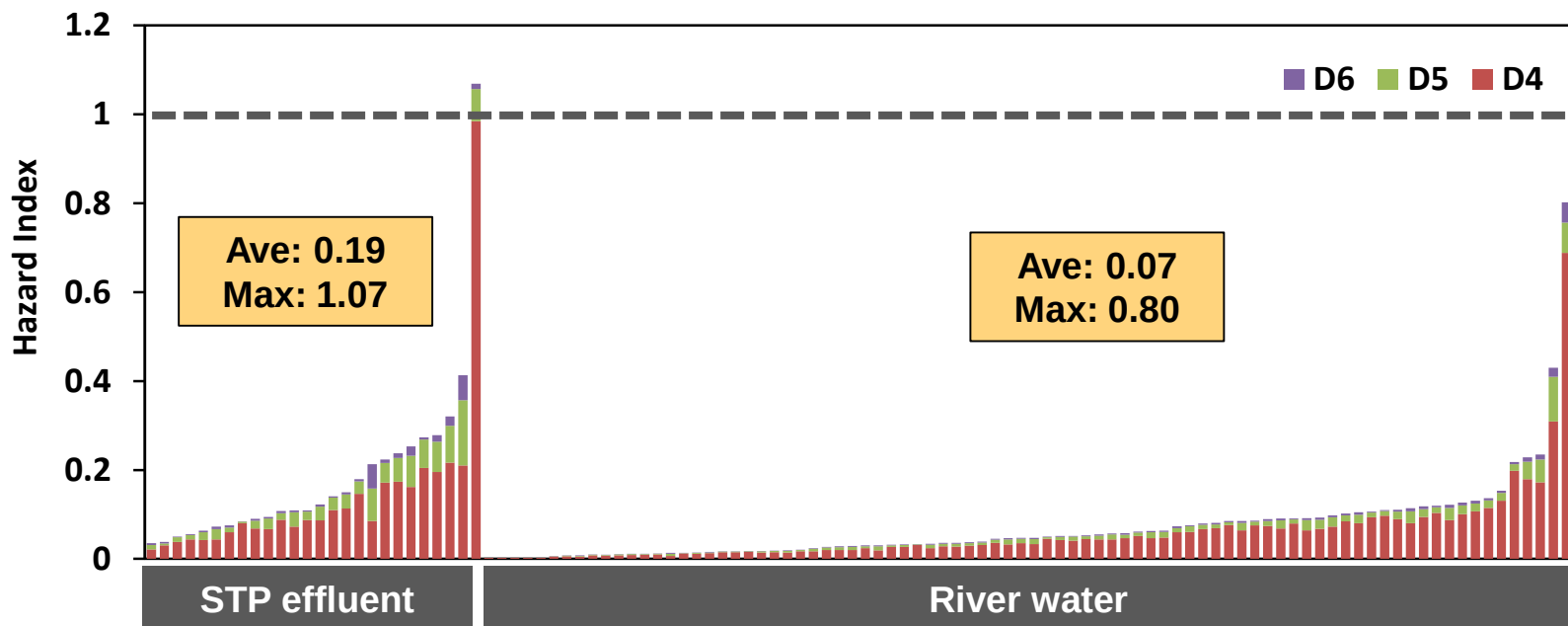
ハザードインデックス(HI) = $\sum_i HQ_i$

HI $\geq$ 1: 生態リスクが懸念

HI<1: 生態リスク低い

カナダ環境省報告のPNECを使用

D4: 0.2 $\mu\text{g/L}$, D5: 15 $\mu\text{g/L}$, D6: 4.6 $\mu\text{g/L}$

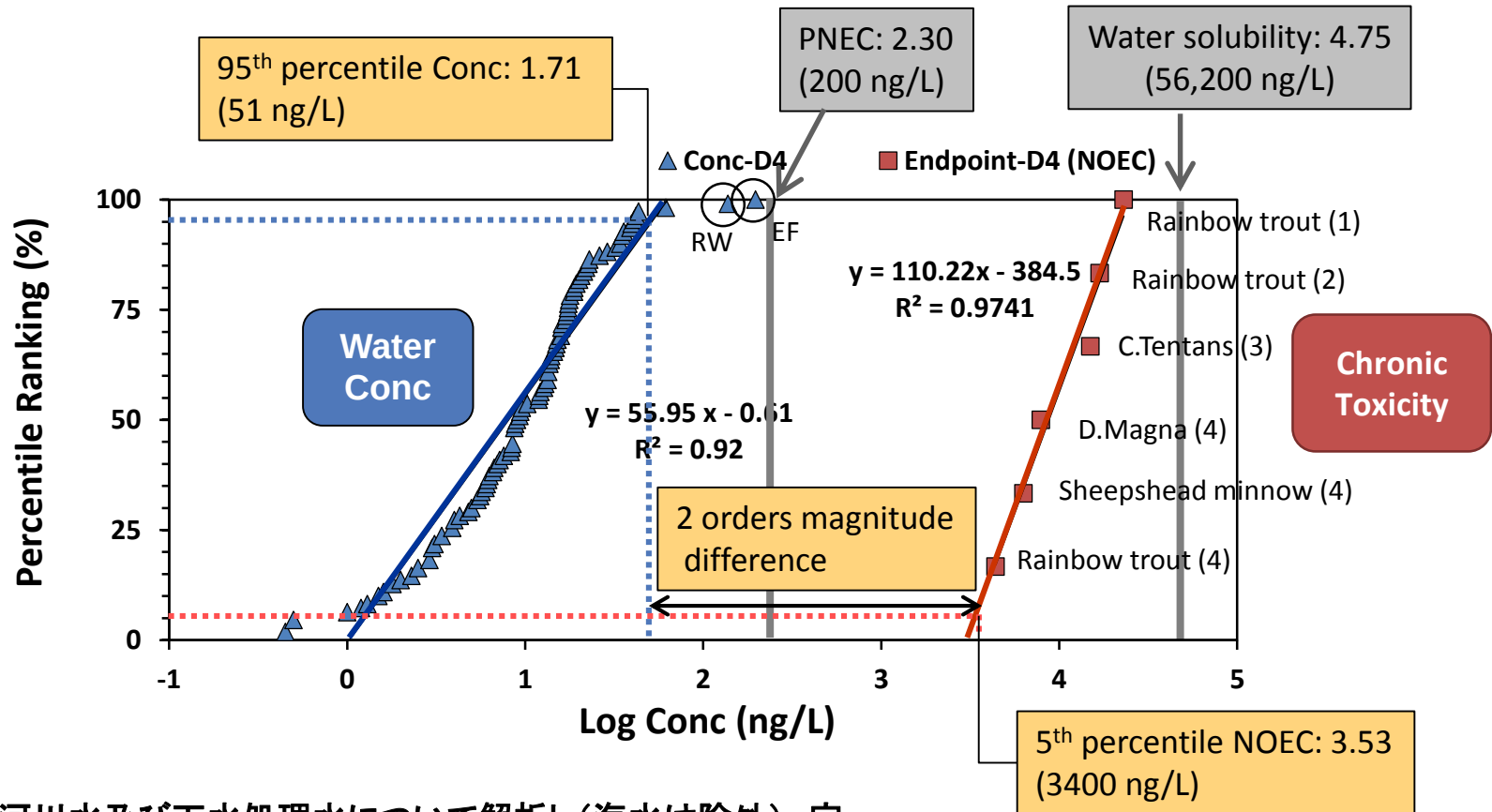


定量下限値未満: 1/2 MDL

- 下水放流水及び河川水について、平均値はともに1未満となった
- 各化合物の割合: 79% (D4), 15% (D5), 5.3% (D6)
- 濃度ベースではD5の割合が最も高いが、リスクベースではD4が高い割合を示す
→ D4について詳細な調査が必要と示唆

③環境汚染実態の解明

～水中D4濃度と生態毒性値の累積度数分布比較～



- 河川水及び下水処理水について解析し(海水は除外)、定量下限値未満の値は1/2 MDLとした
- 水中D4濃度の95パーセンタイル値は、NOECの5パーセンタイル値と比較して2桁の濃度差が確認された
- 累積度数分布の比較から生態系への影響は小さいと判断されるが、生物蓄積性も含めた評価が必要

References

- (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

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

本研究で得られた成果

①高精度分析法開発

ブランクの低減・管理方法を確立
多媒体について高精度・高感度分析法を確立

②発生源データの整備及び環境中への排出状況把握

下水処理施設からの排出傾向を把握
下水処理施設を介した東京湾流域へのVMS排出量を推計

③環境汚染実態の解明

東京湾流域の多媒体(水・底質、魚類)について汚染実態を包括的に把握
生態毒性値との比較により環状VMSの生態リスクを評価

環境行政への貢献

- 開発した分析法を基に公定法提案(国際規格)を達成
- 水・底質・生物の包括的な環境汚染調査(黒本調査など)への活用が期待
- 排出量削減対策等への情報活用
- モデル計算等に環境負荷量情報を利用可能
- 水質も含めたモニタリングは国際的にも少なく貴重なデータ。近い将来予想される国内における化学物質リスク評価への情報活用が期待