

新規汚染物質の候補として抽出された紫外線吸収剤の環境レベルの把握

益永・中井&松田研究室 07HF010 小川文子

【1. 緒言】

有機フッ素化合物・医薬品・パーソナルケア用品・臭素系難燃剤など、環境リスク源となる恐れのある、いわゆる新規汚染物質への関心が高まっている。そこで本研究では、化審法第一種監視化学物質をはじめとする309物質の新規汚染物質の候補の中から、製造量、実測・推定毒性、生物濃縮倍率、および先行研究の有無などを考慮したスクリーニング作業を実施し、環境リスクを生じる恐れが高い物質の抽出を試みた¹⁾。その結果、紫外線吸収剤が選択されたので、研究対象物質とした。紫外線吸収剤は、プラスチック製品・ヒト用日焼け止めなど多岐にわたり相当量使用されているものの、環境レベル情報は未だ不十分である。本研究はその環境分析手法を確立し、東京湾沿岸における海水中・底泥中濃度の把握を試みた。本研究の流れを図1に記した。

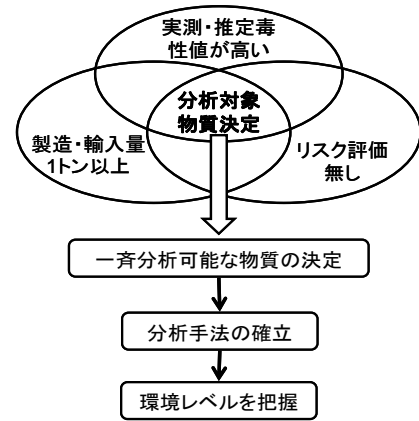


図1 本研究の流れ

【2. 分析方法】

分析対象項目：工業用紫外線吸収剤の2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール (Tinuvin 327) と 2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール (Tinuvin 326)、ヒト用紫外線吸収剤のメトキシケイヒ酸エチルヘキシル (EHMC) とサリチル酸エチルヘキシル (EHS)、および両方に使われる2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール (Tinuvin P) を対象とした。加えて、海水試料については懸濁物質濃度 (SS) とSSの強熱減量 (VSS)、底泥試料については含水比と強熱減量を測定した。

分析試料：2008年10月17日に、東京湾沿岸の下記6地点の波打ち際にて海水ならび底泥の採取を行った。富津公園 (千葉県富津市)、盤洲干潟 (千葉県木更津市)、稲毛海浜公園 (千葉県千葉市)、お台場海浜公園 (東京都港区)、大森ふるさとの浜辺公園 (東京都大田区)、海の公園 (神奈川県横浜市)。海水は水深約20cmの地点で直接ガラス瓶に、底泥は海水採取地点付近にてスパチュラを用いて採取した。

水試料の前処理²⁾：海水200mLに塩酸0.2mLと塩化ナトリウム6gを添加後、ヘキササン30mLで振とう抽出した。同様の操作を2回行い、無水硫酸ナトリウムで脱水後1mLまで濃縮し、GC-HRMS (Micromass AutoSpec Ultima) で分析した。

底泥試料の前処理³⁾：湿泥約9gを20mLのアセトンで10分間×2回振とう抽出後、約10mlまで濃縮し、3%塩化ナトリウム溶液200mLに加え、水試料と同様の操作で分析用試料を調製、分析した。ただし、脱水後にInertSep NH₂ (ジーエルサイエンス) を用いたクリーンアップを行った。

【3. 結果と考察】

東京湾沿岸6地点での濃度を図2と図3に、各物質の測定結果および回収率、ならびに底泥濃度を海水濃度で除して得られる見かけの分配係数 (Kd) を表1に示す。

工業用紫外線吸収剤である Tinuvin 327 と Tinuvin 326 は海水中濃度の地点間のばらつきが大きかった。それに対して、ヒト用紫外線吸収剤である EHMC と EHS は海水中濃度の地点間のばらつきが小さく、EHMC の底泥中濃度は海水浴場で高い傾向となった。EHMC と EHS はともにヒト用紫外線吸収剤であるものの、底泥中の分布パターンは異なっていた。EHMC は市販のヒト用日焼け止めやUVカット化粧品のおぼろげに配合されているのに対し、EHS は主としてヒト用フレグランスに配合されていることが理由として考えられた⁴⁾。

ヒト用紫外線吸収剤の Kd は工業用紫外線吸収剤と比較して低く、工業用に比べて底泥・懸濁粒子よりも海水に分配されやすいことが示唆された。この特性のため、ヒト用紫外線吸収剤は海水中で拡散しやすく、よって海水濃度の地点間のばらつきが小さくなったと考えられた。

富津では、特に底泥で各物質の濃度が高かった。富津付近は海水流動の影響でTBTのような汚染物質が堆積しやすいことが知られており⁵⁾、紫外線吸収剤も同様に蓄積していると考えられた。

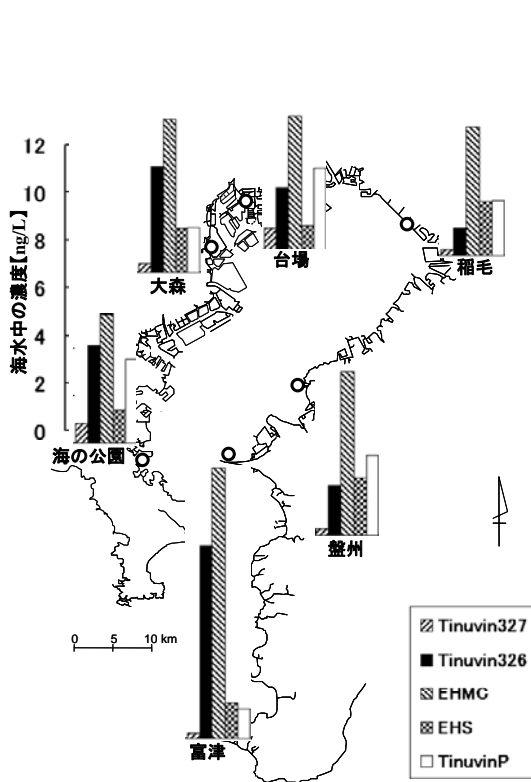


図2 東京湾における海水中濃度

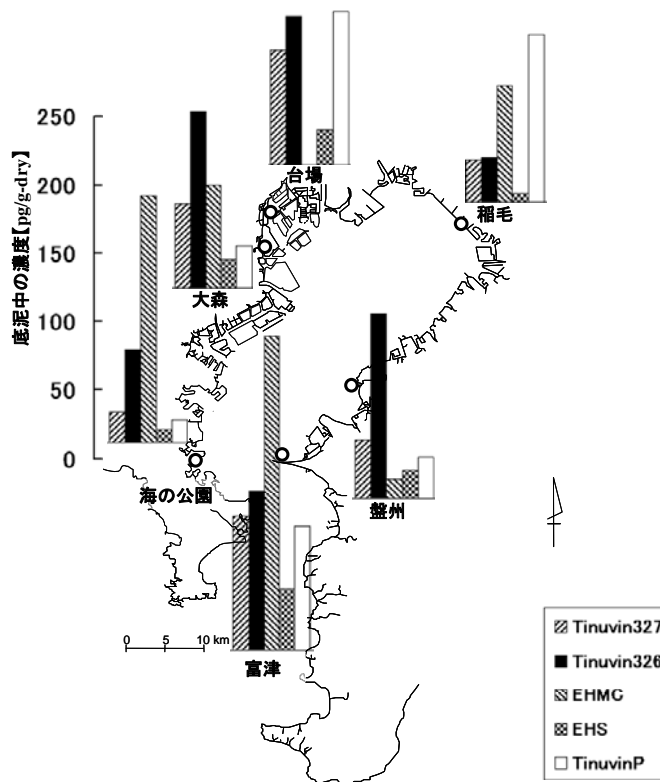


図3 東京湾における底泥中濃度

表1 東京湾沿岸における測定結果および回収率、見かけの分配係数 (Kd)

	海水の平均値 (最小-最大) [ng/L], 幾何標準偏差	海水の 回収率 (%)	底泥の平均値 (最小- 最大) [pg/g-dry], 幾何標準偏差	底泥の 回収率 (%)	見かけの Kd (=底泥/海水) の平均値
Tinuvin 327	0.5 (0.3-0.9), 1.8	81	56 (22-98), 1.8	125	111
Tinuvin 326	3.8 (1.2-8.1), 2.0	82	98 (32-134), 1.7	87	26
EHMC	6.9 (5.4-11.4), 1.3	63	97 (0-228), 18.1	53	14
EHS	1.8 (1.0-2.4), 1.4	102	21 (6-44), 2.1	78	12
Tinuvin P	2.6 (1.2-3.5), 1.5	88	67 (17-123), 2.3	76	25

予測環境濃度/予測無影響濃度 (PEC/PNEC) 比を用いた初期リスク評価を試みた (表2)。PEC として東京湾沿岸海水中の最大濃度を採用し、PNEC ①に実測急性毒性値 (LC50・EC50 など) のうち最も感受性の高い生物に対する値を、PNEC ②に PBT Profiler⁶⁾ で予測した魚類慢性毒性値を設定した。毒性情報が限定的であるのでアセスメント係数 (AF) =1000 とした。

(PEC/PNEC)×AF > 1 ならば詳細リスク評価が必要である。実測毒性値をベースにした場合、該当物質はないが、1に近い EHMC は要注意である。予測毒性値ベースでは、EHMC は1を超え、他の多くも1に迫る結果となった。感受性の高い生物への影響について、引き続き検討する必要性が示唆された。

表2 各物質に対する初期リスク評価

	PEC (ppt)	PNEC① (ppm)	(PEC/PNEC①) × AF	PNEC①選択された生物 (暴露時間, エンドポイント)	PNEC② (ppb)	(PEC/PNEC②) × AF
Tinuvin 327	0.9	16	5.6×10^{-5}	ミジンコ (24h, EC50)	1.3	6.9×10^{-1}
Tinuvin 326	8.1	65	1.2×10^{-4}	ヒメダカ (48h, 48TLm)	10	8.1×10^{-1}
EHMC	11.4	0.033	3.5×10^{-1}	サンゴ (24h, 91%白化)	3	3.8×10^0
EHS	2.4	0.1	2.4×10^{-2}	藻類 (96h, EC50)	5	4.8×10^{-1}
Tinuvin P	3.5	10	3.5×10^{-4}	コイ (48h, LC50)	96	3.6×10^{-2}

【参考文献】1) 小沼ら (2008) 第42回日本水環境学会年会講演集, 547. 2) 古谷ら (2004) 山口県環境保健研究センター所報, 47, 45-47. 3) 下尾ら (2005) 山口県環境保健研究センター所報, 48, 55-58. 4) 有限会社久光工房 (2009) Cosmetic-Info.jp, <http://www.cosmetic-info.jp/>. 5) 竹内 (1992) 「有機スズ汚染と水生生物影響」(里見・清水編), pp. 56-67, 恒星社厚生閣. 6) Syracuse Research Corporation (2006) PBT Profiler Ver. 1.203, <http://www.pbtprofiler.net/>.