

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～

化学物質担当 堀井勇一

1 はじめに

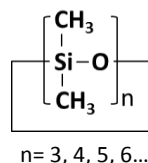
化学物質は私たちの暮らしを豊かにし、便利で快適な生活を維持するためには欠かせないものです。現在、市場に流通している化学物質は 10 万種以上とされています。これまで当センターでは、高い環境リスク因子となり得る化学物質について国の化学物質管理・規制措置が決定される以前に、率先して県内の環境調査を行うことで、県民の皆様へ最新の情報を提供してきました。ここでは、近年、新たな環境汚染物質として懸念される有機シリコン化合物への取り組みについて紹介します。

2 有機シリコン化合物とその問題

2.1 有機シリコン化合物とは

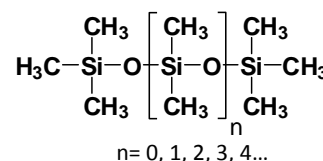
「有機シリコン化合物^{注1)}」とは、ケイ素 (Si) と酸素 (O) の結合に、メチル基 (CH₃) などが結合した化合物の総称です (図 1)。有機シリコン化合物は、耐熱・耐寒性、電気絶縁性、化学的安定性、撥水性といった優れた性質を持つことから、建設、電機・電子機器、医療機器、パーソナルケア製品など幅広い産業分野で使用されており、国内メーカーの国内向け出荷量は、年間 12 万トンと推計されています。有機シリコン化合物は、その構造から環状シロキサン^{注1)}と鎖状シロキサンの大きく 2 つに分類されます (図 1)。工業的に特に重要なものとして、環状シロキサンのオクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) の 3 種が挙げられます。D4 は主にシリコーン^{注1)}ポリマーの原料として、D5 及び D6 はヘアケア製品や化粧品などパーソナルケア製品の溶剤として使用されています。

環状シロキサン



[]内のユニットがn個環状につながっていて、それぞれD3 (n=3), D4 (n=4), D5 (n=5)...と略語で呼ばれる

鎖状シロキサン



[]内のユニットがn個鎖状につながっていて、それぞれL2 (n=0), L3 (n=1), L4 (n=3)...と略語で呼ばれる

図 1 代表的な有機シリコン化合物の化学構造

2.2 有機シリコン化合物の問題点とは

有機シリコン化合物は大変利便性の高い化学物質ですが、その一方で一部の環状シロキサンについて、環境残留性や生物蓄積性等の有害性が指摘されており、環境や生物への悪影響が懸念されています。これらを鑑み、欧米では環状シロキサンの化学物質管理が優先的に進められています。例えば、カナダでは、D4 及び D5 の詳細リスク評価が実施され、最終的に D4 の水環境への排出量削減目標が掲げられました。また、米国では、D4 が環境リスク評価の優先化学物質として 2012 年に選定され、現在、産業界と連携して水環境モニタリングの計画・準備が進められています。

国内では、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）に係る既存化学物質の安全点検事業において、環状シロキサンの分解性や生物蓄積性試験が実施されています。しかし、実際の環境調査の報告は極めて限られ、環境中の濃度分布はわかっていませんでした。国内においても、有機シリコン化合物の環境汚染実態、環境動態、及び環境リスク評価などに関する環境情報の整備が急務といえます。そこで、当センターでは、新規の環境汚染物質として有機シリコン化合物に注目し、県内の水環境における汚染実態把握を目的に、分析法の開発、河川調査、発生源情報の整備などを開始しました。本研究では、有機シリコン化合物の内、生産・使用量及び環境リスクの観点から重要な環状シロキサンと鎖状シロキサンの7種（以後、「シロキサン類」とする）を選定し調査対象としました。

3 有機シリコン化合物の水環境モニタリング

3.1 有機シリコン化合物の分析法開発

シリコン製品は、生活環境だけでなく、実験機材や分析機器にも広範囲に使用されていることから、分析における一番の難点として、分析中に器具や外気によって試料が汚染されてしまうことが挙げられます。シロキサン類について高精度の分析法を確立するためには、適切な機材選定や作業環境の整備が必要であったため、当センターの実験室では、分析関連機材からシリコン機材をできる限り排除し、また、分析機器についても、試料導入部をシリコンフリー部品に交換するなど、徹底した管理を行っています。また、分析対象としたシロキサン類は揮発性が高く、水に溶けにくいことから、環境試料の中でも、水中濃度の測定は特に困難とされてきました。そこで、シロキサン類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を通して追い出し、吸着材に捕集する方法、いわゆるパーシトラップ法の応用を検討しました。吸着剤に捕集されたシロキサン類を有機溶媒で溶出し、その一部をガスクロマトグラフ質量分析計にかけることで、正確に測定することができます¹⁾。国際的にも、水試料の分析事例は限られるため、当センターで開発した分析法は、国内外の学会などで高く評価されています。また、当センターでは、この分析法の国際標準化に向けた取り組みも開始しています。

3.2 埼玉県内及び周辺河川の濃度分布

当センターで開発した分析法を用いて、国内初となるシロキサン類の水環境モニタリングを実施しました。まず2012年の調査では荒川など東京湾に流入する主要河川の9地点を、次に2013年の調査では埼玉県内主要河川の39地点をそれぞれ調査対象としました。これらの調査から得られたシロキサン類の濃度分布（シロキサン類7種の合計値）を図2に示しました。黄色で示した東京湾主要流入河川におけるシロキサン類の濃度は、平均で130ng/L^{注2)}、その濃度範囲は32~470ng/Lでした。水色で示した県内主要河川の濃度は、平均値240ng/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分布となりました。

このように、河川水中シロキサン類の濃度分布は、概して流域人口の増加に従って高くなる傾向がみられ、河川水の汚濁指標の一つである全有機炭素濃度と正の相関をもつことがわかってきました。また、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、発生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ました。

2012年及び2013年の両調査において、荒川下流域に位置する笹目橋で最も高い濃度が検出されましたが、これはシロキサン類の発生源の一つである下水放流水の影響と推察されました。このように河川水中のシロキサン類の濃度分布は、生活排水の影響を強く受けていると考えられます。そこで、発生源情報の整備として、下水処理施設を介したシロキサン類の排出傾向を調査しました。

活性汚泥への吸着や曝気ガスによるガスとしての揮発により除去されます。放流水中のシロキサン類濃度と下水処理量から算出した施設当たりの水環境への負荷量は、0.48～270kg/年と推算され、当然のことながら、下水処理量の多い施設では、シロキサン類の負荷量は高い結果となりました。

このような発生源からの排出傾向の把握は、有機シリコン化合物の周辺環境への影響や環境動態を解析する上で、非常に重要な情報となります。

4 有機シリコン化合物の環境リスクについて

私たちは、化学物質については、その物質に「どのような有害性があるか」に注目しがちですが、「環境への排出量や人が体に取り込む量」及び「どれだけの量を取り込むと影響があるのか」などについても考える必要があります。こうしたことから、化学物質の初期リスク評価の指標として、ハザード比がよく利用されます。ハザード比とは、予測曝露濃度（環境濃度）を予測無影響濃度（PNEC）^{注3)}で割った値のことです。ハザード比が1未満であれば生態影響は低く、1以上であれば生態影響が懸念される指標として用いられます。さらに、個々の化学物質について得られたハザード比の総和をハザードインデックスといいます。ハザードインデックスについても、ハザード比と同じように、1を超えるか超えないかが生態影響の指標とされます。ここでは、シロキサン類の環境リスク評価として、河川水及び下水放流水の調査から得られたD4、D5、D6の濃度とカナダ環境省報告²⁾のPNECを用いてハザードインデックスを算出しました。得られたハザードインデックスは0.0026～1.1の範囲で、平均値は0.12となりました。一部の下水放流水で1を超え、また河川水についても1に近い値を示す地点が僅かながら確認されたことから、今後も継続した環境モニタリングが必要と考えられます。特にハザードインデックスに占めるD4の割合が8割程度と高いことから、その排出源や濃度分布、環境動態について詳細調査の必要性が示唆されました。

有機シリコン化合物の環境研究における世界的な関心として、生物蓄積性の有無が挙げられます。化学物質の生物蓄積性の有無は、そのリスク評価において重要な指標となることから、当センターでも魚類に対する蓄積状況の調査を進めています。今後、水環境における水質・底質・魚類の濃度分布、発生源、生態毒性情報などを集約し、有機シリコン化合物の環境影響評価に貢献できればと思います。

謝辞

本研究の一部は、環境省の環境研究総合推進費（5RFb-1202）により実施しました。ここに記して謝意を表します。

用語解説

注1) シリコン、シリコーン、シロキサン：シリコン（silicon）とはケイ素を意味し、原子番号14の元素。一方、シリコーン（silicone）とはケイ素、酸素にメチル基などが結合した化合物の総称で、有機シリコン及びシロキサンと同義。

注2) ng：ナノグラム。1グラムの10億分の1

注3) 予測無影響濃度（PNEC）：環境生物への影響を起こさないと推定される濃度

文献

1) Horii et al. (2013) Organohalogen Compounds, 75, 1291-1294.

2) カナダ環境省：<http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=En&n=40CAC612-1&offset=2&toc=hide>