

<報 文>

環境水中のBP3及びEHMCの分析法の構築と分析上の汚染軽減手法の提案*

小野純子**・伊藤耕二**・矢吹芳教**

キーワード ①ベンゾフェノン-3 ②*p*-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル ③紫外線吸収剤 ④LC-MS/MS
⑤コンタミネーション

要 旨

ベンゾフェノン-3 (BP3) 及び*p*-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル (EHMC) は日焼け止めや化粧品に用いられているが、サンゴ礁の白化など海洋環境への影響が懸念されている。今回、環境省化学物質環境実態調査の一環として、これらの物質について日本国内の環境水中の実態把握に適用可能な高感度の分析法を検討した。固相抽出法と減圧濃縮との組合せにより、定量下限値がBP3及びEHMCで、それぞれ0.0019µg/L及び0.0055µg/L、回収率が、それぞれ、河川水で105%及び84%、海水で共に100%の良好な分析法を構築できた。一方で、EHMCは、分析操作の工程で非常に汚染しやすい物質であるが、器具の洗浄を十分に行うことや濃縮工程を減圧濃縮とするなどの工夫により改善できた。この分析法を用いた調査の結果、大阪府内の環境水中から検出されたBP3及びEHMCは、それぞれ<MDL~0.0021µg/L及び<MDL~0.12µg/Lであった。

1. はじめに

ベンゾフェノン-3(以下、BP3とする)及び*p*-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(以下、EHMCとする)は紫外線吸収剤として日焼け止めや化粧品に含まれており^{1), 2)}、医薬品及び生活関連物質 (PPCPs: Pharmaceuticals and Personal Care Products) の一種として、日本国内において日常的に使用されている。紫外線吸収剤の物質毎の使用量に関する詳細なデータはないが、紫外線吸収剤全体の出荷量は増加し続けている³⁾。一方で、近年、紫外線吸収剤のうち一部の物質がサンゴ礁の白化現象や海洋生物の遺伝子損傷の原因の一つであることが報告されている。Hamidreza⁴⁾はペルシア湾のキシユ島において、観光客数と石珊瑚の白化率とに正の関係があるとした。また、Roberto⁵⁾らはブチルパラベン、EHMC、BP3、4-メチルベンジリデンカンファーを10µg/Lで暴露させ、サンゴが白化することを確認したが、さらに低濃度でも影響を及ぼす可能性があるとしている。C. A. Downs⁶⁾はBP3について暴露実験を行い、139µg/Lで24時間後サンゴの幼生の半数が死亡し、6.5µg/Lで変形を引き起こすとしている。これらの研究結果を受けて、サンゴ礁を持つ海外においては、日焼け止め剤の規制がなされている。例えば

パラオでは最も厳しく、BP3、EHMCなど10種類の化学物質を含む日焼け止め剤やスキンケア商品の輸入・販売・使用が禁止され、さらに観光客が持ち込んだ場合は没収される⁷⁾。ハワイやフロリダではBP3及びEHMCを含む日焼け止め剤の使用は、禁止ではないが販売などが禁止されている^{8), 9)}。

日本においてはまだ日焼け止め剤の規制はされていないが、これらのPPCPsの潜在的なリスクを把握するため、環境中の濃度を正しく把握することが求められている。これらのPPCPsは、低濃度での生態影響が懸念されていることから、汎用性が高くかつ高感度での濃度把握が可能な分析法が必須となる。これまでにPPCPsの環境水中の分析法は数多く報告されているものの、BP3やEHMCについての報告例は少なく^{10), 11)}感度・精度の高い分析法の構築及び環境濃度実態把握は十分に進んでいない。さらに、BP3及びEHMCは多くの日焼け止め剤や化粧品に使用されていることから^{1), 2)}、医薬品や製品内部に含まれるPPCPsと比較して、実験操作時に汚染される可能性が高く、実験操作における汚染低減が必須であると考えられる。

このため本研究では、LC-MS/MSを用いたµg/Lオーダー

*Development of analytical methods for BP3 and EHMC in environmental water and proposal of analytical methods to reduce contamination.

**Junko ONO, Koji ITO, Yoshinori YABUKI (地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所) Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefecture

の濃度を分析するための前処理及び機器分析条件を確立すること、実験操作中における当該物質の汚染を軽減する手法を提案することを目的とした。また、構築した分析法を用いて、河川水及び海水試料についてBP3及びEHMCの測定を実施した。なお、今回当該物質は環境省の実施する化学物質環境実態調査の調査対象物質として選定され、大阪府に分析法の開発が委託されたものである。

2. 研究方法

2.1 分析方法

2.1.1 試薬

BP3の標準品は東京化成株式会社（東京）（純度99.0%以上）を、EHMCの標準品は東京化成株式会社（東京）（純度97.0%以上、比重1.01）を用いた。サロゲート内標準として、Cambridge Isotope Laboratories製（USA）のOxybenzone (phenyl-¹³C₆)（以下、BP3-¹³C₆とする）100µg/mL（アセトニトリル溶液、純度99%）を用いた。固相カートリッジはWaters製（USA）のOasis HLB Plus Short Cartridge, 225mg（以下、HLBカートリッジとする）を使用した。5mol/L塩酸は容量分析用（富士フィルム和光純薬社製；東京）、塩化ナトリウム、アセトン及びジクロロメタンは残留農薬試験用（富士フィルム和光純薬社製；東京）、メタノール、ギ酸及び精製水（超純水）はLC/MS用（富士フィルム和光純薬社製；東京）を用いた。BP3はメタノールを用いて1000µg/mLとなるように、EHMCはメタノールを用いて101mg/mLとなるように調製し、冷蔵庫にて保管した。なお、試薬は日光が当たらないよう褐色ガラス瓶にて保存した。

2.1.2 分析方法

褐色ガラス瓶に水質試料100mLを量りとり、塩化ナトリウム3gを加えた後、5mol/L塩酸を用いてpHを5以下に調整した。サロゲート内標準物質としてBP3-¹³C₆（0.10µg/mL）を100µL添加した試水を、予めジクロロメタン、アセトン、メタノール及び精製水の順に各10mLでコンディショニングを行ったHLBカートリッジに10mL/minの流速で通水させた。試水が入っていた褐色瓶及び抽出に用いたガラスアダプターをそれぞれ精製水10mL、次いで精製水/メタノール（1:1）10mLで洗いこみ、HLBカートリッジに通水した。このカートリッジを回転数3500rpmで10分間の遠心分離を行い、窒素を30分間通気して脱水した。脱水後はSepPacAC2とHLBカートリッジを直列につなぎ、アセトン5mL次いでジクロロメタン10mLを用いて、HLBカートリッジから分析対象物質を溶出させた。溶出液はガラス製100mLナス型フラスコに受けた後、40°Cの湯浴上でロータリーエバポレーターに

より有機溶媒がなくなるまで減圧濃縮した。残留物にメタノール1.0mLを加えて再溶解させたものをLC-MS/MS（液体クロマトグラフ質量分析計）による測定用の試験液とした。

定量に用いたLC-MS/MSはLC部がAB Sciex製（USA）のExion LC、MS部がAB Sciex製（USA）のTQ4500で構成されている。BP3、EHMC及びBP3-¹³C₆のLC条件及びMS条件を表1に示す。

なお、分析操作上の塩化ナトリウムの添加は、採水時にすでに実施済みの場合、あるいは海水試料の場合には実施する必要はない。

表1 LC-MS/MS分析条件

LC system	ExionLC(AB Sciex)
Column	Analytical Column: Waters XBridge® C18 (2.1 mm×100 mm, 3.5 µm) RetentionGap Column: Waters XBridge® C18 (2.1 mm×50 mm, 3.5 µm)
Mobile Phase	A: 0.1% Formic Acid in water, B: Methanol
Gradient	B: 35% (0 min)→100% (12 min)→100% (22 min)→35% (22.1 min)→35% (30 min)
Flow rate	0.2 mL/min
Injection volume	1 µL
MS system	TQ 4500(SCIEX)
Ionization	ESI positive
Desolvation temp	0→20 min: 300°C, 20→30 min: 700°C (for baking)
Ion Spray Voltage	4000 V
Monitor ion	BP3 : 229.0 > 151.1 (27 V), 229.0 > 105.0 (27 V)
(Collision Energy)	EHMC : 291.0 > 161.0 (25 V), 291.0 > 179.1 (13 V) BP3- ¹³ C ₆ : 235.1 > 151.1 (31 V), 235.1 > 111.0 (25 V)

2.1.3 分析法の最適化

(1) 固相カートリッジの検討

環境試料から対象物質の抽出及び精製に用いる固相カートリッジを選定するため、精製水及び3%塩化ナトリウム水溶液を用いた試行的な添加回収試験を行った。固相カートリッジはHLBカートリッジ、SepPak PS2、SepPak C18の3種類を検討した。BP3及びEHMCを精製水10mLに対しては50ng、3%塩化ナトリウム水溶液10mLに対しては20ng添加して試料溶液とした。予めジクロロメタン、アセトン、メタノール及び精製水の順に各10mLでコンディショニングを行った各固相カートリッジに試料溶液を通水した。各カートリッジは精製水10mLで洗浄した後、前述と同様の方法で脱水した。このカートリッジから溶出画分1としてメタノール10mL及びアセトン10mL、溶出画分2としてジクロロメタン10mL、溶出画分3として酢酸エチル10mL（3%塩化ナトリウム水溶液の時のみ）で溶出させた。各溶出画分はガラス製試験管に受けた後、窒素気流下で濃縮乾固させ、残留物をメタノール0.5mL及び精製水0.5mLで再溶解させてLC-MS/MSにより定量した。またBP3及びEHMCの器具への吸着の有無を確認するため、試料溶液の入っていた25mL試験管及びガラスアダプターはアセトン10mL及びジクロロメタン10mLで洗浄し、洗液を回収して溶出画分と同様の操作を行い、容器への吸着分として算出した。

(2) 溶出溶媒及び吸着の検討

固相カートリッジからの溶出溶媒量及び容器への吸着を検討するために(1)固相カートリッジの検討と同様の方法で各溶出画分の回収率及び吸着分を算出した。3%塩化ナトリウム水溶液100mLにBP3及びEHMCを10ng, サロゲート内標準を10ng添加して試料溶液とした。試料溶液が入っていた100mL褐色ガラス瓶及びガラスアダプターは精製水10mLで洗い込んだ後、固相カートリッジに通水させた。固相カートリッジを脱水した後、溶出画分1としてメタノール5mL, 溶出画分2としてアセトン5mL, 溶出画分3としてジクロロメタン10mL, 溶出画分4としてジクロロメタン5mL, 溶出画分5としてジクロロメタン5mLで溶出させた。各溶出画分は窒素気流下で濃縮乾固させ、残留物をメタノール0.5mL及び精製水0.5mLで再溶解させてLC-MS/MSにより定量した。また器具への吸着の有無を確認するため、精製水で洗い込み後の100mL褐色ガラス瓶及びガラスアダプターは、アセトン10mL及びジクロロメタン10mLで洗浄を行って、洗液を試験管に回収し、溶出画分と同様の操作を行い、容器への吸着分として算出した。

(3) 固相通液時の試料溶液のpHの検討

固相カートリッジ通液時の試料溶液のpH調整の効果の確認を行った。海水及び3%塩化ナトリウムを添加した河川水100mLに対してBP3及びEHMCを各10ng, サロゲート内標準10ngを添加し、pHを5以下にしたものとpH未調整のものとして2.1.2 分析方法に従い、添加回収試験を行った。

2.1.4 分析法の妥当性確認

装置検出下限 (IDL) は検量線の最低濃度の標準液 0.5µg/Lを7回繰り返し測定し、以下の式より求めた。

$$IDL = t(n-1, \alpha) \times \sigma_{n-1} \times 2 \quad \dots \text{式 (1)}$$

ここで、 α は危険率5% (片側), $t(n-1, \alpha)$ は自由度 $n-1, \alpha=0.05$ におけるt値 (Studentのt, $n=7$ の場合 1.9432) 及び σ_{n-1} は繰り返し試験の標準偏差とする。分析方法の検出下限値 (MDL) は河川水100mLに標準物質を 1.0ng添加し、前述の前処理法を用いて $n=7$ で測定を行い、IDLと同様に以下の式で求めた。

$$MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1, M} \times 2 \quad \dots \text{式 (2)}$$

ここで、 $t(n-1, 0.05)$: 危険率5%, 自由度 $n-1$ のt値 (片側) 及び $\sigma_{n-1, M}$ はMDL算出のための測定値の標準偏差とする。

添加回収試験は、河川水は水試料100mLに標準物質を 1.0ng添加し、海水は水試料100mLに標準物質6.0ng添加して、前述の前処理方法に従って測定を行った。回収率はそれぞれの無添加試料を同時に測定し、その無添加試料のブランク値を差し引いて算出した。

2.2 汚染の低減

2.2.1 溶離液及び装置由来のゴーストピーク低減の検討

EHMCは溶離液及び装置由来の汚染と考えられるゴーストピークやベースラインの上昇が認められた。そのため、リテンションギャップカラムを用いて、溶離液由来のピークを分離させることを試みた¹²⁾。図1にリテンションギャップカラムによって分離されたEHMCのピークを示す。なお、EHMCはE体とZ体の幾何異性体があり、ピークは2本となっている。リテンションギャップカラムは分析カラムと同じ種類で長さが短いものを選択した。また、イオン源内に入ったEHMCを除去するために、測定サイクルの後半 (20~30min) にイオンソースの温度を700℃に上げてイオン源の焼き出しを行うこととした。これらにより、溶離液及び装置由来のピークは分離することができ、ベースラインも低減させることが可能であった。さらに、装置注入量を1.0µLと少なくすることで、ブランクピークをできる限り低減するように工夫した。

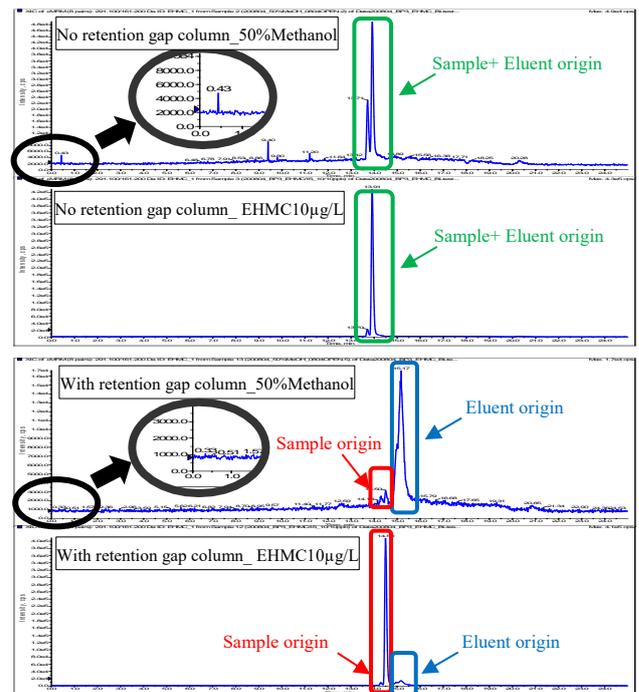


図1 リテンションギャップカラムで分離されたEHMCの例

2.2.2 器具や実験室由来のブランク低減の検討

今回の対象物質のうち、EHMCは非常に汚染しやすく、ブランクコントロールをしっかりと行うことが重要である。空気中からの汚染の影響を受ける可能性があるため、実験の際には窓を開けて換気を行う、使用するガラス器具はアセトンで洗浄後に予め500℃で焼成しておく、あるいは使用前にアセトンとジクロロメタンで洗浄するなどの工夫が必要である。図2にガラスパイアル洗浄効果及び実験室内からの汚染状況を示したクロマトグ

ラムを示す。焼成や洗浄によりEHMCは除去されるが、洗浄を行った後に乾燥させずに室内にて放置した場合は汚染されることが分かったため、バイアルなどは500℃にて焼成後は密閉して保存を行い、焼成が難しい場合は使用直前に洗浄を行うこととした。

また使用する試薬溶媒やバイアルのセプタム、手袋などからEHMCが検出されてこないかも予め確認しておくことが重要である。EHMCは日焼け止め剤だけでなく多くの化粧品等に含まれている²⁾。実験操作中に顔などを触らないことはもちろん、ペンなどにも付着していることがあるため注意が必要である。実験室を複数人で使用する場合はさらなる注意が必要である。例えばドアノブや機器のスイッチなどは、実験前に拭き取りをしても、いつの間にか不特定の人が触り、汚染されてしまうこと

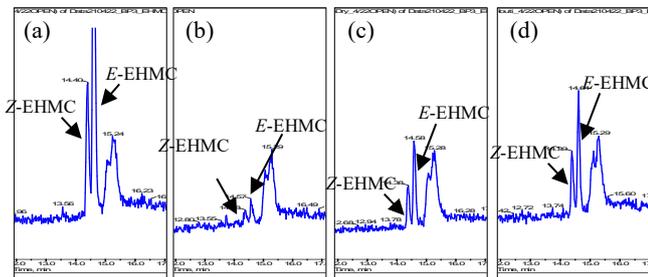


図2 バイアルの洗浄効果と室内大気による汚染を示したEHMCのクロマトグラム（縦軸は全て同じスケール、注入量は10μL）

(a)未処理 (b)500℃焼成後密封保存 (c)アセトン,ジクロロメタン洗浄直後 (d)アセトン,ジクロロメタン洗浄後そのまま実験室内にて2時間放置したもの

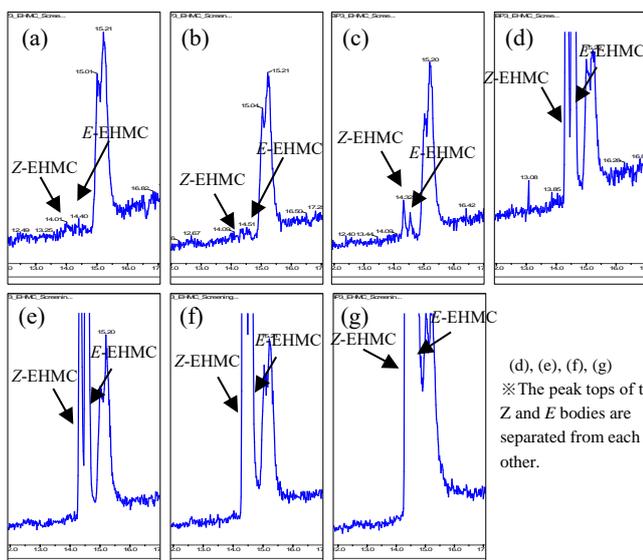


図3 実験室内における汚染状況（縦軸は全て同じスケール、注入量は1μL）

(a)PE手袋のみ(対照), (b)実験機(拭き取り直後), (c)ドラフトやコンцентрレーター及び照明スイッチ, (d)実験室のドアノブ(拭き取り直後ではない), (e)実験に使用していたペン, (f)携帯電話, (g)顔

があるため、手袋を都度交換するなどの工夫が必要である。実験室内における汚染状況を調べるために簡易な実験を行った。汚染のないことを確認したPE手袋で実験室内の汚染が懸念される場所を触り、その手袋をバイアル内に予め入れておいた清浄なメタノールに浸漬してLC-MS/MS測定して汚染状況を確認した。クロマトグラムを図3に示す。

2.2.3 前処理操作におけるブランク低減の検討

前処理操作の工程で、HLBカートリッジからの溶出の際にコンцентрレーターを使用する場合、コンцентрレーター内部からの汚染が生じる恐れがある。そこでコンцентрレーターを使用する際に、ラインの先端にEHMC除去目的の固相カートリッジを装着してコンцентрレーター由来の汚染を除去することを試みた。コンцентрレーターのラインの先端に各固相カートリッジを装着してジクロロメタン10mLを通液し、試験管に受けた。窒素気流下で乾固させ、メタノール1mLで再溶解させてLC-MS/MSで測定した。固相カートリッジは装着なし、SepPakAC2、InertSepSlim-J ActiveCarbon及びSepPakSillicaを試した結果、SepPakAC2でEHMC除去効果が認められた(表2)ため、溶出工程においては、SepPakAC2とHLBカートリッジを直列につないで、溶出を行った(図4)。

溶出後の濃縮工程において、当初は吹付マニホールドを用いた窒素吹付の際に度々汚染が発生した。この原因は吹付マニホールド内部の汚れ、または実験室空気からの汚染の可能性が考えられたことから、ロータリーエ

表2 コンцентрレーターに固相カートリッジを装着したときのピーク面積値

conditions	BP3	EHMC
Before passing through the concentrator (Control)	0	5264
After passing through the concentrator (No cartridge)	0	96777
After passing through the concentrator (With SepPakAC2)	0	4561
After passing through the concentrator (With SlimJAC)	0	43532
After passing through the concentrator (With SepPakSillica)	0	12092

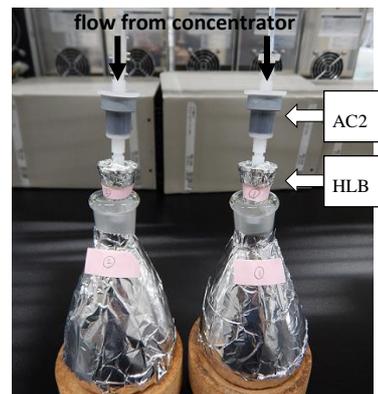


図4 コンцентрレーターでの溶出の様子

バポレーターでの減圧濃縮に変更したところ、汚染を低減させることができた。従って、本物質の分析の際にはロータリーエバポレーターを用いた濃縮が望ましい。エバポレーターを使用する際は使用前及び検体毎にトラップ管や溶媒受けをアセトン及びジクロロメタンで洗浄し、さらに1分半の空引き運転を行うことで、さらなる汚染の低減が可能である。

2.3 環境調査

海水の調査は2020年8月、11月、2021年2月、5月、11月及び2022年1月に大阪府内の海水浴場2か所で実施し、河川水の調査は2021年5月に大和川及び寝屋川の上流と下流部の地点で実施した(図5)。河川の流心付近の水を、ステンレスバケツを用いて、密栓できる褐色ガラス製容器が満水となるように採取した。河川水試料については褐色ガラス製容器へのBP3及びEHMCの吸着を避けるため、採水前に水試料100mLに対して3gの塩化ナトリウムを容器に添加し、採取した水試料は、保冷剤を入れたクーラーボックス内に入れ実験室へ持ち帰り、5°C以下に設定した冷蔵庫で保管し、速やかに分析した。また、現地にてpH、EC、水温をpHメーター(D-54, HORIBA, 京都)を用いて測定した。

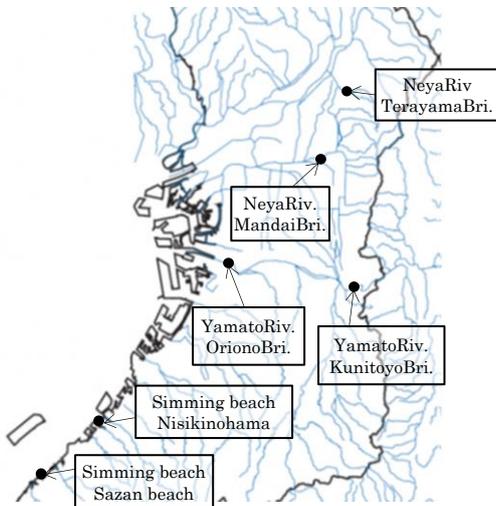


図5 調査地点

3. 結果及び考察

3.1 分析法の最適化

(1) 固相カートリッジの種類の検討

表3に結果を示す。塩化ナトリウムを添加した方がBP3及びEHMCの回収率は高かったため、水試料には3%となるように塩化ナトリウムを添加することとした。固相カートリッジはBP3及びEHMCの両方で回収率が高いHLBカートリッジを用いることとした。また、ガラス器具等にEHMCが吸着されることが示唆された。

(2) 溶出溶媒及び吸着の検討

結果を表4に示す。両物質ともジクロロメタン10mLでほぼ回収できることが示唆された。またEHMCについては、精製水のみでの洗浄では洗い切れておらず、ガラス瓶及びアダプターに残っていることが示唆された。その後の検討により、ガラス瓶及びアダプターに吸着されたEHMCは50%メタノールで洗浄することで、除去できることが分かった。さらに、洗浄に用いた50%メタノールをHLBカートリッジに通液しても、対象成分はHLBカートリッジからは溶出しなかったため、添加に用いた褐色瓶やガラスアダプターは精製水及び50%メタノールで洗浄を行い、洗い込んだ洗浄液をそのままHLBカートリッジに通すことでクリーンアップも兼ねることとした。また、溶出溶媒はアセトン5mL及びジクロロメタン10mLとすることとした。

(3) 固相通液時の試料液のpHの検討

海水はpHが高いことから、河川水と比較してpH調整の効果が顕著に表れ、BP3の回収率が大きく改善した(表5)。BP3のpKaは8.07¹³⁾であることから固相通液時のpHを適正に調整することで、回収率が改善したものと推察された。河川水でもpHが高くなる現象は観測されるため、汎用的な分析法として、河川水と海水どちらもpH調整(pH5以下)を行うこととした。

表3 固相カートリッジの検討 (n=2)

Component	Eluent solvent	Pure water 10 mL 50 ng adding / 3% NaCl water 10 mL 20 ng adding					
		Recovery(%) ^{*1}			Recovery(%) ^{*1}		
		HLB	PS2	C18	HLB	PS2	C18
BP3	Methanol 10 mL + Acetone 10 mL	74	49	53	88	79	57
	Dichloromethane 10 mL	2.4	3.1	4.9	3.0	3.9	7.8
	Ethyl acetate 10 mL ^{*2}	-	-	-	1.1	0.8	0.7
	Adsorption	0.4	0	0	0	0	0
	Total	76	52	58	92	84	65
EHMC	Methanol 10 mL + Acetone 10 mL	46	52	31	43	49	31
	Dichloromethane 10 mL	13	19	32	12	22	32
	Ethyl acetate 10 mL ^{*2}	-	-	-	4.4	4.2	8.2
	Adsorption	9.5	6.6	8.6	35	17	32
	Total	69	77	71	94	92	103

*1: Both BP3 and EHMC values were calculated by absolute calibration.

*2: Performed only with 3% NaCl water

表4 HLBカートリッジを用いた溶出試験 (n=2)

Elution fractions	3% NaCl water 100 mL 10 ng adding		
	Recovery(%)		
	BP3 ^{*1}	BP3- ¹³ C ₆	EHMC ^{*2}
Elution1 (methanol 5 mL)	16	16	0
Elution2 (acetone 5 mL)	74	69	34
Elution3 (dichloromethane 10 mL)	6.8	5.9	21
Elution4 (dichloromethane 5 mL)	0.6	0.6	0
Elution5 (dichloromethane 5 mL)	0.7	0.3	0
Adsorption	0	0	25
Total	99	92	80

*1: BP3 values were calculated by surrogate-corrected.

*2: EHMC values were calculated by absolute calibration.

表5 pH調整の検討結果 (n=2)

	Sea water			River water		
	Recovery(%) [*]			Recovery(%)		
	BP3 ^{*1}	BP3- ¹³ C ₆	EHMC ^{*2}	BP3 ^{*1}	BP3- ¹³ C ₆	EHMC ^{*2}
No pH adjustment	75	7.8	99	95	100	84
Less than pH5	101	103	94	95	104	94

*1: BP3 values were calculated by surrogate-corrected.

*2: EHMC values were calculated by absolute calibration.

3.2 分析法の妥当性評価

検量線は両物質ともに0.5~500µg/Lの範囲で良好な直線性を示した。検量線最低濃度の標準液0.50µg/Lを7回繰り返し測定して求めた装置の検出下限値はBP3, EHMCそれぞれ0.00075µg/L, 0.0015µg/Lであった。河川水100 mLに標準物質を1.0ng添加して求めた分析方法の検出下限値は, BP3は0.0019µg/Lであった (n=7) が, EHMCについては操作ブランクが検出されたため, 操作ブランクの繰り返し試験を実施した。河川水で実施した標準偏差と比較して標準偏差の大きかった操作ブランク試料の繰り返しから算出したMDL 0.0055µg/Lを採用した (n=7) (表6)。

また, 添加回収試験は, 河川水ではBP3の回収率105% (サロゲート回収率90%, 変動係数4.7%), EHMCの回収率84% (変動係数4.9%) であり, 海水ではBP3の回収率100% (サロゲート回収率93%, 変動係数1.8%), EHMCの回収率100% (変動係数7.5%) であった (表7)。

表6 IDL, MDL及びMQL算出結果

Component	Sample (L)	Aliquot	Final solution volume(mL)	IDL(µg/L)	MDL(µg/L)	MQL(µg/L)
BP3	0.10	1/10	1.0	0.00075	0.0019	0.0048
EHMC	0.10	1/10	1.0	0.0015	0.0055	0.014

表7 環境水を用いた添加回収試験結果

Sample	Component	Volume (L)	Spike amount (ng)	n	Average conc. (µg/L)	Recovery (%)	CV ^{*1} (%)	Recovery of
								surrogate (%)
River water	BP3	0.10	0	3	<0.0019	-	-	86
		0.10	1.0	7	0.0105	105	4.7	90
	EHMC	0.10	0	3	0.0169	-	-	-
		0.10	1.01	7	0.0254	84	4.9	-
Sea water	BP3	0.10	0	3	<0.0019	-	-	89
		0.10	6.0	5	0.0599	100	1.8	93
	EHMC	0.10	0	3	0.00678	-	-	-
		0.10	6.1	5	0.0673	100	7.5	-

*1: Coefficient of variation

3.3 環境水中におけるBP3及びEHMCの調査結果

BP3は, 海水浴場では常にMDL以下であり, 河川水では寝屋川万代橋でのみ0.0021µg/Lで検出され, EHMCは, 海水浴場では<MDL~0.072µg/L, 河川水では0.027~0.12

µg/Lで検出された (表8)。BP3よりもEHMCで検出頻度が高い理由として, EHMCは配合されている化粧品類の数がBP3と比較して多いことが挙げられた^{1), 2)}。文献では海水浴客の増加する夏季で濃度の上昇が見られるケースが多かったが¹⁴⁾, 本調査においては季節的な傾向は見られなかった。本調査期間はCOVID19の影響で, いずれの調査日においても海水浴客は殆どおらず, 海は閑散としており, そのことが季節的な傾向が見られなかった要因であると考えられた。河川水については, EHMCはいずれの河川も上流よりも下流において濃度が高い傾向であり, 特に下水処理水の流入直後である寝屋川万代橋では0.12µg/Lと今回の調査では最大の濃度であった。日焼け止め剤や化粧品として使用されたEHMCは家庭排水から下水処理場を経由して環境中に排出されるが, その際に除去されずに排出されていることが推察された。今回海水浴場で検出された濃度は最大でもEHMCの0.072µg/Lであり, サンゴ礁の白化が起きたとされる濃度レベルよりも数オーダー低い値であった^{6), 7)}。一方, 水生生物に対する予測環境無影響濃度 (PNEC) BP3 : 0.067µg/L, EHMC : 0.3µg/L¹⁵⁾を元に環境省の環境リスク初期評価ガイドライン¹⁶⁾に従って評価すると, EHMCに関してはPNECの1/10を超えることもあり, 今後も注意深く調査を行っていく必要がある。

表8 調査期間中のEHMC濃度 (µg/L)

Site	2020.08	2020.11	2021.02	2021.05	2021.11	2022.01
YamatoRiv. (upstream) KunitoyoBri.	-	-	-	0.027	-	-
YamatoRiv. (downstream) OrionoBri.	-	-	-	0.044	-	-
NeyaRiv. (upstream) TerayamaBri.	-	-	-	0.053	-	-
NeyaRiv. (downstream) MandaiBri.	-	-	-	0.12	-	-
Swimming beach Nisikinohama	0.031	0.019	0.012	0.049	0.0068	0.054
Swimming beach Sazan Beach	0.021	0.072	-	0.069	0.012	<0.0055

- : unsurveyed

4. まとめ

環境水中のBP3及びEHMCについて, 同時分析法を構築した。EHMCは非常に汚染しやすい物質であり, 溶離液や装置由来のゴーストピークの低減, 用いる器具の洗浄や予め汚染のないことの確認, 前処理操作中の周囲からの汚染防止など, 注意すべき点が数多くあった。

環境中の化学物質のリスク評価をするにあたり, まずは正確な濃度把握をする必要があり, そのためには精度管理のしっかりした分析法であることと同時に汚染にも十分注意することが必要である。

謝辞

本研究の一部は環境省が実施する「化学物質環境実態調査」の一環として各位のご支援のもと実施しました。ここに記して感謝の意を表します。

5. 引用文献

- 1) Cosmetic-Info.jp : オキシベンゾン-3,
<https://www.cosmetic-info.jp/jcIn/detail.php?id=541> (2022.2.8アクセス)
- 2) Cosmetic-Info.jp : メトキシケイヒ酸エチルヘキシル,
<https://www.cosmetic-info.jp/jcIn/detail.php?id=6390> (2022.2.8アクセス)
- 3) 経済産業省 : 鉱工業指数統計表一覧,
https://www.meti.go.jp/statistics/tyo/iip/b2015_result-2.html (2022.2.8アクセス)
- 4) Hamidreza Sharifan : Alarming the impacts of the organic and inorganic UV blockers on endangered coral's species in the Persian Gulf. *Sustainable Futures*, **2**, 100017, 2020
- 5) Roberto Danovaro, Lucia Bongiorno, Cinzia Corinaldesi, Donato Giovannelli, Elisabetta Damiani, Paola Astolfi, Lucedio Greci, Antonio Pusceddu : Sunscreens Cause Coral Bleaching by Promoting Viral Infections. *Environ Health Perspect*, **116**, 441-447, 2008
- 6) C A Downs, Esti Kramarsky-Winter, Roe Segal, John Fauth, Sean Knutson, Omri Bronstein, Frederic R Ciner, Rina Jeger, Yona Lichtenfeld, Cheryl M Woodley, Paul Pennington, Kelli Cadenas, Ariel Kushmaro, Yossi Loya : Toxicopathological Effects of the Sunscreen UV Filter, Oxybenzone (Benzophenone-3), on Coral Planulae and Cultured Primary Cells and Its Environmental Contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands. *Arch Environ Contam Toxicol*, **70**, 265-288, 2016
- 7) パラオ政府 : 政府発表,
<https://www.palau.gov.pw/wp-content/uploads/2018/10/RPPL-No.-10-30-re.-The-Responsible-Tourism-Education-Act-of-2018.pdf> (2022.2.8アクセス)
- 8) ハワイ州上院 : 法案,
https://www.capitol.hawaii.gov/session2018/bills/SB2571_CD1_.HTM (2022.2.8アクセス)
- 9) フロリダ州 : 法案,
<https://www.flsenate.gov/Session/Bill/2020/318/BillText/Filed/PDF> (2022.2.8アクセス)
- 10) 亀田豊, 山下洋正, 尾崎正明 : 環境中の香料及び紫外線吸収剤の他成分同時分析手法の確立と環境中濃度の把握. *水環境学会誌*, **31**, 39-46, 1998
- 11) 中石明希, 工内輝実, 出羽知佳, 菅生伸矢, 山本昇司 : 徳島県内の河川等における生活関連物質の汚染実態調査. *全国環境研会誌*, **42**, 127-132, 2017
- 12) 小川綾子, 三木崇, 吉川昌範, 坪川博之 : 有機フッ素化合物 (PFOS・PFOA) の実態解明に関する調査研究. *福井県衛生環境研究センター年報*, **9**, 56-59, 2010
- 13) PubChem : Oxybenzone,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4632> (2022.2.8アクセス)
- 14) Thomas Poiger, Hans-Rudolf Buser, Marianne E. Balmer, Per-Anders Bergqvist, Markus Duller : Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters : regional mass balance in two Swiss lakes. *Chemosphere*, **55**, 951-963, 2004
- 15) Ingo B. Miller, Sascha Pawlowski, Matthias Y. Kellermann, Mechthild Petersen-Thiery, Mareen Moeller, Samuel Nietzer, Peter J. Schupp : Toxic effects of UV filters from sunscreens on coral reefs revisited : regulatory aspects for "reef safe" products. *Environmental Sciences Europe*, **33**, 74, 2021
- 16) 環境省 : 化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン, <https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/02.pdf> (2022.2.8アクセス)