

論文要旨 Dissertation Abstract

平成 29年 1月 16日

専攻 Major 環境リスクマネジメント	学籍番号 Student ID 14 TF004	氏名 Name 三保 紗織
論文題目 Dissertation Title	河川水中の未規制有害物質一斉分析法の信頼性評価と汚染スクリーニング	
<p>製品の多様化や経済の国際化に伴い、人々が取り扱う化学物質が多種多様になっている。これらのなかには実環境中に残留した場合に人体や生態系への有害性が懸念される環境汚染の原因となるようなものもある。実被害はまだ報告されていないものの、有害性懸念が指摘される化学物質に対しては、リスク評価に基づく管理が有効とされているが、実際にリスク評価が行われたケースは少なく、特に実環境中での濃度レベルの監視を行った情報が大きく不足している。環境中において有害性が懸念される物質については、これまでも、法規制対象の個々の物質を対象に、行政による環境モニタリング調査が行われており、公定法として対象物質ごとに試料の採取方法や前処理方法、分析機器や分析メソッドが指定され、測定データの精度管理も行われてきた。このため、一定の信頼性を有するデータが得られていると考えられている一方で、実際には分析者によって異なる分析精度があいまいに定義されて実施されているケースも少なくない。さらに、分析者は地方自治体およびその委託調査会社の限られており、多種に亘る対象物質についての環境モニタリングデータの蓄積は進んでいない。実測による環境モニタリングによって多数の化学物質を包括的に評価するにあたっては、分析や解析の精度によって取得したデータの示す範囲が異なり、評価結果の信頼性を左右するため、評価結果に基づくリスク管理の必要性や選択肢の判断にまで影響が及ぶ可能性がある。</p> <p>本論文では、環境リスクの評価に基づく予防的な管理が必要な未規制の有害性懸念物質として、中極性カラムと四重極型質量分析計による GC-EI/MS および ODS カラムとタンデム四重極型による LC-ESI/MS/MS によって分析が可能な化管法対象物質および化審法旧三監物質などの生態毒性物質に注目し、それらの対象物質を汎用性の高い同一の前処理方法で一斉分析する手法およびその分析信頼性を示す指標を開発してその評価を行った。さらに長期的・多面的な一斉分析モニタリング調査を実施して、一斉分析手法および信頼性指標と評価方法の有用性を示すとともに、現状での汚染スクリーニングを行った。</p> <p>本論文は、以下に示す全 6 章から構成されている。</p> <p>1 章「緒論」では、本研究の背景と課題、既存研究の調査や本研究で対象とする化学物質に関する規制項目や関連した法規制等を調べ、まとめた。背景と課題では化学物質管理の現状やリスク評価の重要性、注視されている点について述べている。さらに既存研究の調査によって環境モニタリングに関するトレンドの推移や課題を整理した。過去の環境モニタリングに関する研究では、手法や精度がその研究独自の基準によるものであり明記されないケースも多く、分析機器や技術の発達による検出か汚染による検出かを読み取ることが困難な現状が見られた。また、本研究で対象とする多数の物質は、取り扱いの量(製造・輸入量)や毒性からみて重要な物質であることが明らかとなり、比較可能な分析信頼性や汚染スクリーニングの結果を示すことが将来的に有用となると考えられた。これらの結果をまとめ、未規制物質のリスク評価とリスク管理を推進する上で重要な情報が不足していることを示し、本研究の目的と構成を整理した。</p> <p>2 章「GC/MS 一斉分析における定量可能範囲と分析信頼性の評価」では、一斉分析で同定・定量が可能な範囲や得られる分析結果の信頼性について 7 つの指標を挙げて評価した。具体的には、商用の一斉分析 DB に登録された物質を中心に、内標準法で作成された検量線</p>		

(続葉) (Continued)

の有用性を確認し再登録したうえで、一斉分析法においても高い精度で定量分析が可能な濃度範囲の拡大や精度が低いとみられる物質の明確化を行った。さらに、GC/MS 一斉分析における精度評価として、(1)定量値のぶれ、(2)検量線の最下点、(3)環境サンプル中における定量値の変化、(4)SPE 回収率、(5)RT ずれ、(6)標準物質の類似度と環境サンプル中における類似度の変化、(7) 標準物質の S/N と環境サンプル中における S/N の変化、に注目しランク付けを行った。その結果を項目ごとに点数化して、分析信頼性の低い項目の存在が明確になるような総合的な指標を作成した。その結果、一部には前処理における回収率や環境試料中の夾雑成分の影響を受けやすい物質が存在するものの、多くの物質では定量値における不可避のぶれや誤差を許容しながら未規制物質の汚染スクリーニングに適用できる分析精度を有していることが明らかになり、最終的に、モニタリングデータの検出/非検出情報や濃度情報が分析信頼性に関する情報と併せて解釈できるような同定と定量に関する 2 つの総合的指標を提案することができた。

3 章「GC/MS 一斉分析を補完する LC/MS/MS 一斉分析法作成」では、分析原理が合致せず GC/MS 分析が不適とされた物質に対し、LC/MS/MS を用いた同時分析法の適用を試みた。具体的には、検出イオンの選択や分析メソッドの検討を行い、GC/MS 一斉分析を補完する LC/MS/MS 一斉分析法の開発を行った。検討の結果、87 物質（同定分析のみ 29 物質を含む）が新たにモニタリング可能となった。本研究による LC/MS/MS 一斉分析法の開発により、GC/MS 一斉分析法と同様の前処理試料を用いて同時分析を可能とすることができた。また、2 章で挙げた項目に対応する分析信頼性を考察した結果、多くの物質で解析データの信頼性が高いことがわかった。

4 章「全国モニタリングによる有名河川の汚染スクリーニングと既存調査結果との比較解析」では、全国 50 地点の有名河川で採水したサンプルについて分析し解析を行った。2 年間に 1 ヶ所 1 回ずつの採水調査において、GC/MS 一斉分析の対象 290 物質（コンタミしやすい物質を除く）のうち 179 物質が検出されたが、検出された物質の多くは検出平均濃度が 1 ppb 以下もしくは 25 地点以下であり、顕著な汚染の存在は確認されなかった。また、環境省が全国各地で 40 年以上実施している黒本調査での検出結果との比較を行って、これまで未調査であった物質や不検出であった物質の中から河川水中での存在が新たに確認される物質を見つけることができた。さらに検出物質の製造輸入のクラスや毒性情報などの特徴を整理するとともに、一斉分析の精度評価の結果と併せて、分析信頼性の明確な大規模なモニタリングデータを得ることができた。

5 章「神奈川河川における長期・繰り返しモニタリングによる汚染スクリーニング解析」では、神奈川県内の複数の河川において実施した多面的・継続的なモニタリング調査データについて、空間的な変化や時間的な変化のほか、対象物質の用途や排出量届出情報などとの比較により、検出傾向の解析を行った。これにより、多数の試料への適用を可能にする一斉分析法を用いた長期の継続的なモニタリングは、未規制化学物質の河川水中での検出物質数や検出頻度を飛躍的に向上しうることが明らかになり、その有用性を示すことができた。また、それらの検出状況においては、季節および農薬散布時期や、年度、排出量届出情報、下水処理施設の寄与などとの関係性が希薄であり、河川における未規制化学物質の汚染スクリーニングにおける長期・繰り返しモニタリングの重要性を改めて示すことができた。

6 章では、得られた新たな知見を総括し、当該分野における今後の研究課題を展望した。

本研究では、有害性懸念がある未規制化学物質の環境モニタリングに焦点をあて、多種の対象物質の一斉分析における精度を詳しく評価して区分し、いずれかの分析精度項目に課題を有する物質を総体的に知ることのできる分析信頼性指標を提案できた。また、全国 47 都道府県での一斉分析モニタリング調査を実施して、一斉分析手法および信頼性指標と評価方法の有用性を示すとともに、分析信頼性の明確な現状での汚染スクリーニングデータを得ることができた。

4 0 0 0 字以内 (Within 4000 words in Japanese, or 2000 words in English)