

学位論文及び審査結果の要旨

横浜国立大学

氏名 三保紗織
学位の種類 博士(工学)
学位記番号 環情博甲第1916号
学位授与年月日 平成29年3月24日
学位授与の根拠 学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び
横浜国立大学学位規則第5条第1項
学府・専攻名 環境情報学府 環境リスクマネジメント専攻
学位論文題目 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
論文審査委員 主査 横浜国立大学 准教授 亀屋隆志
横浜国立大学 教授 大矢 勝
横浜国立大学 准教授 小林 剛
横浜国立大学 教授 益永茂樹
横浜国立大学 教授 中井里史

論文及び審査結果の要旨

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。

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。さらに全国47都道府県に亘る主要河川での広範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。

本論文は、以下に示す全6章から構成されている。

第1章『緒論』では、本研究の背景として、化学物質管理に関する法規制やリスク評価の重要性と注視されている点、環境モニタリングに関する既存研究調査の対象物質およびその選定根拠、使用された分析機器や分析手法など、関連する社会動向や既存の研究調査のトレンドと課題を整理した。特に、未規制化学物質に関する国内外での環境モニタリングについて、化学分析技術が進歩するなか、多岐に亘る物質についての分析適用範囲や分析精度が不統一な状況にあるため、汚染検出の有無の判断や検出された定量値の相互比較が困難な状況あり、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。

第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それらについて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、GC/MS 一斉分析が可能な 318 物質について、機器性能が評価・管理された分析測定装置を用いて、商用の一斉分析 DB に登録された内標準物質による間接定量の検量線の有用性を確認し再登録することにより、対象物質についての毎回の検量線作成を必要としない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(1)定量値のぶれや、(2)検出有無の判断に大きく関わる定量下限値 (LOQ) のレベル、(3)環境試料における共存物質存在下での定量値の変化、(4)固相抽出 (SPE) 回収率、(5)保持時間 (RT) ずれ、(6)標準溶液での類似度と環境試料での類似度の変化、および、(7)標準溶液での S/N と環境試料での 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 つの総合的指標が提案された。

第 3 章『GC/MS 一斉分析を補完する LC/MS/MS 一斉分析法の開発と評価』では、GC/MS 一斉分析法においてイオン化により分解したり昇温カラム分離ができないなど分析原理が合致せずに GC/MS 分析が不適とされた 169 物質に対し、LC/MS/MS を用いた同時分析法の適用を試み、検出イオンの選択や分析メソッドを検討して、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。その結果、ESI イオン化が可能な 115 物質うち ODS カラムで分離可能な 87 物質 (同定分析のみ 29 物質を含む) について、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。さらに、第 2 章と同様の分析信頼性の項目について物質ごとに分析精度を評価し、GC/MS と LC/MS/MS の一斉分析測定データについて同一の分析信頼性の下で検出/非検出の判断や検出濃度の解析を可能とすることができた。

第 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。

第 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。

第 6 章『総括』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。

以上、本論文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。これらの成果は、今後のモニタリングデータの蓄積が不可欠となる化学物質の環境リスクの評価と管理に重要な知見を与えるものである。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な内容を有すると審査委員全員が一致して認めた。

注 論文及び審査結果の要旨欄に不足が生じる場合には、同欄の様式に準じ裏面又は別紙によること。