

東京湾流域におけるシロキサン類の存在実態及び 多媒体挙動に関する研究

Occurrence and multimedia behavior of methylsiloxanes in Tokyo Bay catchment basin

堀井 勇一^{1*}・櫻井 健郎²・今泉 圭隆²・黒田 啓介³・大塚 宜寿¹・西野 貴裕⁴
Yuichi HORII^{1*}, Takeo SAKURAI², Yoshitaka IMAIZUMI², Keisuke KURODA²,
Nobutoshi OHTSUKA¹ and Takahiro NISHINO⁴

¹ 埼玉県環境科学国際センター 化学物質・環境放射能担当

² 国立研究開発法人 国立環境研究所 環境リスク・健康領域

³ 富山県立大学 工学部 環境・社会基盤工学科

⁴ 公益財団法人 東京都環境公社 東京都環境科学研究所 環境リスク研究科

¹ Chemical Substances and Environmental Radioactivity Group, Center for Environmental Science in Saitama

² Health and Environmental Risk Division, National Institute for Environmental Studies

³ Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University

⁴ Environmental Risk Research Section, Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection

摘 要

シロキサン類の一部は、難分解性、生物蓄積性、及び生態毒性を有すると懸念されるが、国内におけるシロキサン類の環境濃度分布、環境排出量、及び環境挙動に関する情報は極めて少ない。本稿では、当該化学物質の高負荷量地域である東京湾流域を対象に実施してきた、実測、排出源・排出量推定、及び多媒体モデルの多角的なアプローチによる研究を紹介する。実測調査では、水質、底質、大気等の多媒体についてシロキサン類の分析法を検討した。水質分析法については、その国際規格化を実現した。東京湾流域の河川水、河川底質、および大気中濃度の測定から、国内における汚染状況を初めて明らかにした。また、下水処理場の詳細モニタリングでは、下水処理場におけるシロキサン類のマスバランス、除去効率、公共用水域への排出量推定等の排出源データを整備した。シロキサン類の排出源解析では、大気濃度データに非負値行列因子分解を適用し、排出源の種類及びその寄与率を推定した。モデル解析では、地理的分解能を有する多媒体環境動態モデルにより、各媒体中のシロキサン類濃度を予測した。さらに、排出を含めたモデル予測結果の確からしさを確認するために、実測値との比較を行った。

キーワード：環境計測、多媒体挙動、東京湾流域、メチルシロキサン、モデル予測

Key words : environmental measurement, multi-media behavior,

Tokyo Bay catchment basin, methylsiloxane, model prediction

1. はじめに

シロキサン類(いわゆるシリコーン)は、耐熱・耐寒性、電気絶縁性、化学的安定性、撥水性等の優れた性質を併せ持つことから、ゴム、樹脂、オイル等の材料として多くの産業分野で使用されている。シロキサン類のうち、揮発性環状シロキサン(cyclic volatile methylsiloxanes: cVMS)の一部(特に4~6量体、それぞれ Octamethylcyclotetrasiloxane: D4, Decamethylcyclohexasiloxane: D5, Dodecamethylcyclohexasiloxane: D6 とする)はシリコーン工業の主軸を担う高生産量化学物質であるが、一部について難分解性、生物蓄積性、生態毒性が指摘されてお

り、いわゆる PBT(Persistent, Bioaccumulative, and Toxic)物質として環境や生態系への悪影響が懸念されている(Brooke *et al.*, 2009a; 2009b; 2009c; ECHA, 2019)。毒性については、ニジマスや無脊椎動物(底生生物)に対する D4 の慢性毒性が指摘されている(Sousa *et al.*, 1995; Rücker and Kümmerer, 2015)。cVMS は高い揮発性(D4-D6 の蒸気圧: 4.6-132 Pa, 25°C, Flaningam, 1986)及び有機相との高い親和性(オクタノール-水分係数(log K_{ow}): 6.98-8.87, 25°C, Xu and Kropscott, 2012)という他の PBT 物質にはない物理化学特性を示し、環境中で特徴的な多媒体挙動を示すと考えられる。例えば、水域へ放出された cVMS は、一部が大気へ揮散する一方で、底質へも

受付: 2022年8月28日, 受理: 2022年11月25日

* 〒347-0115 埼玉県加須市上種足 914, E-mail: horii.yuichi@pref.saitama.lg.jp

蓄積しやすく、大気中 cVMS の水域や土壌への移行は限定的である。cVMS のうち最も生産量の多い D4 は、そのほとんどがシリコンポリマーの中間原料として消費される一方で、D5、D6 はパーソナルケア製品等の日用品への直接使用が主である (Hori and Kannan, 2008; 2019)。そのため、cVMS の排出源としては、当該化学物質の取扱い事業場のみならず、cVMS を直接または不純物として含む製品の使用が挙げられる。cVMS を含む日用品の使用においては、大気系または水系(下水)へ移行する多媒体挙動を示すことから、両者への排出に着目した各媒体におけるシロキサン類の濃度分布、さらには蓄積量の把握が課題であった。

東京湾は半閉鎖系河口であり、また、東京都を含む大都市に囲まれているため、世界的にも工業化、都市化、人口増加が進んでいる地域の 1 つである。我が国のシリコン工業は、年生産量約 15 万トン(世界第 3 位)を誇り (GSC, 2016)、国を代表する産業の 1 つである。モノマー及びポリマーシリコンを含む国内シリコン工場の約 80% は東京湾流域に立地する(重化学工業通信社, 2020)。研究を開始した 2012 年当初は、国内における環境中シロキサン類に関する研究報告は極めて限定的で、特に高負荷量地域と予想される東京湾流域における排出を含む環境汚染実態の解明が課題であった。

本稿では、これら諸課題の解決のために我々が実施してきた、シロキサン類の実測、排出源・排出量推定、および多媒体モデル等の多角的なアプローチによる研究を紹介する。主に cVMS の D4、D5、D6 について述べるが、それ以外の類縁物質について説明する際は、対象化合物を明記した。

2. 化学物質管理に関する国内外の動向

まず、国内外における cVMS(D4、D5、D6)の化学物質管理の動向について紹介する。シロキサンは、米国で 1950 年代からパーソナルケア製品として、1970 年代から化粧品のキャリアーとして使用されるようになった (Abrutyn and Bahr, 1993)。日本では、1980 年代より化粧品用途に積極的に使用されるようになった (山谷, 2016)。cVMS の詳細リスク評価は、2000 年代中頃に、カナダ、EU、日本で実施された。カナダでは、2008 年にカナダ環境保護法に沿うリスク評価の結果が報告され (Environment Canada, 2008)、これを受けて 2012 年に D4 取扱事業場を対象に、排水目標値(濃度ベース: 17.3 µg/L、総量ベース: 年 3 kg)が設定された (Environment Canada, 2012)。EU では、2009 年に REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) 規則に沿う詳細リスク評価が報告され (Brooke *et al.*, 2009a; 2009b; 2009c)、2015 年に「0.1%を超えて D4/D5 を含む洗い流すタイプの日用品の上市禁止」の

提案、2020 年に本提案の施行開始に至った (European Commission, 2018)。また、EU では、対象を D4、D5、D6 の 3 物質に拡大し、さらに洗い流すタイプ (wash-off) に加え、塗布するタイプ (leave-on) の日用品の上市禁止も検討されている (ECHA, 2019)。米国では、2012 年に D4 が有害物質規制法の優先物質へ選定された (US EPA, 2014)。オーストラリアでは、既存化学物質多段階評価・優先順位付けプログラムで 3 物質を含むシロキサン類が評価された (Australian Government, 2020)。

日本では、3 物質のリスク評価を受けて、2018 年に D4、D6 の 2 物質が「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」の監視化学物質へ登録された (厚生労働省・経済産業省・環境省, 2018)。一方で、パーソナルケア製品への使用割合の最も多い D5 は、一般化学物質に該当と評価された。2022 年 8 月現在で国内外の化学物質管理において、法令により cVMS の使用を制限しているのは EU のみである。現在、環境省の化学物質環境実態調査では、cVMS について、国内環境の濃度レベルの把握が進められている (環境省, 2021)。2021 年 10 月の「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」改正では、D4 が第一種指定化学物質に登録された (経済産業省, 2021)。

3. 実測によるアプローチ(分析法)

3.1 水質 (Hori *et al.*, 2017; 堀井ほか, 2018)

環状及び直鎖状の揮発性シロキサン (3~6 量体、以下、volatile methylsiloxanes: VMS とする) を対象に分析法を検討した。シリコンは実験室内の機材や分析機器など広範に使用されることから、分析に使用する器具、試薬、ガスクロマトグラフ質量分析計 (Gas chromatograph/mass spectrometer: GC/MS) の部品について適切な選定が必要である。VMS は揮発性が高いため、通常の吸引・加圧通水による固相抽出法では、試料処理中に対象物質を損失してしまう恐れがあるが、同時に、有機相との親和性が高いため、懸濁態からの抽出率向上も課題であった。また、試料保管中の損失を防ぐため、試料採取後は速やかに測定することが望ましい。本研究では、水試料中に存在する対象物質をガスパーズにより追い出し固相吸着剤に捕集する方法、いわゆるパーズ・トラップ (Purge and Trap: PT) 抽出法を検討した。ここでは、オンラインの PT-GC/MS ではなく、溶媒脱離した検体を GC/MS で測定する方法とし、抽出を超音波及び加温によりアシストした。抽出手順は、まず水試料 (600 mL) を 1 L のガス洗浄ビンに静かに移し、サロゲート物質(分析における損失等を補正するための化合物)を水中で添加した。ガス洗浄ビンに捕集用の固相カートリッジ (Sep-Pak Plus PS-2, Waters 社、以下 PS-2 とする) を取り付け (図 1)、吸

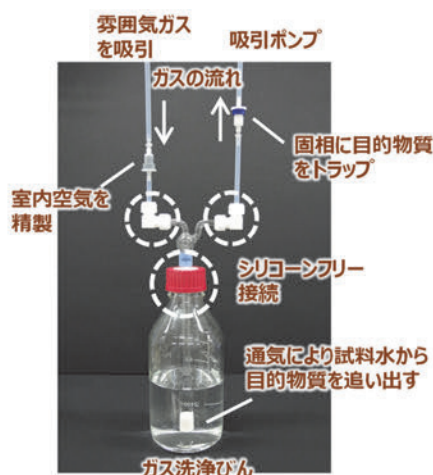


図1 パージ・トラップ抽出器具の写真。抽出時は超音波槽に浸し、さらに加温により抽出をアシストする。試料パージには吸引ポンプを用いた。

引ポンプで試料をパージ(1 L/分で120分)した。次いで、PS-2を窒素ガスの通気で乾燥した後、対象物質を少量の有機溶媒(ヘキサンまたはジクロロメタン)で溶出しGC/MS分析に供試した。GC/MS条件の最適化については、堀井ら(2018)を参照されたい。この分析法の検出下限値はsub~数ng/Lであった。

ここで開発した分析法は、ISO 20596-1:2018として国際規格化された(ISO, 2018)。これは、日本主導でISO/TC147(水質の技術委員会)へ新規提案し、国内外の作業部会や多段階の国際投票における意思決定プロセスを経て達成したものである。また、本法は、環境省の化学物質環境実態調査へも適用されている(環境省, 2019)。

3.2 底質(Horii *et al.*, 2019; 2022a; 2022b)

底質試料のクリーンアップ法として、水試料の前処理で用いたPT法を応用することを試みた(Horii *et al.*, 2019)。分析手順は、まず数グラムの底質(湿重)を遠沈管に秤量し、サロゲート物質を添加、有機溶媒(2 mLのアセトニトリル及び2 mLのヘキサン)を用いて30分間振とう抽出した。次いで10分間超音波抽出した後に、遠心分離により得られた上澄み(ヘキサン)をガラス試験管に移した(この工程を3回繰り返す)。ヘキサンに加えて、アセトニトリルを抽出溶媒に用いることで、ヘキサン相に移行する夾雑物を低減した。また、振とう抽出では、雰囲気ガスへの接触時間を低減する目的で、繰り返し無しの1回のみ抽出も検討しており、4 mLのアセトニトリル及び4 mLのヘキサンを用いた240分間振とうにより、上記条件と遜色ない抽出効率が得られている(Horii *et al.*, 2022a; 2022b)。

PTクリーンアップは、予め300 mLの超純水を入れた1 Lガス洗浄ビンに粗抽出液を添加し、水試料と同様にPT抽出することで行う。PTクリーンアップ条件は、河川底質の抽出液を用いて、パージ流量(1 mL/分で60分)、超音波アシストの浴槽温度

(60°C)、塩析等を最適化した。このクリーンアップ法では、その原理から揮発成分のみ回収され、難揮発性物質はほぼ完全に除去される。これにより、試料導入に起因するGC導入部の汚れや装置感度変動等が低減され、機器分析における安定性の向上やメンテナンス頻度の低減につながるものと期待される。

難揮発性を含む広範のシロキサン類の測定には、グラファイトカーボンカラムを用いるクリーンアップ(色素成分等の除去)が有効であった。InertSep GC(150 mg, GLサイエンス)にヘキサン粗抽出液を通液した後に、少量のヘキサン(1 mL)でリンスするのみで、低分子から分子量数万の高分子PDMS(polydimethylsiloxanes)を回収することができる(Horii *et al.*, 2022b)。

3.3 大気(Horii *et al.*, 2021; 堀井ら 2018)

一般に大気中シロキサンの測定では、固相カートリッジ(styrene divinylbenzene copolymer, SDB)による大気捕集法が用いられる(Kierkegaard and McLachlan, 2013)。既報では、ISOLUTE ENV+カートリッジ(Biotarge社、以後ENV+とする)を用いた場合、大気捕集中や試料保管中に、固相上でcVMSが徐々に分解してしまうこと、さらに分解物から低分子のcVMSが再合成されてしまうことが指摘されていた。Warner *et al.* (2020)は、この原因としてSDBベースの固相に含まれる修飾基(フェノール基)が固相上のシロキサンと反応して酸化分解が促進されることを報告した。そこで我々は、大気サンプリングに適した固相カートリッジとして、SDBに水酸基を含まないPS-2(水試料のPT抽出に同じ)の使用を検討した。ENV+とPS-2を用いた安定性・保存性試験を実施したところ、PS-2を用いる場合に、サンプリング中及びその後の試料保管において、D5の安定性に飛躍的な向上がみられた。安定性試験の詳細はHorii *et al.* (2021)を参照されたい。

大気分析の手順は以下による。大気試料の採取は、PS-2をダイヤフラムポンプ(柴田科学社製ミニポンプ)等に取り付け、定流量(例えば1週間サンプリングの場合0.2 L/min)で吸引する。試料採取後は、速やかに抽出作業を行うことが望ましいが、冷凍保管することで試料を1か月間保存できる。PS-2からの抽出の手順は、水試料等に準ずる。

4. 実測によるアプローチ(環境調査)

4.1 水質(Horii *et al.*, 2017; 2019; 2022a)

図2(a)に東京湾流域における水中シロキサンの濃度(D4, D5, D6の合計)を示す。そのcVMS濃度は、D4: <0.4-160 ng/L, D5: <1-1510 ng/L, D6: <0.2-209 ng/Lの範囲であった。同一河川では河口域よりもその中流で高い傾向で、その原因として、下水放流口等の排出源からの距離、河口域での海水

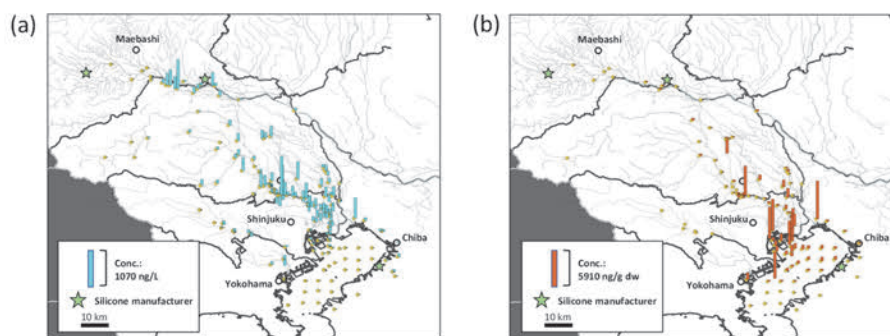


図2 東京湾流域における(a)水質, (b)底質中のcVMS濃度(D4, D5, D6の合計). Horii *et al.*, 2017; 2022a; 2022bのデータから著者らが作図.

表1 東京湾へ流入するシロキサン量の推定 (Horii *et al.*, 2022aのデータから作成).

河川等	水量 (m ³ /s)	cVMS 流入量(kg/y)		
		D4	D5	D6
鶴見川	12.6	4.2	69	4.6
多摩川	25.5	5.1	90	5.3
隅田川	64.2	25	380	20
荒川	96.8	41	450	32
中川	65.6	18	210	21
江戸川	63.5	3.3	32	3.5
花見川	3.3	0.31	4.4	0.41
養老川	4.3	0.25	4.0	0.3
下水処理場 a	58.6	36	800	47
合計	394	130	2000	130

a 東京湾岸に位置する施設

による希釈, 水面から大気への放出が挙げられる。荒川及び隅田川水系中流の都市域で比較的高い濃度が観測される一方で, 多摩川や荒川の上流部では低濃度の傾向であった。これらの分布から河川水中のVMS濃度は, 下水や生活雑排水の流入の影響を強く受けているものと示唆された。

Horii *et al.* (2022a)では分析法の高感度化を行い, 国際的にもデータの限られる海域のcVMS濃度を報告した。東京湾20地点におけるD4, D5, D6の平均濃度は, それぞれ1.1, 3.6, 及び0.6 ng/Lであり, 河川水と同様にD5が高い割合を占めた。湾内のcVMS濃度分布は, 総じて湾奥西部で高く, 湾口部に向かって減衰した(図2)。この分布から, 隅田川, 荒川, 中川等の湾奥部に河口をもつ河川からの流入による影響が大きいものと示唆された。

さらに, Horii *et al.* (2022a)では, 主要流入河川の実測から, 東京湾へのシロキサン流入量を推定した(表1)。これら調査地点における流量を, 国土交通省及び都県の流量観測データ, 下水流量, 取水量を用いて推定した。その結果, 河川を介した総流入量(D4, D5, D6の合計)は年1,400 kgで, 荒川(520 kg), 隅田川(430 kg), 中川(250 kg)の順で高く, 東京湾岸に立地する下水処理施設からの直接流入を含めると年2,300 kgと見積もられた。この推定結果は, 前述の東京湾の濃度傾向と合致するものであった。

4.2 下水処理施設からの排出実態 (Horii *et al.*, 2017; 2019)

VMSの排出実態を把握するため, 下水処理施設の調査を実施した。Horii *et al.* (2017)では, 流域に立地する公共下水処理施設(18施設, 以後, 公共下水とする)と農業集落排水処理施設(7施設, 接続人口1000人未満の小規模施設, 以後, 農集とする)の放流水を測定し, VMSの排出実態を明らかにした。放流水中ΣVMS濃度(環状3~6量体及び直鎖状3~5量体濃度の合計)は, 公共下水について190~1,400 ng/L(平均610 ng/L), 農集で99~2,600 ng/L(平均720 ng/L)であった。いずれの施設においてもD5の濃度割合が8割と高く, 直鎖状シロキサンは検出下限付近であった。放流水中VMS濃度と下水処理量から算出したVMS排出量は, 公共下水で0.48~270 kg/y, 農集で0.0077~0.33 kg/yの範囲であった。

Horii *et al.* (2019)では, 下水処理試料の分析結果と水処理量等のデータから, 下水処理施設におけるVMSマスバランスを推算した。図3に標準活性汚泥法の下水処理施設(処理人口32万人)におけるD5の例を示した。D5流入量を100%として算出した各媒体へのD5移行率(%)は, 曝気ガス14%, 活性汚泥(脱水ケーキ)78%, 放流水6.1% (除去率94%)であった。また, 曝気ガスの脱臭設備を介した大気への排出は全体の0.04%と極めて低かった。下水処理においてVMSの約8割は活性汚泥への吸着により除去される。付帯する汚泥焼却施設の排出ガス及び飛灰の分析から, 汚泥に含まれるD5のほぼ全てが熱分解されることから, 施設から汚泥を介した大気への排出はほぼ皆無であることが判明した。

4.3 底質 (Horii *et al.*, 2022a; Horii *et al.*, 2022b)

東京湾流域の底質中cVMS(D4, D5, D6の合計)の分布を図2(b)に示す。D4, D5, D6の濃度は, それぞれ<0.1~142 ng/g-dry, 0.7~5,330 ng/g-dry, <0.4~445 ng/g-dryの範囲で, いずれも90%以上の検出率であった。これらの濃度は, 河川の上中流部で低く, 荒川, 隅田川, 江戸川の下流で高い傾向であった。これら河川の流入する湾奥部は, 人為汚染物質の影響を強く受けている地域であり, cVMSでも同

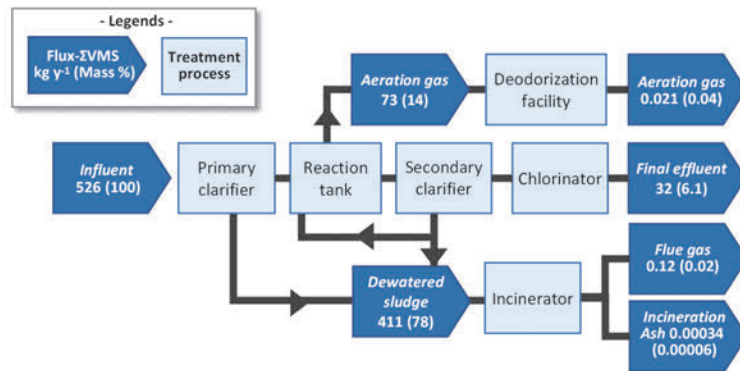


図3 下水処理施設におけるD5のフラックス(kg/y)及びマスバランス(%).
Horii *et al.*, 2019のデータから著者らが作図.

様のプロファイルが得られた。東京湾では、湾奥でD5及びD6が比較的高く分布し、湾口部に向かって減衰した。D4では、内湾の西部にホットスポットが観測された。シリコン工場の下流に位置する河川底質のcVMS濃度は、低値または平均的であった。しかしながら、特定の化合物濃度比(D4/D5)が高くなる(つまり、D4の割合が高い)特徴がみられ、この濃度比が排出源の指標として利用できる可能性が示唆された。

底質では、河川水中の濃度分布と異なり、下水放流口の下流での急激な濃度上昇はみられず、河口域で高濃度となる傾向があった。一般に、cVMSは疎水性であり底質中で難分解性のため、底質に蓄積される。淡水域、河口域、海水域における疎水性化合物の水相と固相の分配を決定する因子の1つは塩分であり、塩濃度の上昇は化学物質が懸濁態として存在する割合を高くする(Kobayashi *et al.*, 2010; Panagopoulos *et al.*, 2016)。河口域における河川流速の停滞も、河床への粒子蓄積を促進する。これらの要因により、河口域の底質から高濃度のシロキサン類が検出されると示唆された。その濃度の一部は、D4について提案されているカナダ環境品質ガイドライン案(Environment and Climate Change Canada, 2021)を超えるものであり、継続的なモニタリングの必要性が指摘された。

4.4 総量分析によるシロキサン汚染の全容把握

シリコン工業では、cVMSを基軸に、低分子から高分子、または修飾シロキサン等の多様なシロキサン類が生産される。環境研究において、GC/MS分析でそのターゲット数を増やすことは、全体の理解を深める1つのアプローチであるが、そのためには標準試料の準備や化学構造情報の入手が妨げとなる。そこで我々が注目したのは、ケイ素(Si)元素の検出に用いられてきた誘導結合プラズマ発光分光法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)の技術である(Watanabe *et al.*, 1988)。この検出法は、必ずしもシロキサンの分子構造等の情報を必要とせず、未知のシロキサン類を含む試料中Si(溶出可能な成分, EOSi: Extractable

Organosilicon)の総量を知ることができる。我々は、試料抽出液をGC/MSとICP-AESの両方で測定することで、環境中に残留するシロキサン類の総量、さらには、全体に占めるGC/MS同定成分や未同定成分のSiベース質量プロファイルの解明を試みた(Horii *et al.*, 2022b)。東京湾流域底質(EOSi)のSiベース質量プロファイルでは、GC/MSで定量された環状、直鎖状、修飾シロキサン類は、それぞれ5.4%、7.8%、0.2%と僅かであり、未同定成分が8割以上を占めることが明らかとなった。つまり、これまでGC/MSで評価してきた環境中シロキサン類は、全体の2割に満たないことが判明した。シロキサン類は自然界には存在せず人為的にのみ生産される化学物質である。したがって、環境試料から得られるEOSiに対するSi質量バランスは、その地域の人間活動を密接に反映している可能性があり、シロキサン汚染の全体像や未同定シロキサンの重要性について情報を与えるツールとして、今後の応用が期待される。

4.5 大気(Horii *et al.*, 2021)

ここでは、埼玉県の大気調査から得られたシロキサン類の濃度分布、地域特性、及び季節変動等(Horii *et al.*, 2021)について紹介する。2016年から2017年に埼玉県大気常時監視測定局の9地点で大気中シロキサン類濃度の季節ごとの観測(合計6回)を実施した。そのシロキサン類濃度は、環状体(3~9量体)で33.2~699 ng/m³、直鎖状体(3~15量体)で不検出~31.8 ng/m³であった。化合物別の濃度は、概してD5>D4>D3>D6の順であり、直鎖状体の占める割合は全体の4%未満と低かった。特に高い割合を占めるD4及びD5の濃度には、地域及び季節により特徴がみられた(図4)。具体的には、人口密度の高い埼玉県南部ではD5の濃度及び全体に占める濃度組成が高く(St.1ではD5が70%を占める)、埼玉県北部では共に低い傾向(St.8では36%)であった。この傾向は、主にD5がパーソナルケア製品に使用されることが一因と示唆された。一方で、D4については、埼玉県北部で高い傾向にあり、パーソナルケア製品以外の排出源の存在が疑われた。

2016年6月から2017年10月の期間に、埼玉県環境科学国際センター(図4のSt.6)で連続モニタリング(連続する1週間サンプリング)を実施した。そのシロキサン類濃度(環状の3~6量体の合計)は99-952 ng/m³(平均359 ng/m³)であった。cVMS濃度は、北西風の卓越する秋季から冬季にかけて上昇する傾向が観測された(図5)。特にD4の濃度は14.6-452 ng/m³と変化が大きく、濃度上昇に伴いD4/D5濃度比も高くなる傾向であった。パーソナルケア製品にはD5が直接使用されるのに対し、D4は不純物として存在することが多く、両者には1~3桁の濃度差がある(Horii and Kannan, 2008; 2019)。秋季から冬季にかけては、大気中のD4/D5濃度比が1を超えており、D4濃度割合が高い時点でパーソナルケア製品由来の濃度組成とは大きく異なる。これら濃度組成の変化と気象状況から、秋季から冬季の濃度上昇は、北西方向からの移流による影響と示唆された。これらの排出源解析は次で述べる。

4.6 排出源推定(Horii *et al.*, 2021)

非負値行列因子分解法(Non-negative Matrix Factorization: NMF)は非負値の行列(V)を他の2つの非負値の行列(W, H)の積で近似する方法で(Lee

and Seung, 1999)、環境中の化学物質濃度(V, 実測値)から、任意の因子数について排出源の化学物質濃度組成(W)及びその寄与率(H)の推定が可能である。Horii *et al.* (2021)では、4.5で述べた大気環境データにNMFを適用することで、シロキサン類の排出源の種類及び発生源別の寄与率を推定した。NMFの目的関数にはKullback-Leibler情報量を用いた。その結果、大気環境濃度が2つの因子で説明可能であることを見出した。さらに、各因子がもつ化合物パターンから、それぞれの因子が生活系(因子1)及び産業系排出(因子2)を示すと推測し(図5)、これは人口分布や点源との位置関係等の地理的特徴と合致するものであった。この解析から、埼玉県北部で秋季から冬季に観測された大気中シロキサン類(特にD4)の濃度上昇は、大部分が産業系排出に起因するものと推定された。

今後は、これら解析結果の確からしさを確認するため、大気観測網の拡大による追加データの収集や、NMF解析結果と5.2で述べるモデル予測との比較・照合に取り組んでいきたい。

5. 多媒体モデルによるアプローチ

シロキサン類の排出推定、流域レベルでの濃度の地理的分布また環境媒体間の配分及びフラックスについては、世界的にも検討例が少ない。本研究では東京湾流域においてD5とD6の排出推定及び多媒体環境動態を地理分布を含めて検討した(Sakurai *et al.*, 2019)。

5.1 排出推定

D5とD6の環境への排出は、大部分がパーソナルケア製品(香水、ヘアケア製品、消臭剤、ローションなど)に由来する(Wang *et al.*, 2013)ことから、これら化合物は人口の地理的分布に従って使用されると

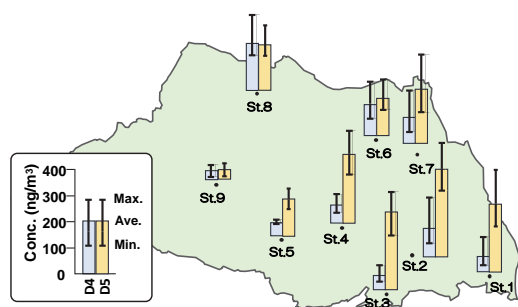


図4 埼玉県における大気中cVMSの濃度(ng/m³)。棒グラフは季節毎調査(6回)の平均値、エラーバーは最大、最小値を示す。Horii *et al.*, 2021のデータから著者が作図。

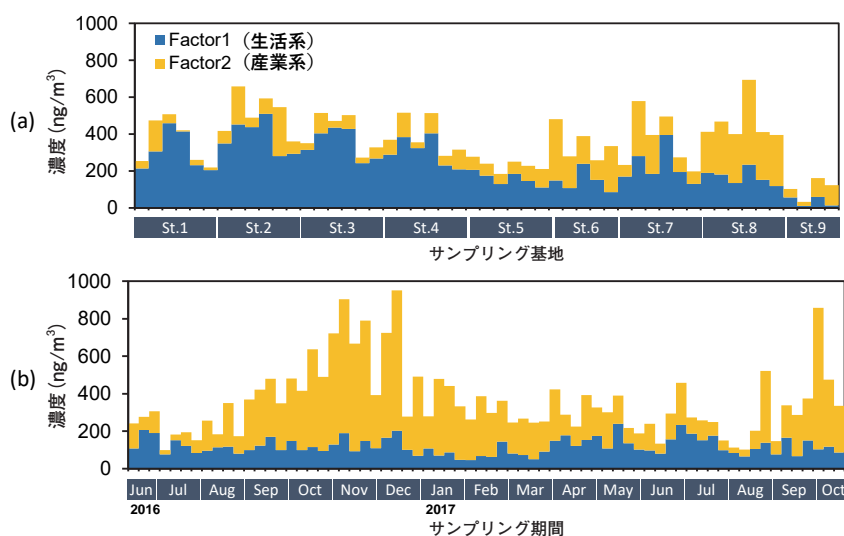


図5 大気中cVMS(D3, D4, D5, D6の合計)の濃度。

Factor1及びFactor2はNMFで因子分解した濃度を示す。(a)季節毎の調査結果、(b)St.6地点における連続サンプリングの結果。Horii *et al.*, 2021のデータから著者が作図。

仮定した。D5 と D6 の国内使用量に関する統計は存在しないため、EU における 2004 年のパーソナルケア製品への使用量 (D5: 17,300 t/y, D6: 1,989 t/y; Brooke *et al.*, 2009a; Brooke *et al.*, 2009b) などを参考に、日本における 1 人 1 日当たり使用量を D5 が 100 mg, D6 が 10 mg と設定した。パーソナルケア製品の使用時には、この 9 割が大気へ、1 割が排水へ移行すると設定した (Brooke *et al.*, 2009a; Brooke *et al.*, 2009b)。汚水処理は対象地域内人口の 93% について行われ、処理により排水中の D5 は 48% (D6 は 48.5%) が大気へ、48% (48.5%) が汚泥等へ移動し、残り 4% (3%) が公共用水域に排出されるとした (堀井・蓑毛, 2015)。汚水処理されない排水中の D5 及び D6 は 100% が公共用水域へ流入するとした。汚泥等から環境への排出は無視できるとした。この結果、東京湾流域における環境排出量は D5 が 1,300 t/y, D6 が 130 t/y と予測され、その 99% が大気への排出であった。以上により人口分布と排水処理を反映させ、排出の地理的分布を推定した。この排出推定に基づき環境動態モデルの計算を行った。

5.2 G-CIEMS モデル予測及び実測値との比較

多媒体環境動態モデル G-CIEMS (Grid-Catchment Integrated Environmental Modeling System) は、環境中に放出された化学物質の挙動を高い空間解像度で予測するモデルである (Suzuki *et al.*, 2004)。東京湾流域及びその上空大気を計算対象地域とし、大気境界条件設定のために全国を対象とした事前計算を実施した。その後、本計算にて定常状態での濃度・フラックスを算出した。対象媒体は、大気、土壌、河川 (湖沼含む)、河川の底質とした。対象地域における計算単位とその数は、陸域の大気は標準地域メッシュ (約 1 km 四方) 23,613 個、河川及びその底質は 2319 河道 (20 湖沼含む) であり、計算単位ごとに算出される濃度で地理的分布が把握できる (図 6)。

各媒体での予測濃度の中央値と 5-95 パーセントイル値 (括弧内) は、D 5 において大気: 130 (0.67-1,400) ng/m³, 河川: 10 (0.0076-140) ng/L, 底質: 710 (0.57-9,800) ng/g-dry, 土壌: 3.5 (0.060-53) pg/g-dry, D6 において大気: 12 (0.066-140) ng/m³, 河川: 0.46 (0.00043-6.9) ng/L, 底質: 71 (0.066-1,100) ng/g-dry, 土壌: 5.2 (0.090-79) pg/g-dry だった。各媒体中の物質存在割合は、D5 では大気 62%, 底質 38%, D6 では大気 58%, 底質 38% で、大部分が大気や底質に存在していると推定された。また、東京湾への流入量は D5 が 1,500 kg/y, D6 が 110 kg/y であり、うち 1,300 kg/y と 99 kg/y は沿岸の下水処理場からの直接流入と予測された。これらの値は実測に基づく推定 (表 1) と概ね近かった。

モデルによる予測値を流域内での河川水中実測値 (Horii *et al.*, 2017) と比較した (図 7)。予測値は実測値の大小傾向をおおむね捉えていたが、全体として過小予測であった。また、D5 の方が D6 よりも両者

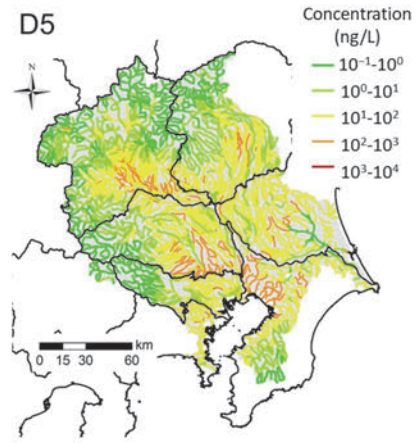


図 6 河川・湖沼中 D5 の予測濃度の空間分布 (Sakurai *et al.*, 2019)。

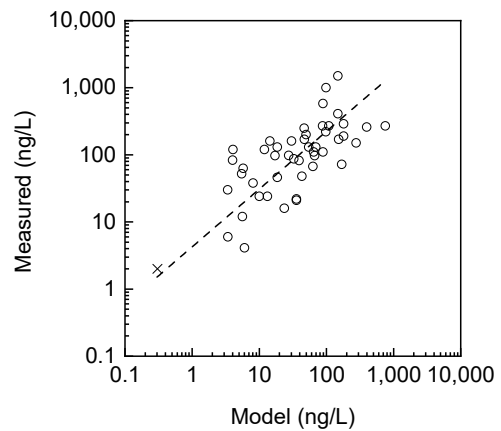


図 7 D5 のモデル予測値と実測値 (Horii *et al.*, 2017) の比較 (Sakurai *et al.*, 2019)。

実測値が検出下限未満の場合は検出下限値として×によりプロットした。予測値と実測値との対数値同士の相関係数は 0.66 (D6 では 0.54)、実測値/予測値の比の中央値は 2.6 (D6 では 6.7) であった。また両者の関係を示す major axis (対数値同士) (破線の傾きとその 95% 信頼区間は 0.86 (0.58-1.1) (D6 では 0.55 [0.36-0.81]) であり、線形関係を示す傾き=1 は D5 では 95% 信頼区間に含まれていた。

の合致が良好であり、この理由は明らかではないが、発生源の地理的分布が両化合物で若干異なる可能性がある。なお、予測値と実測値との比較においては実測値における不検出値の取り扱いが重要であり、不適切な手法を用いると意図しないバイアスの発生などが起こり得るため注意が必要である (Helsel, 2011)。ここでは多重代入法を適用した。

5.3 今後の課題、展開

今後は、中間体としての工業使用が多いと考えられ D5 や D6 と異なる発生源の地理的分布が想定される D4 の排出及び多媒体挙動の推定、データの蓄積が進んだ多媒体での実測値との比較、これらを踏まえた排出推定の妥当性の検討、将来予測等に取り組んでいきたい。

6. おわりに

本稿では、東京湾流域を対象に我々が実施してきた、シロキサンの実測、排出源・排出量推定、及び

多媒体モデルの多角的なアプローチについて紹介した。研究を開始した当初は、国内における環境中シロキサンの研究報告は極めて限られる状況であったが、ここで紹介した研究等の遂行により、大気、水質、底質の多媒体について、シロキサン類の存在実態及び環境挙動が明らかになりつつある。また、シロキサン類の排出源、排出先別の排出量や周辺環境への影響評価等に関する情報の一部が整備された。これらの研究成果は、当該化学物質の適正管理に資するのみでなく、モデル予測の高精度化等により他の化学物質のリスク評価・管理にも適用可能と期待される。

謝 辞

本研究の一部は、国立環境研究所第 I 型共同研究(2017~2021 年度)、環境省環境研究総合推進費(5RFb-1202)、JSPS 科研費(16K16189, 19H04243, 22H03766)の支援により実施した。また、試料採取にご協力いただいた埼玉県環境科学国際センター、群馬県衛生環境研究所、横浜市環境科学研究所の関係者に感謝する。ここに記して謝意を表す。

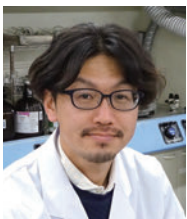
引用文献

- Abrutyn, E. and Bahr, B. (1993) Formulating enhancements for underarm applications. *Cosmetics & Toiletries*, 108, 51-54.
- Australian Government (2020) Cyclic volatile methyl siloxanes: Environment tier II assessment. Department of Health and Aged Care, Australian Government. https://www.industrialchemicals.gov.au/sites/default/files/Cyclic%20volatile%20methyl%20siloxanes_%20Environment%20tier%20II%20assessment.pdf (2022 年 8 月 22 日確認)
- Brooke, D. N., Crookes, M. J., Gray, D. and Robertson, S. (2009a) Environmental risk assessment report: Decamethylcyclopentasiloxane. Environment Agency of England and Wales, Bristol. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290561/scho0309bpqx-e-e.pdf (2022 年 8 月 22 日確認)
- Brooke, D. N., Crookes, M. J., Gray, D. and Robertson, S. (2009b) Environmental risk assessment report: Dodecamethylcyclohexasiloxane. Environment Agency of England and Wales, Bristol. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290562/scho0309bpqy-e-e.pdf (2022 年 8 月 22 日確認)
- Brooke, D. N., Crookes, M. J., Gray, D. and Robertson, S. (2009c) Environmental risk assessment report: Octamethylcyclotetrasiloxane. Environment Agency of England and Wales, Bristol. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290565/scho0309bpqz-e-e.pdf (2022 年 8 月 22 日確認)
- Environment and Climate Change Canada (2021) Canadian Environmental Protection Act, 1999. Federal Environmental Quality Guidelines-siloxane D4 (octamethylcyclotetrasiloxane). Ottawa, Ontario, Canada. <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/evaluating-existing-substances/federal-environmental-quality-guidelines-siloxane-d4.html> (2022 年 8 月 22 日確認)
- Environment Canada (2008) Screening assessment for octamethylcyclotetrasiloxane (D4). Ottawa, Ontario, Canada. https://www.ec.gc.ca/ese-ees/2481B508-1760-4878-9B8A-270EEE8B7DA4/batch2_556-67-2_en.pdf (2022 年 8 月 22 日確認)
- Environment Canada (2012) Notice Requiring the Preparation and Implementation of Pollution Prevention Plans in Respect of Cyclotetrasiloxane, Octamethyl-(Siloxane D4) in Industrial Effluents. <http://www.gazette.gc.ca/rp-pr/p1/2012/2012-06-02/html/sup2-eng.html> (2022 年 8 月 22 日確認)
- European Chemical Agency (2019) REACH Annex XV restriction report. Octamethylcyclotetrasiloxane (D4), decamethylcyclopentasiloxane (D5), and dodecamethylcyclohexasiloxane (D6). Helsinki, Finland. <https://echa.europa.eu/documents/10162/11f77453-8a0d-411b-38c3-7f992a136cca> (2022 年 8 月 22 日確認)
- European Commission (2018) Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and Council concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) with regard to octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5). Brussels.
- Flanigan, O. L. (1986) Vapor pressures of poly (dimethylsiloxane) oligomers. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 31, 266-272. <https://doi.org/10.1021/je00045a002>.
- Global Silicones Council (GSC) (2016) Socioeconomic evaluation of the global silicone industry. Global Silicone Council.
- Helsel, D. R. (2011) Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab® and R, Second Edition. *John Wiley & Sons*, Hoboken, NJ, USA.
- Horii, Y. and Kannan, K. (2008) Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal care and household products. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55, 701-710. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9172-z>.

- Horii, Y. and Kannan, K. (2019) Main uses and environmental emissions of volatile methylsiloxanes. *In: Homem, V. and Ratola (ed), N., The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Horii, Y., Minomo, K., Lam, J. C. W. and Yamashita, N. (2022a). Spatial distribution and accumulation profiles of volatile methylsiloxanes in Tokyo Bay, Japan: mass loadings and historical trends. *Science of the Total Environment*, 806, 150821. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150821>.
- Horii, Y., Minomo, K., Ohtsuka, N., Motegi, M., Nojiri, K. and Kannan, K. (2017) Distribution characteristics of volatile methylsiloxanes in the Tokyo Bay watershed in Japan: Analysis of surface waters using purge and trap methods. *Science of the Total Environment*, 586, 56-65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.014>.
- 堀井勇一・糞毛康太郎(2015)5RFb-1202 低分子ポリジメチルシロキサンの高精度分析法開発と環境汚染実態の解明(平成26年度環境研究総合推進費終了成果報告書). https://www.env.go.jp/policy/kenkyu/suishin/kadai/syuryo_report/h26/pdf/5RFb-1202.pdf(2022年8月22日確認)
- 堀井勇一・糞毛康太郎・大塚宜寿・茂木守・竹峰秀祐・山下信義(2018)大気中揮発性メチルシロキサン類分析法の開発と環境モニタリングへの適用. *分析化学*, 67, 313-322. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.67.313>.
- Horii, Y., Nojiri, K., Minomo, K., Motegi, M. and Kannan, K. (2019) Volatile methylsiloxanes in sewage treatment plants in Saitama, Japan: Mass distribution and emissions. *Chemosphere*, 233, 677-686. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.247>.
- Horii, Y., Ohtsuka, N., Minomo, K., Takemine, S., Motegi, M. and Hara, M. (2021) Distribution characteristics of methylsiloxanes in the atmospheric environment of Saitama, Japan: Diurnal and seasonal variations and emission source apportionment. *Science of the Total Environment*, 754, 142399. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142399>.
- Horii, Y., Ohtsuka, N., Nishino, T., Kuroda, K., Imaizumi, Y. and Sakurai, T. (2022b) Spatial distribution and benthic risk assessment of cyclic, linear, and modified methylsiloxanes in sediments from Tokyo Bay catchment basin, Japan: Si-based mass profiles in extractable organosilicon. *Science of the Total Environment*, 838, 155956. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155956>.
- ISO (2018) Water quality - Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in water - Part 1: Method using purge and trap with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). ISO 20596-1:2018.
- 重化学工業通信社(2020)化学品ハンドブック2020, p. 424, 重化学工業通信社, 東京都.
- 環境省(2019)化学物質分析法開発調査報告書(平成30年度), 環境省, 203-260. <https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2018/adoc2018-1-0203.pdf>(2022年8月22日確認)
- 環境省(2021)令和3年度版化学物質と環境(2020年度(令和2年度))化学物質環境実態調査 調査結果報告書, 環境省, <https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2021/index.html>(2022年8月22日確認)
- 経済産業省(2021)特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律施行令の一部を改正する政令案要綱. 経済産業省, <https://www.meti.go.jp/press/2021/10/20211015007/20211015007-1.pdf>(2022年8月22日確認)
- Kierkegaard, A. and McLachlan, M. S. (2013) Determination of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in air at a regional background site in Sweden. *Atmospheric Environment*, 80, 322-329. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.001>
- Kobayashi, J., Serizawa, S., Sakurai, T., Imaizumi, Y., Suzuki, N. and Horiguchi, T. (2010) Spatial distribution and partitioning of polychlorinated biphenyls in Tokyo Bay, Japan. *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 838-845.
- 厚生労働省・経済産業省・環境省(2018)厚生労働省・経済産業省・環境省告示第8号 監視化学物質として指定した化学物質の名称の公示. <https://www.nite.go.jp/data/000089882.pdf>(2022年8月22日確認)
- Lee, D. D. and Seung, H. S. (1999) Learning the parts of objects by non-negative matrix factorization. *Nature*, 401, 788-791.
- Panagopoulos, D., Kierkegaard, A., Jahnke, A., MacLeod, M. (2016). Evaluating the salting-out effect on the organic carbon/water partition ratios (K_{OC} and K_{DOC}) of linear and cyclic volatile methylsiloxanes: Measurements and polyparameter linear free energy relationships. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61, 3098-3108. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00196>
- Rücker, C. and Kümmerer, K. (2015) Environmental Chemistry of the organosiloxanes. *Chemical Reviews*, 115, 466-524. <https://doi.org/10.1021/cr500319v>
- Sakurai, T., Imaizumi, Y., Kuroda, K., Hayashi, T. I. and Suzuki, N. (2019) Georeferenced multimedia environmental fate of volatile methylsiloxanes modeled in the populous Tokyo Bay catchment basin. *Science of the Total Environment*, 689, 843-853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.462>

- Sousa, J. V., McNamara, P. C., Putt, A. E., Machado, M. W., Surprenant, D. C., Hamelink, J. L., Kent, D. J., Silberhorn, E. M. and Hobson, J. F. (1995) Effects of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) on freshwater and marine organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 1639–1647. <https://doi.org/10.1002/etc.5620141003>
- Suzuki, N., Murasawa, K., Sakurai, T., Nansai, K., Matsushashi, K., Moriguchi, Y., Tanabe, K., Nakasugi, O. and Morita, M. (2004) Geo-referenced multimedia environmental fate model (G-CIEMS): Model formulation and comparison to the generic model and monitoring approaches. *Environmental Science & Technology*, 38, 5682–5693.
- United States Environmental Protection Agency US EPA (2014) Enforceable Consent Agreement for Environmental Testing for Octamethylcyclotetrasiloxane (D4). http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-01/documents/signed_siloxanes_eca_4-2-14.pdf(2022年8月22日確認)

- Wang, D.-G., Norwood, W., Alae, M., Byer, J. D. and Brimble, S. (2013) Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment. *Chemosphere*, 93, 711–725. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126967>
- Warner, N. A., Nikiforov, V., Krogseth, I. S., Bjørnby, S. M., Kierkegaard, A. and Bohlin-Nizzetto, P. (2020) Reducing sampling artifacts in active air sampling methodology for remote monitoring and atmospheric fate assessment of cyclic volatile methylsiloxanes. *Chemosphere*, 126967.
- Watanabe, N., Nagase, H. and Ose, Y. (1988) Distribution of silicones in water, sediments, and fish in Japanese rivers. *Science of the Total Environment*, 73, 1–9. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(88\)90180-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90180-5)
- Xu, S. and Kropscott, B. (2012) Method for simultaneous determination of partition coefficients for cyclic volatile methylsiloxanes and dimethylsilanediol. *Analytical Chemistry*, 84, 1948–1955. <https://doi.org/10.1021/ac202953t>
- 山谷正明(2016)シリコン大全, 日刊工業新聞社, 東京都.



堀井 勇一 / Yuichi HORII

埼玉県環境科学国際センター 化学物質・環境放射能担当 専門研究員。2002年～2006年産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門契約職員。2006年茨城大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。博士(理学)。2006年～2008年ニューヨーク州保健局 Wadsworth Center ポスドク研究員。2008年から現職。専門は微量有機汚染物質の分析法開発, 環境動態解析, 精度管理など。シロキサン類の研究では, 分析法の国際規格化等の新たな分野にも挑戦した。



櫻井 健郎 / Takeo SAKURAI

国立環境研究所 環境リスク・健康領域リスク管理戦略研究室長。1997年東京大学大学院工学系研究科博士課程(都市工学専攻)修了。博士(工学)。同年横浜国立大学環境科学研究センター研究生。同年国立環境研究所研究員。2004–05年内閣府併任(政策統括官(科学技術政策担当)付参事官(調査・分析担当および重点分野担当)付参事官補佐)。専門は残留性化学物質を中心とした化学物質の排出, 環境挙動, 生物蓄積, 曝露, リスク管理。シロキサン類の研究では, 手法, 進め方で新しい挑戦が多く, 楽しみながら(苦しみながら)取り組んでいます。



今泉 圭隆 / Yoshitaka IMAIZUMI

国立環境研究所 環境リスク・健康領域リスク管理戦略研究室主幹研究員。2004年東京大学大学院工学系研究科博士課程(都市工学専攻)修了。博士(工学)。環境動態モデルを利用した化学物質の環境挙動予測研究や環境リスクに関連する化学物質情報の収集・公開のためのウェブサイト(Webkis-Plus)の管理・運営などに携わっている。また, 環境省の環境リスク管理などに関わる検討会等にも参画し, 適切な化学物質管理の推進に努めている。



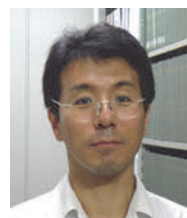
黒田 啓介 / Keisuke KURODA

富山県立大学工学部環境・社会基盤工学科准教授。2010年東京大学大学院工学系研究科博士後期課程(都市工学専攻)修了。博士(工学)。スイス連邦水科学技術研究所(Eawag)博士研究員, 国立環境研究所主任研究員等を経て2019年より現職。専門は環境工学・環境化学。研究テーマは, 水環境中の医薬品をはじめとする微量化学物質の環境存在実態・環境動態の解明, 人工甘味料等をマーカーとした環境水の汚染動態解析, 光触媒や高機能素材を用いた物理化学的水質浄化, 途上国における水利用と分散型水システムなど。



大塚 宜寿 / Nobutoshi OHTSUKA

埼玉県環境科学国際センター 化学物質・環境放射能担当 担当部長。博士(工学)。東京理科大学卒。埼玉県出身。高校の化学部で高分子合成をしていた化学好き。埼玉県環境科学国際センターの開設時(2000年)からダイオキシン類をはじめとする化学物質の調査・研究を行っている。環境省等の化学物質関連の委員会委員を歴任。2021年から(一社)日本環境化学会副会長。現在は, 非負値行列因子分解の有用性に着目し, 汚染源解析やクロマトグラムからのピークの検出など環境化学分野での適用について検討を行っている。



西野 貴裕 / Takahiro NISHINO

1996年, 上智大学理工学部化学科卒業。1998年に東京都水道局に入局。2003年, 東京都環境科学研究所へ異動。主に東京都内の環境中における微量化学物質の実態調査, リスク評価に従事している。