

【総説論文】

利根川水系ホルムアルデヒド水質事故をめぐる考察と 給水停止に対する住民のパーセプションについて*

Discussion on the Accidental Formaldehyde Contamination in Water Supplies along the Tone River Basin and Public Perception on the Suspension of Water Supply

大野 浩一**

Koichi OHNO

Abstract. Regarding risk management for emergent water quality accidents, the author believes better risk governance is not achieved by mere total optimization of systems of law regarding water management but by the flexible coalition among respective optimized systems. A questionnaire survey on the perception for water supply suspension was conducted after the water quality accident by formaldehyde in May, 2012. As preliminary results, 43% of respondents did not want suspension of water supply even if the water did not satisfy the standard values. If the water for oral intake purpose could be ensured by other sources such as bottled water, 86% did not want the suspension. These results suggested public anxiety for adverse health effects by the water that exceeded the standard values even if the exceedance did not cause adverse health effects. Risk communication on meaning and effect of “exceeding the standard values” should be important to mitigate the anxiety.

Key Words: Drinking water, Risk perception, Water quality accident, Water quality standard, Water supply

1. 特集の背景について

2012年5月に水質基準値を上回るホルムアルデヒドが浄水場の水道水から検出され、利根川水系の浄水場で取水を一時停止した。千葉県の上野市において、最大36万世帯(87万人)が給水停止の影響を受けた。

この水質事故の大きな特徴の一つとして、直接ホルムアルデヒドが環境水中に排出されたのではなく、何らかの物質が排出され、浄水処理プロセスの中で必ず行われる塩素消毒処理によって、その物質からホルムアルデヒドが生成したということがある。その原因物質がヘキサメチレンテトラミンであることが判明し、その排出源が特定されたことで排出が停止された。しかし、排出が停止

されるまでは、水質汚染継続の見込みが分からなかったため、該当した水道事業者は慎重に対応せざるを得なかったと考えられる。

このような、水道水質基準項目類には含まれていないものの、浄水処理の副生成物として基準項目物質が生成されるという物質が排出され、水道の水質基準値を上回る濃度を検出したという事故において、それぞれの立場においてどのような活動がなされたかについての報告とその事後評価、事故後における今後類似の事象に対するリスク管理体制の検討、さらには今後の課題の整理などを行うことが重要だと考えた。

また、今回の事故は水道事業者だけの問題ではなく、水道水質管理、水質分析技術、河川の管理、

* 2013年7月10日受付, 2013年7月29日受理(改訂版受理)

** 国立保健医療科学院(National Institute of Public Health)

化学物質管理、廃棄物管理などを担当する多様な関係機関が存在する。

そこで、それぞれ異なる立場として、水道事業者の視点から金見(2013)、水質分析の技術的な面と未規制物質管理の視点から小林ら(2013)、水道水質リスク管理の視点から浅見ら(2013)、化学物質・廃棄物管理の視点から滝上ら(2013)が執筆し、さらに水道利用者の視点からということで著者が本稿を作成した。それぞれの論文、およびそこに含まれる参考文献(特に行政機関からの通知や資料)には、今回の水質事故から導き出される教訓や今後に向けた課題などが示されている。

さて、本特集(および本特集のもととなる年次大会における企画セッション)を企画するにあたり「リスクガバナンスの視点から」という副題をつけた。リスクガバナンスの視点から考えると、たとえば、水管理に関する法規制は管轄もそれぞれ分かれており、それぞれが部分最適化のみを行い全体的な視点が欠けていたために今回のような事故への対応が後手に回った。従ってこの問題を解決するためには、全体での最適化を重要視しなければならない、というような見方もあるかもしれない。

しかしながら、一方ではそれぞれの法規制等にはそれぞれ固有の目的と役割があり、第一義として、それらが部分として最適であり機能しなければならない。また、それぞれの法規制等が固有の目的のために最適化していることが、全体での機能維持にもある程度つながっているとも考えられる。つまり全体最適化のみを試みるのではなく、個々の最適化の上に成り立つ、機関同士の連携と協力が重要であろうと考え、そのようなスタンスで企画を行った。

2. 給水停止に対する住民のパーセプションに関するアンケート調査の背景

ここでは、水道利用者の立場からということで、断水に対する意識などについて把握するために行った一連のアンケート(大野ら、投稿準備中)の一部概要について示す。アンケート調査を行った背景には以下の二つが含まれる。

2.1. 健康リスク評価の面から見たホルムアルデヒドについて

今回のホルムアルデヒド水質事故において水道事業者が給水停止を判断した背景と考えられる、

水質基準値超過時の対応などについては浅見ら(2013)に示されている。

ただし健康リスクの面から考慮すると、水道水質基準物質としてのホルムアルデヒドを考えた場合、基準値は慢性毒性に基づく評価値がもとなっており、超過の程度によるものの、数日程度の基準値超過が直接の健康影響をもたらすということにはならない。

さらに、ホルムアルデヒドに関しては、現行の日本の水道水質基準は0.08 mg/LとWHOの飲料水水質ガイドラインよりも厳しい値になっている。ガイドラインの第3版(WHO, 2004)においてはホルムアルデヒドのガイドライン値は0.9 mg/Lであるが、日本においては「気化による吸入暴露経路による発がん性を考慮した追加の不確実係数10」などを考慮することで約10倍厳しい値になっている。

さらにWHO(2011)のガイドライン第4版(最新版)ではガイドライン値は設定されなくなっている。この理由としては、飲料水中のホルムアルデヒドの想定濃度と耐容濃度が著しく異なることを考慮し、ホルムアルデヒドに対して公式なガイドライン値を設定することは必要とは考えられていない、ということである。同時に、ホルムアルデヒドの物理化学的特性は、それらが水から揮発しにくいことを示唆しており、そのため、シャワー中の吸入による暴露は低いものと思われる、としている(WHO, 2011)。このことは、新エネルギー・産業技術総合開発機構(2006)においても、「ホルムアルデヒドについては、蒸気圧は517kPa(25℃)と大きい³⁾が、水への溶解度は55%と大きく、ヘンリー定数は0.0341 Pa・m³/mol(25℃)と小さい。」「したがって、ホルムアルデヒドは水環境から大気へ揮散され難いと推定される。」と記載されている。

本稿では日本におけるホルムアルデヒド水質基準値のあり方についての議論はしない。しかし、ホルムアルデヒドの基準値が慢性毒性に基づいていることと基準値が厳しめに設定されていることから、ホルムアルデヒドが数日間、数倍程度基準値を超過することによる健康リスクは、現時点で得られている科学的知見に基づけば、非常に小さいか無視できる程度であると考えられる。

2.2. 生活用水としての水道水

水道水は飲用や調理用といった経口摂取に直接

関係する用途だけではなく、生活用水としても重要なものである。東京都水道局(2006)によると、一般家庭における用途別水使用量は、トイレが最も高く28%であり、ついで風呂24%、炊事23%、洗濯16%、洗顔・その他9%となっている。水量の面から考えると、断水の際の応急給水により経口摂取分は給水することは可能であるが生活用水について給水することは困難である。

以上の背景をもとに、水質基準を満たさない場合における給水停止(による断水)に対する意識について、アンケート調査を行った。

3. アンケート内容と結果・考察

アンケートは2012年8月21日～9月11日にかけてWeb調査(株式会社日経リサーチ)により実施した。断水に関するアンケートは、水道水や嗜好飲料、調理用水などと言った水分の経口摂取量に関する実態調査(以下、摂水量調査とする)を主目的とした一連の調査(大野ら、投稿準備中)に付随する質問項目として行った。

回答者数は地域、家族構成を考慮した全国754名である。具体的には、摂水量調査において、全国を4地域(北海道・東北、関東・甲信越、中部・関西、中国・四国・九州・沖縄)に分割、年齢層を6分割(0～6、7～14、15～19、20～39、40～59、60～79歳)したうえで、各地域・年齢層の男女について約25～50名ずつ、全体で754世帯の1914名に対する調査を行った。本稿で紹介する部分の質問は各世帯の代表者1名に対して行った。誰を代表者にするかについては指定しておらず、性別についても特定していない。なお、無回答世帯はなかった。

3日間にわたる摂水量調査を行ったあとの質問であるため、何も事前調査を行っていない場合と比較して水の使用に対する意識、特に水の経口摂取に関する意識が大きい状態での回答であろう点が、バイアスとして考えられる。なお、回答者が2012年のホルムアルデヒド事故において断水を経験した地域かどうか、あるいはこれまで断水を経験したことがあるかどうかについては、考慮にいていない。また、アンケート結果は、地域による人口の違いなどを考慮していない無調整値として報告する。

断水に関する部分のアンケートは、前提として次の文章を示したのちに質問を行った。(前提文章)「現状では、水質事故などで一時的に

水道水の水質が悪化して、水道水の水質基準(健康に関連する基準項目)を満たさない場合、原則として断水となります。」

3.1. 断水時に困る水の用途について

質問1として、「数日間、水道水が断水となった場合、特に困るものはどれですか。(3つまで選択可)」という質問を行った。その結果は図1の通りである。

断水時に困る用途としてトイレ(78%)、お風呂・シャワー・手洗い(66%)、飲み水(43%)、調理用水(39%)、洗濯(35%)の順で困るという回答が得られた。避難しなければならないと言った緊急時ではなく、(数日間の断水という)通常の生活を続けていくような状況においては、まずは生活用水が重要であり、その次に摂取用としての水が重要であるという判断をしたと考えられる。

また、この傾向は前述の東京都水道局(2006)による、用途別水使用量と類似している。このことから、短期間の断水の場合では、実際に使用量の多い生活用水が困るだろうと考えている傾向が示唆された。

3.2. 水質基準を満たさない場合に断水することについての意識について

質問2として、以下のような質問を行った。(飲み水としての)水道水の水質基準を満たさないため数日間断水するとしたら、以下の(A)、(B)、(C)についてどのようにお考えになりますか。それぞれ「はい」「いいえ」「わからない」から1つお答えください。

(A) 水質基準を満たしていなければ不安なので断水してほしい。

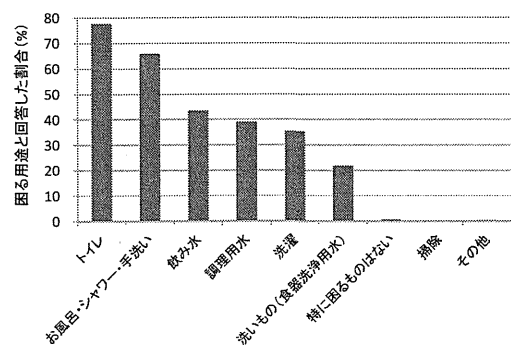


図1 数日間の断水の際に困る用途についての質問結果(3つまで選択可, n=754, 無調整値)

(B) 水質基準を満たさなくても、数週間飲んでも健康影響がない程度であれば断水しないでほしい。

(C) 飲み水と調理用水はペットボトルや給水車で確保するので、洗濯やトイレに利用できる水質であれば断水しないでほしい。

結果を図2に示す。(A) 水質基準を満たしていなければ不安なので断水してほしいに対しては、43%の人が断水しないでほしい(「いいえ」と答えており、断水してほしい(「はい」)の38%よりもやや多かった。

(B)の「数週間飲んでも健康影響がない程度であれば」という条件をつけた場合、断水しないでほしいという回答は43%(A)から54%(B)へと増加した。しかしながら、それほど大きな増加ではなかった。このことは、水質基準という法令遵守が依然として安全/危険判断のよりどころとなっている(二分法的思考)ことを示している可能性がある。

つまり実際の健康影響とは関係なく、基準値を遵守することが安全であり基準値を満たさないことは安全ではないという判断をする人が多いことが示唆される。水道水質「基準」以外にも、住民の生活環境に関するものだけでも数多くの「基準」が存在している。これらの「基準」の意味が異なるにもかかわらず、意味についての説明は十分とはいえない。さらには、適切に説明されたとしても説明の仕方次第では、内容が複雑すぎるなどの理由で十分に理解されないかもしれない。これらのことから推察するに、(A)において断水してほしいと答えた人に対して、単純に「基準超過ではあるが直接的な健康影響はないので心配なくて良い」というような説明をしても通じない可能性

が示唆される。

一方(C)のように、飲み水と調理用水は確保するので生活用水に利用できる水質であれば、という条件設定をすると、86%もの回答者が断水しないでほしいと答えていた。このことは、生活水の重要性に関する利用者の認識を示している。それと同時に、経口摂取について他の水源から入手できるということによって不安が低減していることを示しており、このことから、多くの利用者にとっては「水質基準を満たさないこと」が「健康への悪影響」に直結して解釈されていると推測される。水質基準を超えたときの健康影響やリスクについて、事故時ではなく普段から積極的に伝えていくことにより、事故時などにおける住民の不安を低減できる可能性があると推測される。

4 給水停止に対する住民のパーセプションについてのまとめ

アンケート調査の結果から見ると、住民は水道水質基準を満たしていない水であっても、数日程度であれば、特に生活用水確保のために断水を望まない傾向が示された。しかし同時に、基準を満たさないことが健康影響に直結するのではという不安や、基準を満たさないこと自体に対する不安があることも示唆された。

水道水質基準は、病原性生物に関連した指標をはじめとした急性な健康影響をもたらすもの、慢性健康影響によるもの、さらには色度、味、臭気といった水道水の性質に関わるものなどに分かれており、基準値を超過した場合の影響の性質もその程度も異なっている。現在の基準の示し方は、基準を満たしているときは良いが、基準を満たせなかった場合の影響や意味づけについては伝わりづらい。そのことが水質事故のような場合において、住民の不安につながっている可能性がある。

一方で2011年の東日本大震災の際には、放射性物質の暫定指標値を超えたため、成人又は乳幼児の摂取制限の広報はなされたが、地震そのものや停電による断水以外の給水停止は行われなかった(浅見ら, 2011)。東北地方の支援にも困難があった中、首都圏でも給水停止が行われた場合は、市民生活への影響は計り知れないものがあったであろう。

水質事故時において、生活用水確保のために、給水停止を回避して飲用制限で対応することも場合によっては有効な方策であると考えられる。そ

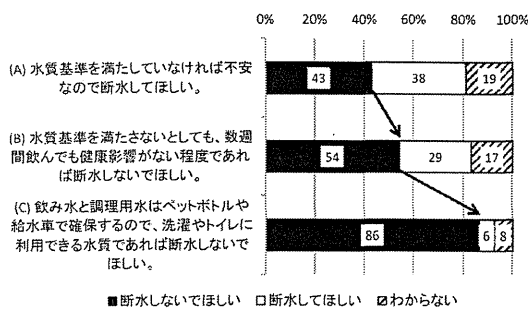


図2 水質基準をみたまない場合の断水に関する質問結果 (n=754, 無調整値, 簡単のため回答内容を「断水しないでほしい」「断水してほしい」「わからない」に再構成した)

の際には、リスク／ベネフィット評価、水質基準の表現方法などに加えて、水質基準超過時のみならず通常時からの利用者とのコミュニケーション方法について検討していくことも重要であろう。

参考文献

- 浅見真理, 秋葉道宏 (2011) 水道水中の放射性物質の概要と課題, 保健医療科学, 60(4), 306-313.
- 浅見真理, 小坂浩司, 大野浩一 (2013) 水道側から見たホルムアルデヒド水質事故関連のリスク管理制度とその課題, 日本リスク研究学会誌, 23(2), 71-76.
- 大野浩一, 浅見真理, 松井佳彦, 水道水・嗜好飲料・調理用水などによる水分の経口摂取量および給水停止対策に関する住民へのアンケート調査に関する研究 (投稿準備中).
- 金見拓 (2013) 利根川水系ホルムアルデヒド水質事故の概要と提起された課題, 日本リスク研究学会誌, 23(2), 57-64.
- 小林憲弘, 杉本直樹, 久保田領志, 野本雅彦, 五十嵐良明 (2013) ホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定に至る経緯と水道水中の未規制物質の管理における今後の課題, 日本リスク研究学会誌, 23(2), 65-70.
- 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2006) 化学物質の初期リスク評価書 ホルムアルデヒド, Ver.1.0, No.71, p.8.
- 滝上英孝, 酒井伸一, 新美育文 (2013) 化学物質管理, 廃棄物管理の面からみたホルムアルデヒド水質事故に関する議論と対応, 日本リスク研究学会誌, 23(2), 77-80.
- 東京都水道局 (2006) 水の上手な使い方, 平成 18 年度一般家庭水使用目的別実態調査. (2013 年 6 月 28 日閲覧), http://www.waterworks.metro.tokyo.jp/customer/life/g_jouzu.html
- WHO (2004) Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd Edition, Volume 1 Recommendations, World Health Organization.
- WHO (2011) Guidelines for Drinking-water Quality, 4th Edition, World Health Organization.

付録

本特集における一連の総説論文は、2012 年 11 月の日本リスク学会第 25 回年次大会における企画セッション「利根川水系ホルムアルデヒドの水質事故をめぐる考察ーリスクガバナンスの視点か

ら」において行われた発表内容をもとに加筆修正を行ったものである。発表後の動向についても、平成 24(2012)年度末までを中心として一部加筆されている。なお、各総説論文中で述べられている考察や見解については、所属機関の見解ではなく、各著者個人の考察や見解である。

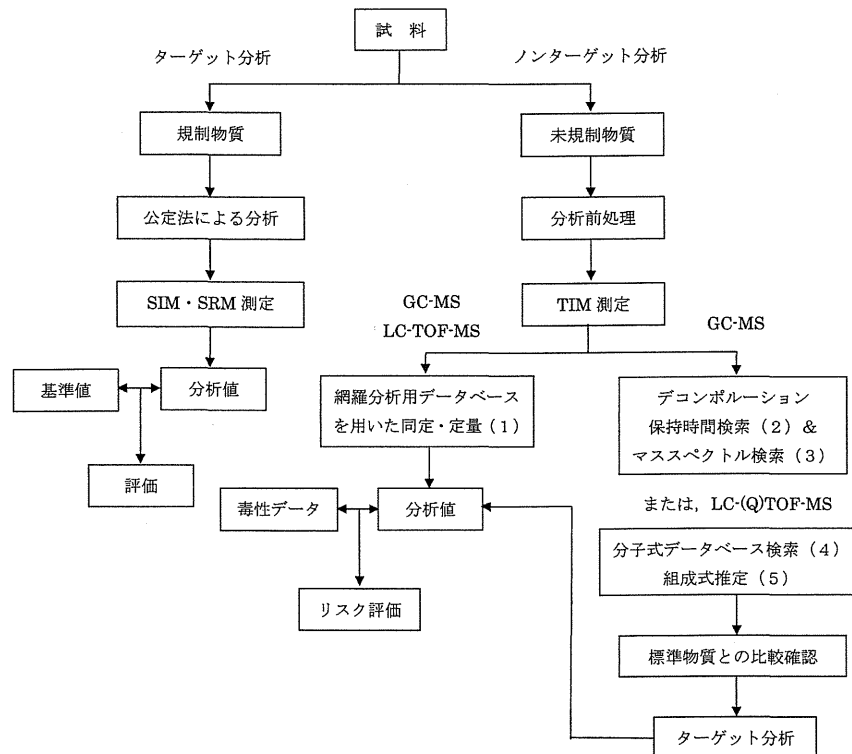


図1 環境安全性評価に求められる分析体系

全性評価について記述する。

2. クロマトグラフィー-質量分析法

環境試料や食品には大量のマトリックスが存在するため、微量有機化学物質を検出・測定するためには、適切な前処理と高選択・高感度な機器を用いた測定が必要である。従来の基準物質を対象としたターゲット分析では、分析の感度や精確さに重点を置いて対象物質を分類し、各々のグループに適した前処理法と機器分析を組み合わせた分析が行われている。また、環境測定用の分析機器として使用されるのは、選択性の高さや感度の良さからクロマトグラフィー-質量分析法が一般に用いられる。ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)は、揮発性物質や半揮発性物質の分析に使用されるが、測定法は選択イオン検出法(SIM)が通常用いられている。GCが適用できない難揮発性物質や熱分解性物質の測定には、液体クロマトグラフ-質量分析計(LC-MS)が使用され、選択性と感度の面からタンデム型のLC-MS-MSの選択反応モニタリング(SRM)での測定が必要である。SIMやSRMは、感度・選択性が共に高いものの、同時に測定できる物質数に制限(最大100程度)があり、測

定対象物質以外の情報を得ることができないという欠点がある。即ち、SIMやSRMは、未規制物質などの網羅分析やノンターゲット分析には適用できない。数百、数千物質の網羅分析や未知物質の検索には、物質のマススペクトルを測定する全イオンモニタリング(TIM, 通常スキャンと呼ばれる)を採用する必要がある。本手法は、SIMやSRMと比べて若干感度が劣るものの、マススペクトルを得ることができるため、対象物質以外に未知物質の検索も可能であり、測定データを保存しておくことで過去にさかのぼってのデータ解析も可能である(レトロスペクティブ分析)。例えば、何か問題が起きた時に過去のデータと比較することで、過去との違いを明らかにして原因物質を特定することが可能である。SIMやSRMデータは、結果を報告してしまえば保存の必要はないが、TIM測定データは試料に含まれている全ての物質の情報が記録されており、適切なデータ解析によりそれらを抽出して未規制物質や未知汚染物質の発見も可能である。

3. ターゲット分析とノンターゲット分析

試料中の規制物質など特定の対象物質を定めてその同定・定量を行う手法をターゲット分析と呼ぶ。通常

用いられる SIM や SRM 測定ではターゲット分析しかできない。一方、全てのイオンを測定する TIM 測定では、ターゲット分析に加えて、全イオン電流クロマトグラム (TICC) に記憶されたデータを解析することで、未規制物質や未知物質の検索を行うノンターゲット分析やデータベースを用いたスクリーニング分析が可能である。

3.1 デコンボリューション

GC-MS や LC-MS の TIM 測定で得られる TICC に記録された情報、特にマススペクトル (人間の指紋に相当する情報) は物質同定の核となる情報であるが、環境や食品試料は一般に複雑な混合物であり、さらに同定をしたい有害物質は他の成分と比較して極低濃度である。そのため、高い分離能を有する GC キャピラリーカラムを用いても試料に含まれる全成分を完全に分離することは不可能であり、TICC 上の見かけ上 1 本のピークに複数の物質が存在することは珍しくない。この場合、複数のマススペクトルが重なるため、マススペクトル検索では正しい結果を得ることが難しくなる。National Institute of Standards and Technology (NIST) がフリーソフトとして公開している Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System (AMDIS)⁴⁾ に代表されるデコンボリューションソフトは、この様な複数のピークが重なったマススペクトルを 1 つずつのマススペクトルに解すソフトウェアである。図 2 に示すように 1 本のピークを構成する全てのイオンのピークを描き、同一の保持時間にピークトップを持つイオンと同一の形状を持つイオンのみでマススペクトルを再構成する。この様にして重なった

マススペクトルから個々のマススペクトルを抽出するデータ処理をデコンボリューションと呼ぶ。デコンボリューション後のマススペクトルをデータベース検索して同定を行うことで、複数のピークが重なった場合でも正しいマススペクトル検索結果を得る可能性が向上する。デコンボリューションの効果は、マトリックスの多い複雑な試料ほど現れる⁵⁾。また、ピーク検出感度を上げることで、TICC に埋まった微小ピークを掘り出す事も可能である (データマイニング)。

4. ガスクロマトグラフィー-質量分析法を用いたノンターゲット分析

日本では、農薬など 1 000 種の半揮発性物質を一斉に測定する GC-MS 向けの網羅分析用データベースが 2 種類市販されている (図 1 (1))^{6),7)}。どちらも保持時間、マススペクトル及び内標準法の検量線をデータベース化したものである。両者とも装置測定条件をデータベース構築時と同一に設定して試料を測定するため、保持時間と検量線の傾きをデータベース構築時とほぼ同一に再現でき、試料測定時に検量線を作成する従来法とほぼ同様の精度でデータベース登録物質を同定・定量できる⁸⁾。即ち、データベースを用いれば、対象物質の標準品を使用せずに同定と定量が可能である。これらのデータベースには、規制・未規制合わせて約 1 000 物質が登録されており、通常環境モニタリングだけでなく緊急時の安全性確認や環境汚染事件・事故の原因究明に有用である。しかし、特定の GC-MS 装置でしか利用できず、またデータベースに登録された物質以外は同定・定量できない問題があ

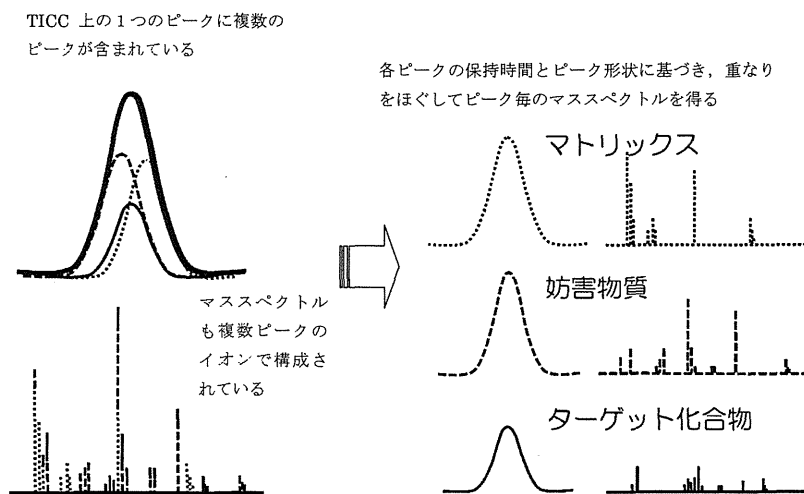


図 2 デコンボリューションの仕組み

出典：デコンボリューションレポート作成ソフトウェア (DRS), <http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=15599>

る。第一の使用機器の制限に関する問題については、現在我々が開発している AMDIS とプライベートライブラリーを組み合わせた汎用データベースで解決できる。汎用システムは、市販の網羅分析用データベースと同一の装置条件で測定した保持時間とマススペクトルのライブラリーを備えているため(図1(2) + (3))、標準品がなくともデータベース登録物質をほぼ確実に同定することができる⁹⁾。

しかし、第二の保持時間データを持つ登録物質が少ない問題は、地道に標準品を測定してデータベースに登録していく以外に方法はない。それまでは、保持時間情報がない未知物質は、従来から行われているマススペクトルデータベース検索またはマニュアル解析より同定する(図2(3))。NISTなどの市販マススペクトルデータベースには、数十万のマススペクトルが登録されており、検索すればマススペクトルの類似度が高い物質が候補物質として示される。確実な同定を行うには、候補物質の標準品を入手して保持時間を確認する必要があり、時間とコストさらには高度な専門知識を要する手法である。以上から、短時間かつ簡便に未知物質を同定するには、より多くの化学物質の保持時間データベースの構築が有効である。

GC-MSを用いた図1(2) + (3)の例を紹介する¹⁰⁾。水質試料(下水処理水、河川水)を液々抽出後、濃縮してリテンションタイムロッキング(特定物質の保持時間を固定することで、全ての物質の保持時間も固定する手法)したGC-MSでSIMとTIM(Scan)の両モードで同時測定した(SIM/Scan測定)。データ解析は、機器に付属の定量ソフトでSIM測定物質を定量(ターゲット分析)し、次に環境ホルモン、農薬及び工業薬品など934物質の保持時間とマススペクトルを登録したAMDISプライベートライブラリーを用いて登録934物質を同定、最後にNISTのマススペクトルライブラリーを用いて検索した。なお、ライブラリー検索する前には、TICCをAMDISでデコンボリューションしている。その結果、SIMのターゲット分析で排水処理施設の放流水と河川水から対象18物質中14物質をそれぞれ34~8697ng/Lと10~1861ng/Lで検出した。AMDISプライベートライブラリー検索では家庭で使用される物質を中心に12物質を高頻度で検出した。また、時間がかかるマニュアル解析では、合成香料の代謝物である4-アミノムスクキシレンを同定している。以上から、1回の測定でターゲット分析とノンターゲット分析の両方を実施し、多くの物質の汚染を短時間かつ簡単に明らかにすることができた。

次に、図1(3)に当たる保持時間情報がない場合

のGC-MSを用いた未知物質の検索例、即ち、従来から行われている未知分析の同定例を紹介する¹¹⁾。ヨーロッパの河川水がどのような物質に汚染されているかを包括的にモニタリングすることを目的に実施された調査である。河川水を液々抽出後、濃縮してGC-MS測定するか、メチル化後GC-MS測定した。得られたTICC上のマススペクトルはライブラリーサーチ検索、さらに標準品が入手できた物質は保持時間を用いて同定した。その結果、PPCPs、農薬、添加物、含酸素、含窒素、含硫黄化合物など未規制の化学物質が多数検出され、スクリーニング分析及びモニタリング対象物質の拡大の必要性が確認された。

コンピュータや検出器の進歩により、精密質量の測定が可能な飛行時間型質量分析計(TOF-MS)が普及しつつある。極少量の試料水にポリマーをコーティングしたファイバーを浸漬して、溶解している化学物質を抽出(固相マイクロ抽出)した後、GC-TOF-MSで測定する手法が報告されている¹²⁾。本手法は、試料量が少なく、溶媒を使用せず迅速に水中のppbレベルの多数の化学物質をターゲット分析(定量)及びスクリーニング(未知物質検索)できる。GC-MSの電子イオン化法(EI)では、多数のフラグメントイオンが生成するため、TOF-MSの高分解能を活かして定量イオンと確認イオンの精密質量を測定し、そのピーク強度比から対象物質の確実な同定をしている。ここで注目すべきは、測定前にターゲット物質を決めるだけでなく、測定後にターゲットを追加している点である(レトロスペクティブ分析)。同定物質の標準品を入手して検量線を作成し、既に測定したデータに適用すれば定量が可能である。TIM測定ではこの様に何時でもターゲット分析が実施できる。さらに、ノンターゲット分析としてデコンボリューション後、マススペクトルを用いて未知物質の検索も可能である。後述するLC-TOF-MSのように分子イオンの精密質量数が分かれば、組成式の推定が可能である(図1(5))が、電子イオン化(EI)では分子イオンが出る物質は少ない。また、現在は精密質量数のマススペクトルデータベースが市販されていないため、マススペクトル検索では通常の四重極型質量分析計と同様に整数質量を持ちなければならない。精密質量のマススペクトルデータベースの出現が望まれる。

5. 液体クロマトグラフィー-質量分析法を用いたノンターゲット分析

GC-MSのEIマススペクトルは、使用する機種に関わりなくほぼ同一のスペクトルが得られ、また多数のフラグメントイオンも出現するため、NISTなどの

市販マススペクトルデータベースで検索することが可能である。しかし、LC-MSでは機種や測定条件によりマススペクトルが異なり、通常使用されるイオン化法のエレクトロスプレーイオン化 (ESI) では分子関連イオンしか出現しないことが多い。そのため、市販のデータベースは存在しない。また、分子関連イオンだけでは情報が少なく、同定の信頼性に乏しい。一方、TOF-MSやフーリエ変換型質量分析計では精密質量が測定できるため、得られた精密質量マススペクトルを用いれば、分子関連イオンしか生成しないLC-MSでも保持時間データと併せてほぼ確実な同定が可能である。そのため、精密質量マススペクトルをライブラリーとして蓄積する有用性は大きい。

図1の(1)に相当する例を示す¹³⁾。LC-QTOF-MSに精密質量数を登録したプライベートライブラリーを作成して下水放流水や河川水中の医薬品・ボディケア製品 (PPCPs) や農薬の分析を行った。データベースには、約400物質の保持時間と分子関連イオン (定量イオン) を登録し、物質によっては塩素・臭素・硫黄に由来する同位体イオンやイオン源内で生成するフラグメントイオンの精密質量数も登録した。フラグメントイオンは、保持時間で区別がつかない異性体の同定に有効であった。また、フラグメントイオンは、その物質の環境中での分解生成物と同一であることが多いため、フラグメントイオンを検索することで分解産物を検出することができた。一例は、アセトアミノフェンからp-アミノフェノールの生成である。QTOF-MSで可能なMSMSモードは、異性体の同定及びフラグメントイオンや同位体ピークがない (または小さい) 物質の確認に利用した。MSMSは最初に生成したイオン (大半が分子関連イオン) をQ部分でさらに壊してプロダクトイオンを生じさせ、2段目のMSで質量分離する測定法である。これにより、ESIの弱点である分子イオン以外のイオンを生成させて構造などを推定する手法である。ただ、データベース登録物質のTOF-MSモードの測定とQTOF-MSでのMSMSモードの測定は、同一装置で実施できるものの同時にはできないため、MSMSを行う場合は2回の測定が必要である。水試料を固相抽出し、200倍から400倍濃縮して定量した時の検出限界はng/Lレベルである。実試料に適用した結果、下水処理水からは測定対象PPCPs (分解物を含む) の70%、農薬 (分解物を含む) の5%程度が検出され、河川からも6割のPPCPsと1~2%の農薬が検出された。検出濃度は、ng/L~µg/Lレベルであった。

次の例は、GC-TOF-MS及びLC-QTOF-MSを用いたコロンビアの田園地帯の河川水と土壌中の有害化

学物質の調査報告である¹⁴⁾。GC-TOF-MSでは低極性の半揮発性物質を、LC-QTOF-MSでは極性・難揮発性物質をスクリーニングした。GC-TOFでの150種の対象物質のターゲット分析は、EIマススペクトルの中から特徴のある複数のイオンを選択し、その精密質量の強度比と保持時間から物質を同定した。通常用いる四重極型MSでは整数イオンの強度比を用いて同定するが、精密質量を用いればより確実な同定が可能である。一方、ノンターゲット分析では、マススペクトル検索でヒットした物質の精密質量の理論値を求め、それと測定値を比較して仮同定した (図1(5))。この手法であれば、一般的な四重極型MSの検索結果より遙かに信頼性の高い同定が可能である。しかし、最終的には標準品の測定による確認が必要である。報告では、ノンターゲット分析で河川水から9物質、土壌から5物質を検出している。その中には、化学物質の代謝物 (metabolite) や環境中で光分解・加水分解されたTransformer product (TP) も含まれていた。化合物では分解後のTPの毒性が分解前の物質より毒性が高いケースも報告されているが、現在はTPのモニタリングはほとんど実施されていない。今後は、高生産・高使用量物質のTPを同定し、毒性評価・環境濃度などを調査していく必要がある。

LC (GC) -TOF-MSでは、生成するイオンが分子関連イオンである特長を活かして、図1(4)のように分子式や分子関連イオンの精密質量を入力することで、TICCに入力した物質が存在するかどうかを調べる機能、さらにはTICCをデコンボリューションしてピークを見つけ出し、その精密質量から可能性のある物質の組成式を表示する機能がある。これらの機能だけでは確実な同定はできない (最終的な同定は標準品の測定による確認が必要) もの、従来に比べて効率よく未知物質の検索を行うことができる。

6. 試料の前処理法

これまでは、GC-MSやLC-MSによる測定法を説明してきたが、機器分析では測定試料液に含まれている物質しか検出できない。試料中の全ての物質を検出するには、試料マトリックスから有害化学物質だけを取り出す前処理法が必要である。規制物質の前処理法は、必要な感度や精確さを保つために対象物質以外の成分を可能な限り取り除くようにしている。しかし、網羅分析やノンターゲット分析では、可能な限り試料中の化学物質を残すために、カラムなどの分析機器にダメージを与えたり、測定自体を妨害する成分だけを除くための必要最小限の前処理を行う。GC-MSでは水分や難揮発性物質の除去、及び沸点や極性に違いに

基づく分画等を行い、試料から妨害物質を除きカラムで高分離ができる状態まで精製分画する。LC-MSでは、微粒子の除去や大量のマトリックスが装置に入らないように精製する必要がある。この様な網羅分析法を試料の種類毎に開発して、機器分析と組み合わせることで網羅分析・ノンターゲット分析が可能となる。

6.1 水 試 料

水中の揮発性化学物質 (VOC) では、ヘッドスペースやパーミアントラップ法で水試料から VOC を追出し、GC-MS-TIM で測定する事で網羅分析が可能である¹⁵⁾。水試料中の半揮発性化学物質の網羅分析は、ジクロロメタンによる液々抽出やポリマーと活性炭の固相を組み合わせたタンデム型の固相抽出法 (SPE) が有効である¹⁶⁾。ジクロロメタン抽出では、オクタノール-水分分配係数の対数値が 0 (ゼロ) 以上の物質に適用でき、タンデム型 SPE でもほぼ同様の極性を持つ物質を定量的に抽出できる。また、迅速なスクリーニング手法として、SPME 後、GC-MS 測定する手法がある¹²⁾。

LC-TOF-MS の対象物質は、水溶性が高い物質が中心であるため、ポリマー系固相と活性炭を用いたタンデム型 SPE が有効と考えられる。また、LC-TOF-MS の感度は GC-MS より良いため、水試料をろ過して直接装置に注入することも可能である。現在の装置であれば、100 μ L 注入で 0.003 ~ 0.01 μ g/L レベルの検出ができる¹⁷⁾。

6.2 土 壌・底 質 試 料

底質や土壌の半揮発性化学物質の場合は、アセトンなどの親水性溶媒で土壌 (底質) から化学物質を抽出後、水を加えてジクロロメタン抽出する。その後、ヘキサンに転溶してシリカゲルカラムで極性の違いに基づき 3 分画する¹⁸⁾。本手法では、無極性から極性物質までジクロロメタンで抽出できる広範囲な化学物質を μ g/kg (乾燥重量) レベルの検出限界で分析可能である。

LC-TOF-MS の対象物質は、水溶性が高い物質が中心であるため、水を用いて抽出後、抽出液をろ過して直接注入するか、ポリマー系固相と活性炭を用いたタンデム型 SPE して濃縮した後、測定する手法が考えられる。

7. 検出値のリスク評価法

試料分析値の評価をする場合、環境基準などの基準値が存在すればそれと比較することで容易に安全性評価ができる。また、我が国で基準が設定されていない物質でも WHO 等の国際機関や欧米及び地域に基準が存在する場合もあり、それらとの比較が有効である。

例えば、北九州市の弾薬庫跡地からは爆薬のトリニトロトルエン (TNT)、DDT 類及びベンゾ (a) ピレンが検出された。この場所は自然公園として市民が利用する場所であるため、我が国には基準が無いこれらの物質の検出値をリスク評価した結果、有害なレベルでないことが確認された¹⁹⁾。ここでは未規制物質のヒト健康リスクを評価する一般的な方法を紹介する。

物質の毒性は、ある濃度 (閾値) 以下であれば影響がない物質と発がん性物質のように閾値がない毒性の二つに大きく分かれる。発ガンは、遺伝子に傷を付けることが引き金となるため、濃度が低くなくても傷の数が減少するだけで傷が 0 (ゼロ) とはならず、遺伝子に傷を付ける発がん性物質には閾値がないと考えられている。そこで、閾値がある毒性物質と無い物質の検出濃度の評価に分けて説明する。なお、ここで示した方法は、初期の安全性評価であり、有害な影響が出る可能性があると考えられた場合はターゲット分析で高頻度・多検体を調査して、詳細なリスク評価を行う必要がある。

7.1 閾値がある物質の判定²⁰⁾

ハザード比 (Hazard quotient, HQ) または暴露マージン (Margin of Exposure, MOE) として計算される。水質から曝露の場合の HQ は、試料中の濃度に 2L を乗じて一日摂取量を求め、その値を参照用量で除して求める ($HQ = \text{一日摂取量} \div \text{参照用量}$)。ここで、参照用量は、動物試験などで得られた最大無毒性量 (NOAEL) を試験生物と人間との種間差や個人差を考慮した不確実係数で補正した値である。もし HQ が 1 より大きいならば、有害な影響が出る可能性があると考えてより詳細な調査を行う。

MOE は、ヒトに対する NOAEL (動物実験による NOAEL の 1/10) を一日摂取量で除して求める ($MOE = \text{NOAEL} \div \text{一日摂取量}$)。もし MOE が 10 または 100 未満となれば、 $HQ > 1$ と同様により詳細な調査に進む必要がある。

7.2 閾値がない物質の判定²⁰⁾

発がんリスクの指標は、化学物質曝露によりがんが過剰に発生する率 (がんの過剰発生率) として計算される。水質から曝露の場合は、以下の式でがんの過剰発生率を求める。

がんの過剰発生率 = 一日摂取量 \times 発がんスロープ係数

ここで、発がんスロープ係数は、米国 EPA の IRIS (Integrated Risk Information System)²¹⁾ などから得る。がんの過剰発生率が通常 10^{-5} (10 万人に 1 人の増加) または 10^{-6} の以下であれば、実質的な危険性はないと考える。なお、上記の計算式の一日摂取量

は、実際は生涯平均の一日摂取量を用いるため、一回だけの分析値から一日摂取量を求めた場合は、より安全サイドに立った計算と言える。

8. おわりに

微量化学物質による環境汚染の安全性評価を行う場合、基準が定められた物質のターゲット分析に加え、できるだけ多数の物質を対象としたノンターゲット分析が求められる。GC-MSやLC-TOF-MSのTIM測定で得られるTICCの解析には、従来長時間を要していたが、測定装置やコンピュータの性能向上及び新たな網羅分析用データベースの登場で短時間かつ容易に1000物質を超えるノンターゲット分析ができるようになった。ただ、試料の前処理や測定装置は化学物質の物理化学的性質で異なるため、今後は物理化学的性質に合わせて複数のデータベース構築し、登録物質を充実していくことで、より多くの物質を確実に検出・定量できる事が期待できる。一方、化学物質の毒性情報は限られているため、検出値を評価するための毒性情報の充実が求められる。

参考文献

- Organic and inorganic substances to date, <http://www.cas.org/>
- PRTR インフォメーション広場, <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>
- 小林憲弘, 杉本直樹, 久保田領志, 野村雅彦, 五十嵐良明, 利根川水系の浄水場におけるホルムアルデヒド水質汚染の原因特定, 水道協会雑誌, 81, pp.63-68 (2013)
- AMDIS, <http://chemdata.nist.gov/mass-spc/amdis/>
- Chin-Kai Meng and Mike Szelewski, Can "Deconvolution" Improve GC/MS Detectability?, Application Note, Agilent Technologies (2010)
- GC/MS一斉分析用データベースソフトウェア, <http://www.an.shimadzu.co.jp/gcms/db-cc1.htm>
- GC/MS精度管理・相対定量ソフトウェア NAGINATA, <http://www.nskw.co.jp/analytical/product/chemplus/naginata.php>
- K. Kadokami, K. Tanada, K. Taneda, K. Nakagawa, Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, J. Chromatogr A, 1089 pp.219-226 (2005)
- 川瀬 敬三, 門上 希和夫, GC-MSプライベートライブラリーを用いた環境中未知汚染物質の検索手法の開発, 第47回日本水環境学会年會講演集, pp.433 (2013)
- M. J. Gomez, M. M. Gomez-Ramos, A. Aguera, M. Mezcuca, S. Herrera, and A. R. Fernandez-Alba, A new gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous analysis of target and non-target organic contaminants in waters, J. Chromatogr A, 1216 pp.4071-4082 (2009)
- J. Schwarzbauer and M. Ricking, Non-target screening analysis of river water as compound-related base for monitoring measures, Environ. Sci. Pollut. Res., 17, pp.934-947 (2010)
- F. Hernández, T. Portoles, E. Pitarch, and F. J. Lopez, Target and Nontarget Screening of Organic Micropollutants in Water by Solid-Phase Microextraction Combined with Gas Chromatography/High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry, Anal. Chem., 79, pp.9494-9504 (2007)
- M. J. Gomez, M. M. Gomez-Ramos, O. Malato, M. Mezcuca, and A.R. Fernandez-Alba, Rapid automated screening, identification and quantification of organic micro-contaminants and their main transformation products in wastewater and river waters using liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry with an accurate-mass database, J. Chromatogr A, 1217 pp.7038-7054 (2010)
- F. Hernandez, T. Portoles, M. Ibaneza, M.C. Bustos-Lopez, R. Diaz, A.M. Botero-Coya, C.L. Fuentes, and G. Penuelad, Use of time-of-flight mass spectrometry for large screening of organic pollutants in surface waters and soils from a rice production area in Colombia, Sci. Total Environ., 439, pp.249-259 (2012)
- J. W. Eichelberger, J. W. Munch, and T. A. Bellar, Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry, EPA Method 524.2 Rev.4.0 (1992)
- 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也, 固相抽出法とGC-MS自動同定定量データベース法による水試料中半揮発性化学物質の包括分析法の開発, 環境化学, 21, pp.35-48 (2011)
- M. J. Martinez Bueno, Maria. M. Ulaszewska, M. J. Gomez, M. D. Hernando, and A.R. Fernandez-Alba, Simultaneous measurement in mass and mass/mass mode for accurate qualitative and quantitative screening analysis of pharmaceuticals in river water, J. Chromatogr A, 1256 pp.80-88 (2012)
- K. Kadokami, S. Pan, D. T. Hanh, X. Li, and T. Miyazaki, Development of Comprehensive Analytical Method for Semi-Volatile Organic Compounds in Sediments by Using Automated Identification and Quantification System with GC-MS Database, Analytical Sciences, 28, pp.1183-1189 (2012)
- 北九州市における外因性内分泌攪乱化学物質の野生生物に与える影響に関する検討委員会最終報告書, 北九州市, pp.2-78-2-80 (2003)
- 吉田喜久雄, 中西準子, 環境リスク解析入門, 東京図書 (2006)
- Integrated Risk Information System (IRIS), <http://www.epa.gov/IRIS/>

