日焼け止めクリームによる海洋汚染の現状

生物資源科学部 応用生物科学科

1年 佐橋 和佳奈 生物環境科学科

1年 片瀬 水音

1年 石山 夢華

指導教員 生物資源科学部 生物環境科学科

教授 木口 倫

1. 背景と目的

SDG。には、「安全な水とトイレを世界中に」や「海の豊かさを守ろう」といった水に関わる目標が掲げられている。私たちは水環境保全に着目し、それらに貢献したいと考えた。先行研究¹⁾を調べたところ、日焼け止めクリームの成分が日本の河川の水などから検出されており、水環境に悪影響を及ぼす可能性があることを知った。そこで、日焼け止めクリームの成分が海をどのくらい汚染しているか残留性を調べ、現状を明らかにしたいと考えた。私たちは、先行研究¹⁾に記載されている検出可能な日焼け止めクリームの成分の中から、国内外での検出率が高いEHMC、BP-3、Benzophenoneに着目し、本研究を行った。

2. 方法

(1) 調査地点と試料採取

秋田県内の主要な海水浴場3地点(五里合海水浴場・船越海水浴場・浜田浜海水浴場)の海水・底質試料を採取した。調査地点の地図を図1に示した。試料採取の使用器具類は全て使用前に高純度溶媒で洗浄したものを使用した。海水試料については、バケツを使用し、ガラス製の瓶に採取した。五里合海水浴場では6L、船越海水浴場・浜田浜海水浴場では各2L採取した。底質試料については、スコップを使用し、ビニール袋に採取した。





図2 海水試料の採取



図3 底質試料の採取

(2) 使用器具と溶媒

試料採取と分析には下表のものを用いた。また,使用器具類は全て使用前に高純度溶媒で洗浄

したものを使用した。

器具			
駒込ピペット	10 mL ナシ型フラスコ		
1 mL, 10 mL ホールピペット	固相カラム(Waters 製, OasisHLB plus)		
5 μL, 25 μL, 100 μL, 500 μL マイクロシリ	固相カラム通水用注射筒		
ンジ			
キャピラリーピペット	遠沈管		
500 mL メスシリンダー	2 mL バイアル瓶		
20 mL メスフラスコ	2 mm メッシュステンレス製ふるい		
溶媒(残留農薬・PCB 分析用)			
ジクロロメタン	酢酸エチル		
アセトン			

(3) 試料調製

まず海水試料を調製した。海水試料については、3地点の海水試料をよく混合したうえで、そのまま試料として用いた。コンディショニングをした固相カラムに試料500 mLを通し抽出した。カラムは予めジクロロメタン、アセトン、蒸留水5 mLを各2回通すことでコンディショニングを行った。抽出後、遠心分離(3000 rpm)を10分間、吸引脱水を30分間行って脱水し、ジクロロメタン10 mLを通して溶出した。ここで、完全に脱水されていないことを確認したため、ジクロロメタンで洗浄した無水硫酸ナトリウム10 gで再度脱水した。次にロータリーエバポレーター、窒素ガスを用いて乾固寸前まで濃縮した。その後、ジクロロメタン100 μLを加えて転溶し、内標準物質5 μLを加えた。

次に底質のサンプルを調製した。底質については、あらかじめ網(2 mm)で振るい、2 mm以上の石を除いた細かい砂を試料とした。また含水量を測定し、乾燥重量を求めた。まず試料4.0 g を超音波洗浄し抽出した。超音波洗浄はジクロロメタン10 mL、アセトン10 mLで各2回行い、その都度遠心分離(3000 rpm)を10分間行い、上澄み液を採った。超音波洗浄では温度を30~35℃に保った。抽出後、ロータリーエバポレーター、ジクロロメタンで洗浄した無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した。その後、海水サンプルと同様の手順で濃縮、転溶し、内標準物質5 μ Lを加えた。ここで、分析に必要な量のサンプルを得られなかったため、酢酸エチル100 μ Lを加えて再度転溶した。作成した海水サンプルにも同様に酢酸エチル100 μ Lを加えて再度転溶した。海水、底質ともに、試料の代わりに蒸留水を用いて、試料と同様の手順でサンプルを作成し、ブランクとした。

(4) 検量線標準試料作成

EHMC、BP-3、Benzophenoneの標準物質を精秤し、それぞれアセトンで定容した1000 mg/Lの標準原液を作成した。それら各1 mLを分取して20 mLメスフラスコに入れアセトンで定容して、50 mg/Lの混合標準液を作成した。混合標準液を酢酸エチルで適宜希釈し、5 mg/L、2 mg/L、1 mg/L、0.5 mg/L、0.2 mg/L、0.1 mg/L、0.05 mg/L、0.02 mg/L、0 mg/Lになるように、これらの検量線標準液を1mLずつ作成した。これらを500 μ Lずつ分取し、5 mg/Lの内標準物質25 μ Lを加

えて5 mg/Lの濃度になるように調製したものを検量線標準試料とした。なお、分析には絶対検量線法を用いた。

(5)GC/MS 測定

作成した検量線標準試料、ブランク試料、海水試料、底質試料を GC/MS(ブルカー製)を用いて分析した。キャピラリーカラムは中極性カラムの InertCap 225 (GL サイエンス製、外径 $0.25mm \times$ 長さ 30m、内径 $0.25\mu m$)を使用した。

3. 結果

海水と底質試料の定量値を表1に、底質の含水率及び強熱減量の値を表2に示した。

表 1 定量値

地点/海水(ug/L)	Benzophenone	BP-3	EHMC
地点1	ND	ND	ND
地点2	ND	ND	0. 12
地点3	ND	ND	0. 10
地点/底質(ug/g-dry)	Benzophenone	BP-3	EHMC
地点1	ND	ND	ND
地点2	ND	ND	0.011
地点3	ND	ND	ND

表 2 底質の含水量及び強熱減量

	地点1	地点2	地点3
含水率(%)	23. 2	31.7	21. 1
強熱減量(%)	2. 5	2. 8	1. 5

4. 考察

先行研究 $^{1)}$ では本研究で対象とした EHMC、BP-3、Benzophenone を含む日焼け止めクリームの成分が水環境を広く汚染しており調査の重要性を示している。本研究で採取した海水・底質試料からは Benzophenone、BP-3 が検出されず、EHMC のみ検出された。先行研究 $^{1)}$ は、EHMC が海水試料からは $125\sim1040\,$ ng/L、底質試料からは $3.8\sim30\,$ µg/kg-dry の範囲で検出されたと報告しており、それらと比較すると本研究の数値は低い値であった。このことから本研究の調査地点では日焼け止めクリームの成分はあまり残留していないと考えられる。しかし、本研究は県内の 3 地点、3 成分のみの調査であり、サンプル数や対象成分も少なく、残留性の現状を反映した結果が得られているか不明である。残留性の現状を明らかにするためには、サンプル数や対象成分を増やし、さらに詳細な調査を行う必要があると考える。

5. 参考文献

1) Yutaka Kameda, Kumiko Kimura, Motonobu Miyazaki, Occurence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes Environmental Pollution 159 (2011)1570-1576.