



身近な生活環境の化学分析 (2) :
フタル酸エステルの環境にやさしい処理法に関する
研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学教育文化学部 公開日: 2008-03-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中林, 健一, 塘智, 佳子, 中原, 雪絵, 福井, 敦子, Tomo, Chikako, Nakahara, Yukie, Fukui, Atsuko メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/1393

身近な生活環境の化学分析Ⅱ

—フタル酸エステルの環境にやさしい処理法に関する研究—

中林健一¹、塘智佳子²、中原雪絵²、福井敦子²

Chemical Analysis of Life Environment II.

— Studies on Efficient Decomposition of Phthalate Esters —

Kenichi NAKABAYASHI, Chikako TOMO, Yukie NAKAHARA
and Atsuko FUKUI

はじめに

フタル酸エステルは、アルコールと無水フタル酸から合成される化合物の総称で、用いるアルコールの違いによって多様な種類がある。主に、塩化ビニル樹脂（塩ビ）を中心としたプラスチックの可塑剤として、世界各国で広く使用されている。

可塑剤は、プラスチックなどに柔軟性や弾力性を与え、加工しやすくするために添加する物質であり、粘土を軟らかくするために加える水と同じような働きをする。フタル酸エステルは、塩ビとの相溶性や耐寒性など様々な性質をバランスよく備え、加工性、経済性などにも優れており、主要な可塑剤として、日本では全可塑剤生産量の8割以上を占めている。また、年間生産量はおよそ40万トンである¹⁾。

塩ビは、常温では硬い樹脂であるが、加熱して軟らかくなった状態のときにフタル酸エステルなどの可塑剤の分子を入り込ませると、塩ビ分子の接近が妨げられ、冷却して常温に戻って

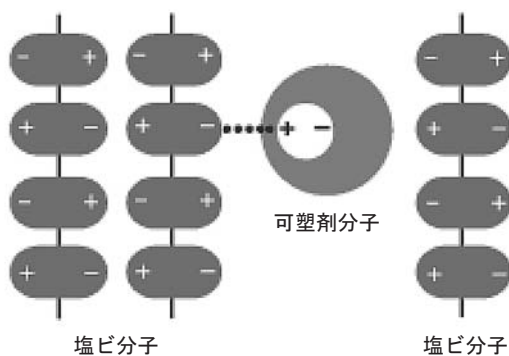


図1 塩ビ分子と可塑剤分子

¹宮崎大学教育文化学部

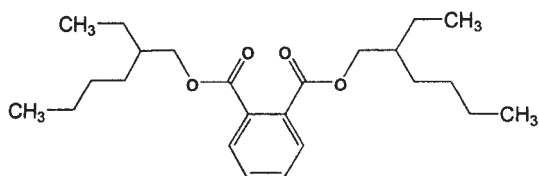
²平成17年度宮崎大学教育文化学部生活環境コース環境化学プロジェクト卒業生

も軟らかい状態を保つことができる。これが、塩ビを軟らかくする可塑剤のはたらきであり、この現象を可塑化という。塩ビの分子は、電氣的に偏りがある性質（極性）を持っているが、可塑剤の分子は極性部と非極性部とに分けられる。塩ビと可塑剤は、この極性部で電氣的に結びつき、非極性部で塩ビ分子の相互の間隔を広げて軟らかさを保っている（図1）。

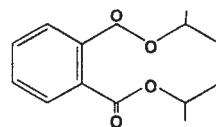
近年、このフタル酸エステルが内分泌かく乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）として疑われている。フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHP）が市販弁当などから高濃度検出されたため、2000年厚生省は、主な原因と考えられる塩化ビニル樹脂性手袋の食品への使用を避けるよう関係業者に対して通知した。また、同時に当面の耐用一日摂取量を40~140 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ とすることが発表された。

環境省では、内分泌かく乱化学物質問題について、1998年当時、「人や野生生物の内分泌作用を攪乱し、生殖機能障害、悪性腫瘍等を引き起こす可能性のある内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）による環境汚染は、科学的には未解明な点が多く残されているものの、それが生物生存の基本的条件に関わるものであり、世代を越えた深刻な影響をもたらす恐れがあることから環境保全上の重要課題」と位置づけた。また環境省は、同年、「内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について-環境ホルモン戦略計画-SPEED'98」を策定した²⁾。具体的な取り組みにあたっては、内分泌かく乱作用の有無、強弱、メカニズム等を解明するため、優先して調査研究を進めていく必要性の高い物質群として、化学物質67物質をリストアップした。その中でフタル酸エステルについては、以下の9種類が該当している。

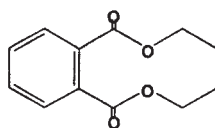
環境省は、2005年3月に「化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針について-ExTEND 2005-」を発表した³⁾。その中では、「生態系への影響評価のための魚類を用いた試験」における結果が公表された。この試験は、メダカを用いてビテロジェニンアッセイ⁴⁾、パーシャルライフサイクル試験⁵⁾、必要に応じてフルライフサイクル⁶⁾試験が行なわれ



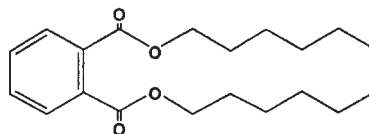
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)



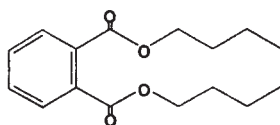
フタル酸ジイソブチル (DIBP)



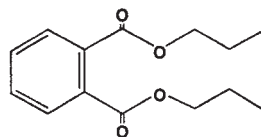
フタル酸ジエチル (DEP)



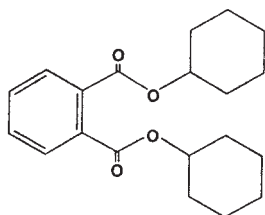
フタル酸ジ-n-ヘキシル (DnHP)



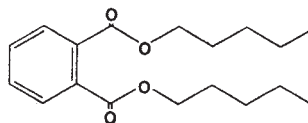
フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)



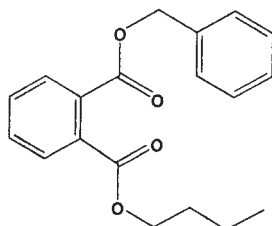
フタル酸ジ-n-プロピル (DprP)



フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)



フタル酸ジ-n-ペンチル(DPP)



フタル酸ベンジルn-ブチル(BBP)

図2 SPEED'98でリストアップされた9種類のフタル酸エステルの構造式

たが、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)、フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP)、フタル酸ジ-n-ブチル (DBP) の3種類について「頻度は低いものの、精巣卵の出現が確認された」とされた。ただし、「ヒト健康への影響評価のための哺乳類を用いた試験」においては、いずれのフタル酸エステルにおいても「明らかな内分泌かく乱作用は認められなかった」という結果が出ている。しかし、生体内試験 (*in vivo*) で成長抑制・肝臓肥大・精巣萎縮などが報告されており、その危険性も論議され始めている。

このように環境ホルモンとして疑われているフタル酸エステルであるが、その用途は医療用チューブ・血液バッグなどの医療器具や、壁紙・床材・天井材などの建材、電線の被覆材、農業用フィルム、ホース、自動車の内装材・家具などに使われるレザー、はきもの、衣類、包装用品、おもちゃなどに及んでいる。また、フタル酸エステルは塩ビ以外にも塗料、顔料、接着剤などにも使われており、その存在は現代生活において必要不可欠なものとなっており、実に幅広く使用されていることから、私たちの身の回りの様々なところで検出されている。したがって、生活環境中のフタル酸エステルを安全な方法で除去することが望まれる。そこで本研究では、主に下記の内容でフタル酸エステルの環境にやさしい処理法の開発に取り組んだ。

- (1) フタル酸エステルの光吸収帯が275 nm付近と短波長であることから、太陽光を直接照射しても分解できない。そこで太陽光に近い領域の光を利用して、光触媒や色素増感剤を用いた自然光による光分解を試みた。なお、光触媒には酸化チタン、色素増感剤には銅クロロフィリンナトリウム、ルテニウムポルフィリン錯体を用いた。
- (2) フタル酸エステルの吸着による除去を試みた。フタル酸エステルを吸着させる物質として、酸化チタン、活性炭、多硬質ガラス、海砂、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンの6種類を用いた。
- (3) ExTEND 2005 (環境省) の魚類を用いた試験結果を参考に、実際にフタル酸エステルの

生体内に及ぼす影響を確かめた。本実験では、主にキンギョを対象としたエストロゲン活性の有無を測定した。

実験

フタル酸エステルへの直接光照射

9種類 of フタル酸エステルをそれぞれヘキサンで溶解し、 1×10^{-3} mol/l の溶液を調製した。調製した溶液は、ガスクロを用い、光照射前のフタル酸エステルの量を測定した。光反応は調製した溶液（4 ml）をそれぞれ石英管（10 mm × 45 mm）に入れ、これに高圧水銀灯の光をそれぞれ照射した。照射は20分間隔で行い、その都度速やかにガスクロで反応を分析した。ガスクロ分析は3回行い、その平均値を結果とした。

光触媒存在下でのフタル酸エステルの光分解

3種類（DEHP, DBP, DCHP）のフタル酸エステルをそれぞれヘキサンで溶解し、 1×10^{-3} mol/l の溶液を調製した。調製した溶液は、ガスクロを用い、光照射前のフタル酸エステルの量を測定した。酸化チタンを水で溶き、ガラス棒に塗布した。パイレックス管（直径 8 mm × 長さ 20 cm）にガラス棒とフタル酸エステル溶液を入れ、高圧水銀灯の光を照射した。光照射は1時間間隔で行い、その都度速やかにガスクロで分析した。ガスクロ分析は2回行い、その平均値を結果とした。

フタル酸エステルの吸着による分解

吸着させる物質と3種類（DEHP, DBP, DCHP）のフタル酸のヘキサン溶液（ 1.0×10^{-3} mol/l）6 ml をサンプル管に入れ、よく振った。その後溶液をフィルターでろ過し、吸着反応したフタル酸溶液を取り出した。吸着されたフタル酸エステルをガスクロで分析した。吸着させる物質の量を変化させて、定量を繰り返した。

吸着剤

酸化チタンは和光純薬のアナターゼ型（空孔約 20~30 nm）のものを用いた（図3）。活性炭（空孔 50 nm 以上）は和光純薬の特級試薬を乾燥させて用いた（図4）。多孔質ガラスはシラスから合成したもの（空孔数 nm ~ 1 μm）を乾燥させて用いた（図5）。β及びγシクロデキストリン、海砂は和光純薬の特級試薬を用いた。

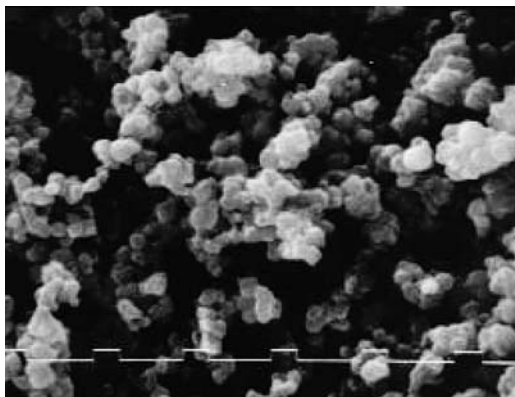


図3 酸化チタンの電子顕微鏡写真

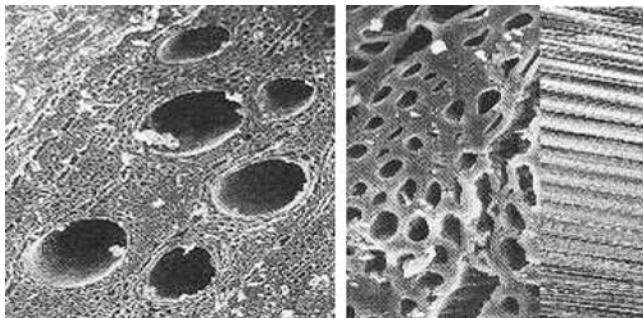


図4 活性炭の電子顕微鏡写真

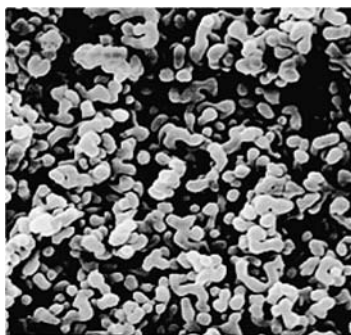


図5 多孔質ガラスの電子顕微鏡写真

フタル酸エステルの生体内への影響に関する実験

3種類のフタル酸エステルをそれぞれヘキサンで溶解し、 1×10^{-3} mol/lの溶液を100 ml調製した。海砂(30 g)を量り取り、フタル酸エステル溶液の中に入れた。エバポレーターを用いてヘキサンを揮発させ、フタル酸エステルが吸着した海砂のみを取り出した。蒸留水(1 l)にフタル酸エステルの吸着した海砂と、キンギョ(体長3~4 cmのワキン)を入れ24時間静

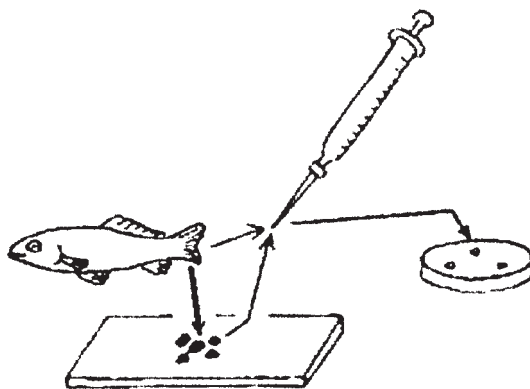


図6 被検血の検出プレート試料孔への添加

置した。対象実験として、水道水（1ℓ）に同じくキンギョを入れ、24時間静置した。次に、キンギョを蒸留水（1ℓ）に移し、ビテロジェニン誘導飼育として24時間静置した。キンギョ尻尾部より採血し、ビテロジェニン検出プレートの試料孔へ被検血液を添加した。室温～37℃で24時間以上静置させ、沈降輪形成の有無を確認した。沈降輪の直径を測り、検出されたビテロジェニン濃度を換算した。（直径8mmでビテロジェニン濃度200μg/ml）

機器及び器具

フタル酸エステルの定量には島津製作所のガスクロマトグラフィーGC-14Aを用いた。紫外可視光照射は英光社製高圧水銀灯（300W）を用いた。また、吸収スペクトルの測定は島津製作所のMulti Spec-1500を用いて行った。キンギョビテロジェニン検出には片山化学工業のキンギョビテロジェニン検出プレートキットを用いた。

実験結果及び考察

フタル酸エステルの光分解について

9種類すべてのフタル酸エステルにおいてスペクトルのピーク、つまり最大吸収波長は274～275nmで、紫外線の中でも比較的短波長の光をよく吸収するが、300nmより長波長の光はほとんど吸収しないことが判明した（表1）。

表1 フタル酸エステルの吸収特性

フタル酸エステル	λ max(nm)	ε(at λ max)
DEHP	275	1339
DEP	275	1505
DBP	274	1122
DCHP	274	1170
BBP	274	849
DIBP	274	1158
DnHP	275	1008
DprP	275	833
DPP	275	1071

フタル酸エステルの光照射（<300nm）実験

9種類のフタル酸エステルに300nmより短波長の光（紫外線）を照射し、経時変化を測定した。光照射には石英管を用いることで、300nmより短波長の光が透過するようにした。

その結果、9種類すべてにおいて、300nmより短波長の光を照射することで照射開始時より60～120分で効率よく100%分解されることが明らかとなった。

フタル酸エステルの光照射（>300nm）実験

9種類のフタル酸エステルに300nmより長波長の光（可視光）を照射し、経時変化を測定した。光照射にはパイレックス管を用い、300nmより長波長の光が透過するようにした。

60分間の照射を行なったが、9種類すべてにおいて、ほとんど変化は見られなかった。フタル酸エステルはわずかではあるが300nm付近に吸収のすそのがあることから、ある程度は分

解されることを予想したが、実際にはほとんど分解されなかった。

以上の実験結果から、9種類のフタル酸エステルへの光照射では紫外線照射により効率よく分解することが判明した。なお、分解生成物の化学構造については現在検討中である。一方、300 nmより長波長の光はほんのわずかにしか吸収しないことから、可視光や太陽光などの自然光での分解は起こりにくいことが判明した。

フタル酸エステルの光触媒を用いた光分解について 酸化チタンを用いた実験

フタル酸エステルは300 nmより長波長の光をほとんど吸収しないことから、フタル酸エステルに300 nmより長波長の光を直接照射してもほとんど分解されない。そこで、可視光を効率よく吸収する性質のある光触媒を利用することで、分解されるのではないかと予測した。光触媒には多くの種類があるが、本実験では、最も代表的な光触媒である酸化チタン（アナターゼ型）を使用した。

光触媒の中で、最近注目を集めているのが酸化チタン（ TiO_2 ）である。酸化チタンは、屈折率が大きく光をよく散乱する性質がある。また、可視光は吸収せずに反射するが、400 nm以下の波長の光を強く吸収する。酸化チタンの光触媒としての一般的機能には、汚れの分解、消臭、抗菌、有害物質の除去、ガラス・鏡の曇り防止、防汚などがある。また、酸化チタンは白色着色料として、塗料をはじめ食品にも広く使われている。さらに、不透明化剤、乳白色剤として、ホワイトチョコレート、ホワイトチーズ、砂糖かけ菓子などにも使用されている⁷⁾。

酸化チタンを用いた太陽光照射実験

酸化チタン（アナターゼ型）による光触媒反応を利用し、300 nmより長波長の光での分解を試みた。高圧水銀灯を光源とした実験では、酸化チタンを用いることにより300 nmより長波長の光による光分解が可能であったが、光源が太陽光になると同じ結果は得られなかった。その理由として、実験日の光量が、光触媒反応に必要なだけの十分な光量ではなかったことが考えられる。また、酸化チタンの光触媒反応とともに、酸化チタンによる吸着も起こっていることが予想された。

図7は太陽光照射前と照射後のフタル酸エステルの分解をガスクロで定量した結果である。光

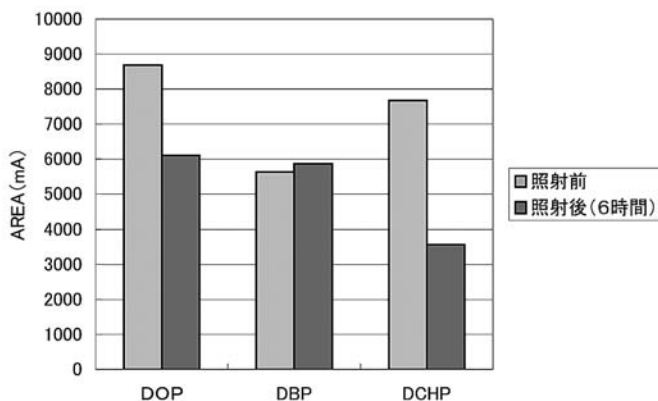


図7 フタル酸エステル3種類の酸化チタンを用いた太陽光照射

照射前と比較してDEHPは30%減少し、DCHPは54%減少した。DBPにおいては4%増加した。DEHPとDCHPにおいてみられるフタル酸エステル量の減少については、太陽光による光分解というよりは、酸化チタンへの吸着によるものではないかと予測した。また、3種類すべてにおいて減少しなかった理由については、光触媒反応に必要なだけの十分な光量が得られなかったためではないかと推測された。

フタル酸エステルの色素増感剤を用いた光分解について

色素の一種であるルテニウム錯体を酸化チタンに吸着させ、色素増感作用を利用してフタル酸エステル分解の効率化を試みた。その結果、色素を吸着させた場合の方がわずかながら分解が早くなり、色素増感作用の効果が得られた。しかし分解に約10時間かかっていることから自然光での速やかな分解は難しいと予測される。一方、銅クロロフィリンナトリウムによる色素増感反応ではその効果が認められなかった。

表2 1時間あたりの平均減少率

	DOP(%)	DBP(%)	DCHP(%)
銅クロロフィリンナトリウム	9.0	7.6	10.0
ルテニウムポルフィリン錯体	9.0	10.0	12.5

1時間あたりの平均減少率を比較してみると、色素銅クロロフィリンナトリウムよりも、色素ルテニウムポルフィリン錯体の方が分解が早いことがわかった。

両色素とも分解に時間がかかり自然光で分解できるほどの効率化には至らなかった。色素吸着の方法や光照射の方法、光源についてもっと改善、工夫すべき点があることが判明した。

フタル酸エステルの吸着による除去について

吸着実験

ここでは光分解以外の方法で、フタル酸エステルを環境中から除去することを目的とした。フタル酸の酸化チタンを用いた光照射の実験において、フタル酸が酸化チタンへ吸着されたのではないかと予測したので吸着によるフタル酸エステルの除去を試みた。吸着させる物質としては、酸化チタン、活性炭、多孔質ガラス、海砂、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンを用いた。これらは、万が一環境中に流出しても、生態系に悪影響は与えないと考えられる物質である。

表3に吸着物質0.25gに対するフタル酸エステルの吸着率を示した。DEHP、DCHPは、活性炭>酸化チタン>多孔質ガラス> β -シクロデキストリン \geq γ -シクロデキストリンの順に吸着されやすい。 β -シクロデキストリンと γ -シクロデキストリンの除去率はほぼ同じだった。海砂にはほとんど吸着されなかった。

DBPにおいては、活性炭>酸化チタン> β -シクロデキストリン \geq γ -シクロデキストリンの順に吸着されやすく、 β -シクロデキストリンと γ -シクロデキストリンの除去率はほぼ同じだった。多孔質ガラス、海砂にはあまり吸着されなかった。

表3 吸着物質0.25 gに対するフタル酸エステルの吸着率(%)

吸着させる物質	DEHP(%)	DBP(%)	DCHP(%)
活性炭	96.4	95.9	97.9
酸化チタン	77.1	78.6	82.7
多孔質ガラス	37.1	7.70	16.2
β -シクロデキストリン	15.6	19.7	11.2
γ -シクロデキストリン	15.4	18.6	34.7
海砂	0.70	8.30	10.5

若干の実験誤差はあるものの全体的に、活性炭>酸化チタン> β -シクロデキストリン> γ -シクロデキストリンの順に吸着されやすい。それぞれの吸着させる物質の空孔の大きさは、活性炭50 nm以上、酸化チタン20~30 nm、多孔質ガラス数 nm~10 μ m、 β -シクロデキストリン0.85 nm、 γ -シクロデキストリン0.70 nmである。これらのことから、空孔の大きさが大きいほど吸着されやすいということが考えられる。海砂には吸着能力がないことがわかった。

吸着実験において、フタル酸エステルの吸着による除去が可能であることがわかった。吸着されやすいかどうかは、フタル酸エステルの種類にはほとんど関係なく、吸着させる物質の種類によって決まることも判明した(図8, 9, 10)。本実験では、空孔の大きさに関係することが推測された。酸化チタン、活性炭など、細孔の大きい物質に吸着されやすいことがわかった。

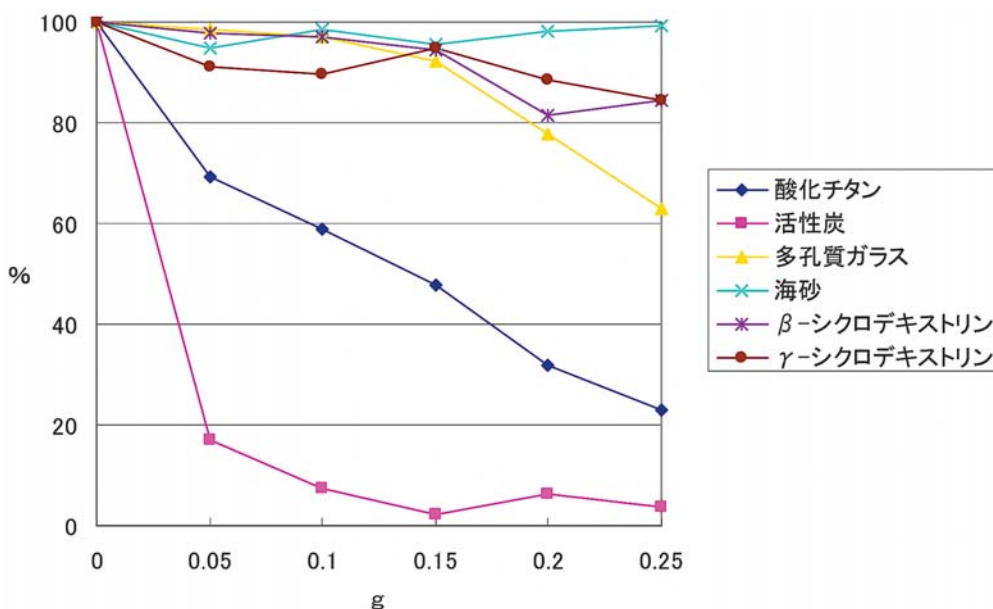


図8 吸着によるDEHPの除去率

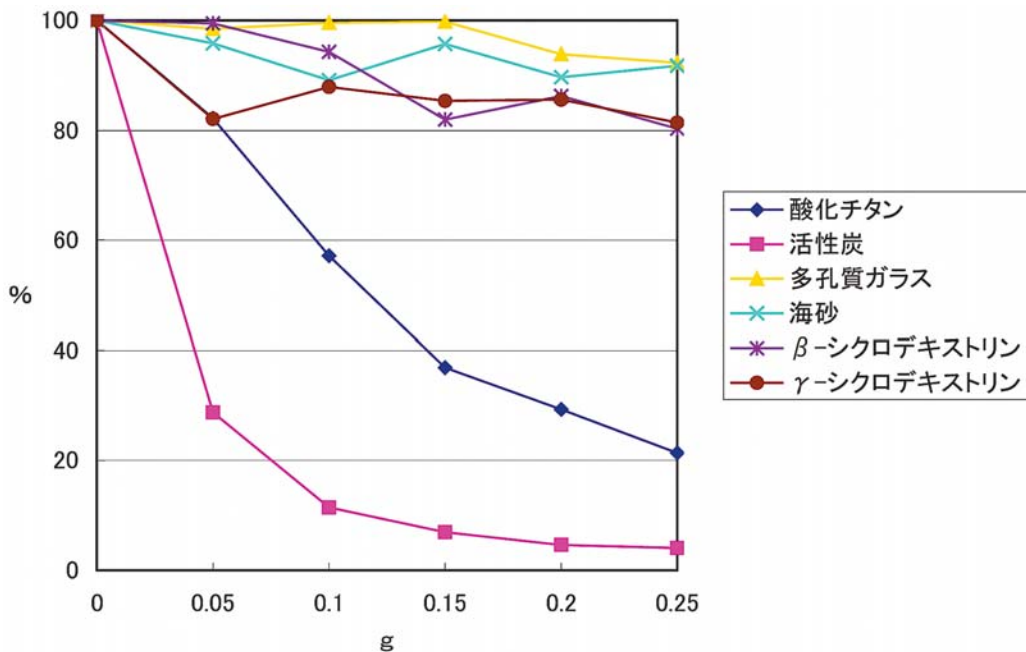


図9 吸着によるDBPの除去率

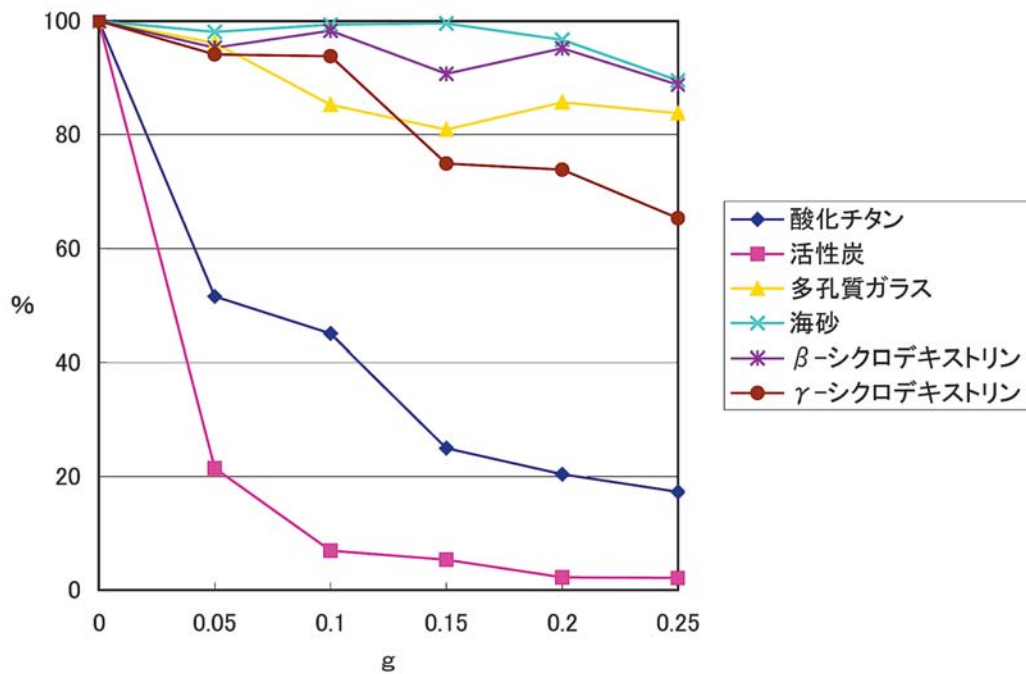


図10 吸着によるDCHPの除去率

フタル酸エステルの生体内への影響について

フタル酸エステルの体内動態

フタル酸エステルの生体内の挙動については動物実験等で既に研究が進められている。可塑剤工業会が示した見解ではフタル酸エステルが体内に入った場合の挙動について、「生体内において容易に代謝、排出され、例えば犬への経口投与の場合、24時間以内に約90%が尿などとともに体外に排出される」としている⁷⁾。

特に、最も生産量の多いDEHPの体内動態については既に多くの報告があり、主な実験動物であるげっ歯類とヒトを含む霊長類の間の動物種間差もかなり明らかになっている。摂取されたDEHPは様々な体内組織中に存在する加水分解酵素（リパーゼ）によりMEHPと2-エチルヘキサノールに分解される（図11）。特に、膵臓に最も高レベルで存在するリパーゼ等の消化酵素を含む膵液が消化管に分泌されるため、消化管内でDEHPは容易に加水分解される。MEHPはさらに体内で酸化的に代謝され、生成した代謝物のいくつかは抱合体として排泄される。また、MEHPがさらに加水分解を受け、少量のフタル酸エステルを生成すると報告もある。2-エチルヘキサノールは酸化により、主に2-エチルヘキサノ酸などに変換され、尿中に排泄される⁸⁾。

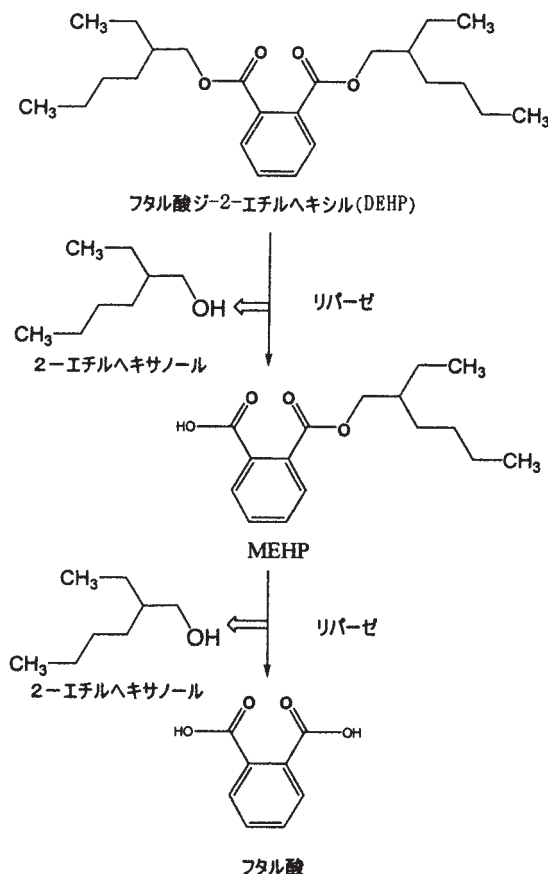


図11 DEHPの代謝経路

アメリカ疾病管理予防センター（CDC）は尿サンプルを用いて、体内で代謝された代謝産物を測定することにより、フタル酸エステル類のヒトへの暴露状況に関する研究を行なった。1988～1994年の間、20～60歳（平均年齢37.4歳、女性56%）の289人の尿を分析した結果、DEHP、DBP、DCHPについては以下の通りである。今後の研究という観点で、CDCは「初めて人の尿からフタル酸エステル類の代謝産物を測定した。そして、一般の人たちが高濃度のフタル酸エステル類に暴露していることを知った。環境中の存在を知るのは重要なことである。しかしもっと重要なことは、私たちの体の中に何が存在するかということだ。」と述べている。

表4 尿中のフタル酸エステル代謝産物濃度(ppb)

フタル酸エステル	代謝産物	尿中の濃度 (ppb)	
		最大	平均
DEHP	MEHP	6.6	3.5
DBP	MBP	4,670	41.5
DCHP	MCHP	3.7	0.3

また最近では、硫酸化により環境ホルモンを排泄する代謝機能について研究されている。環境ホルモンは水に難溶のため、水とはなじまず体内で脂肪組織に蓄積してしまう。これを防ぐために、本来ヒトには環境ホルモンを硫酸化して排泄する機能が備わっている。細胞質に存在する硫酸転移酵素が触媒となり、環境ホルモンを硫酸化することで水となじみやすい物質に変換し、尿中への排泄を促す。1990年後半には、ヒトにおいて少なくとも12種以上の硫酸転移酵素の存在が明らかになっている⁹⁾。

キングヨを用いたエストロゲン活性の測定

一般にヒトなどのように高等な生体機能を持たない生物は、環境ホルモンの影響を非常に受けやすいといわれている。したがって、排水などに混入した環境ホルモンが河川や海洋に流れ込み、水圏生物の生殖過程に深刻な影響を与えることが危惧されている。この環境ホルモンの作用メカニズムの一つとして「本来ホルモンが結合すべきレセプターに化学物質が結合することによって、遺伝子が誤った指令を受け、本来のホルモンと類似の作用がもたらされる」ことが解明されている。フタル酸エステルが、生体内に入りエストロゲンレセプターと結合することによって、エストロゲン（女性ホルモン）と類似の作用をもたらせる働きを、エストロゲン活性と呼ぶ。

ビテロジェニン（Vitellogenin: Vg）は、卵生脊椎動物の卵黄に含まれるりんタンパク質の前駆体で、エストロジェンの刺激により鳥類、は虫類、両生類、魚類などの肝臓で生合成され、血中に分泌されるメス特異のタンパク質である。魚類のビテロジェニンは、カルシウム、鉄、亜鉛、カロチノイドを結合する分子量33～60万の糖、脂質、リンを含む複合タンパク質であり、血液中にホモダイマーとして存在する。このビテロジェニンをバイオマーカーとして環境汚染を評価する方法は、イギリスのSumpterらによって始められた。ビテロジェニンは卵黄形成期のメス血液中出现するタンパク質であるが、オスにもエストロゲン処理を行なうことにより誘導されることから、オス魚でビテロジェニンが検出されることは、環境水から直接もしくはエサを通して外因性のエストロゲン様物質（環境エストロゲン）に曝されたことを意味する。このこ


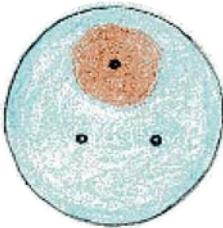

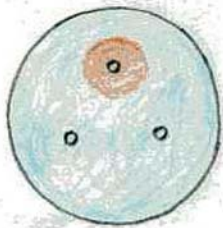
とから、血中ビテロジェニン^①は環境エストロジェンの影響を評価する生物指標（バイオマーカー）として利用することができる。


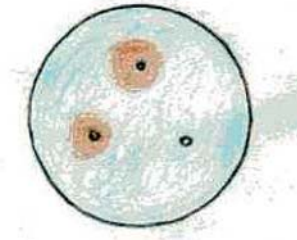

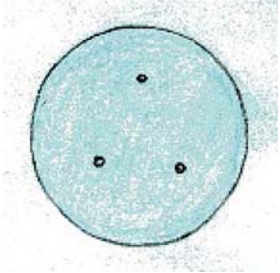
このビテロジェニンの測定法としては、酵素抗体法（エンザイムイムノアッセイ）や放射免疫測定法（ラジオイムノアッセイ）などが実施されている。これらの方法は、特殊な施設や機器を必要とすること、また魚類の血中ビテロジェニン濃度は、数ng/ml～数十mg/mlの範囲で広く変動することから試料の希釈操作が煩雑になることにより、容易に取り扱うことが困難である。寒天ゲル内一元放射免疫拡散法（Single radial immunodiffusion：SRID法）は、抗体を比較的多く要するなどの問題はあるものの1次スクリーニングとして検出するには簡便な方法であると考えられる。本実験では、SRID法を応用した簡易検出プレートキットを用い、キンギョを対象としてフタル酸エステルのエストロジェン活性の有無を測定した。

この実験ではキンギョをフタル酸エステル水溶液に暴露させなくてはならないが、フタル酸エステルは水に溶けない。そのため本実験では、フタル酸エステルを海砂に吸着させ、その海砂を水に入れることで、水中にフタル酸エステルが溶出するようにした。また、キンギョは雌雄の区別が難しいため、体長3～4cmのキンギョを用いることで、オスもしくは未成熟（卵黄形成期以前）のメスでの実験とした。

DEHP、DBP、DCHPのすべてにおいて沈降輪が確認できた。沈降輪の大きさ（＝ビテロジェニン濃度）については、3種類に極端な違いはみられなかった。水道水（対象実験）においては、沈降輪は確認できなかった。

表5 被検血液添加後の沈降輪の有無

	写真・スケッチ		沈降輪の直径
DEHP			15 mm
DBP			10 mm

DCHP			8mm
対象実験 (水道水)			確認されず

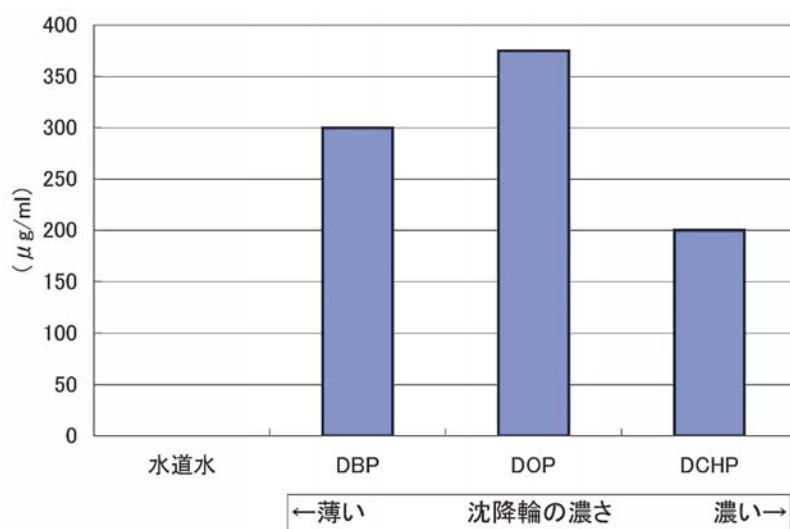


図12 キンギョビテロジェニン検出濃度結果

3種類すべてにおいて沈降輪が確認でき、また対象実験である水道水では確認できなかったことから、フタル酸エステルがエストロゲン類似作用をもつことが少なくともキンギョを対象として確認できた。

まとめ

本研究では、フタル酸エステルの生体内に及ぼす影響を確かめるとともに、光触媒や色素増感剤を用いた光分解、吸着による除去など、フタル酸エステルの環境にやさしい処理法の開発に取り組んだ。

9種類 of フタル酸エステルの紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、最大吸収波長は9種類すべてにおいて274～275 nmであった。しかし、300 nmより長波長の光はほんのわずかにしか吸収しないことから、自然光すなわち太陽光での分解はできないことが判明した。

酸化チタン（アナターゼ型）による光触媒反応を利用し、300 nmより長波長の光でのフタル酸エステルの光分解を試みた。高圧水銀灯を光源とした実験では、酸化チタンを用いることにより300 nmより長波長の光による分解が可能であったが、光源が太陽光になると同じ結果は得られなかった。その理由として、実験日の光量が、光触媒反応に必要なだけの十分な光量ではなかったことが考えられる。また、酸化チタンの光触媒反応と平行して、酸化チタンによる吸着反応も行われていることが推測された。

色素増感作用を利用して、自然光での分解を目標とした光分解の効率化を試みた。色素増感剤として代表的な、銅クロロフィリンナトリウムとルテニウム錯体を使用した結果、銅クロロフィリンナトリウムについては色素増感作用の効果が得られなかった。ルテニウム錯体については若干の効果が得られた。1時間あたりの平均減少率を比較してみると、色素銅クロロフィリンナトリウムよりも、色素ルテニウムポルフィリン錯体の方が分解が若干早いことがわかった。しかし両色素とも分解に時間がかかり自然光で分解できるほどの効率化には至らなかった。色素吸着の方法や照射の方法、光源についてもっと改善、工夫すべき点があることが判明した。

吸着によるフタル酸エステルの除去を試みた。吸着させる物質としては、酸化チタン、活性炭、多孔質ガラス、海砂、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンなどの環境にやさしい物質を用いた。その結果、吸着の程度は吸着させる物質の空孔の大きさに関係し、酸化チタン、活性炭など、細孔の大きい物質に吸着されやすいことがわかった。このことから、フタル酸エステルの吸着による除去が可能であると考えられた。

フタル酸エステルの生体内への影響を確認するため、キンギョを対象としたフタル酸エステルのエストロゲン活性の有無を測定した。3種類（DEHP, DBP, DCHP）のフタル酸エステル溶液で実験した結果、すべてにおいてエストロゲン類似作用が確認できた。今後、水中のフタル酸エステル濃度と血液中のビテロジェニン濃度の関係や、どの程度のビテロジェニンが検出されると異常であるか、またビテロジェニンの誘導がオス魚の生殖にどのような影響を及ぼすかなどについて検討する必要がある。

参考文献

1. 可塑剤工業会 <http://www.kasozai.gr.jp/>
2. 内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について－環境ホルモン戦略計画－SPEED'98環境省（1998）
3. 化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針について－ExTEND2005－環境省（2005）
4. 卵黄形成時に卵母細胞に吸収され、卵黄の原料となるメス特有の蛋白質であるビテロジェニンがオスの体内にも見られる現象を観察する実験手法
5. 受精卵の段階から成熟期を通して試験物質に暴露させて生殖組織への影響などを観察する実験手法
6. 少なくとも2世代にわたり試験物質に暴露することで全生涯を通しての影響を把握する実験手法
7. 大谷文章 光触媒のしくみが分かる本 株式会社技術評論社（2003）
8. 中西準子, 吉田喜久雄, 内藤 航 詳細リスク評価書シリーズ1, フタル酸エステル-DEHP- 丸善株式会社（2005）
9. 水光正仁, 硫酸化により“環境ホルモン”を排泄する機構