

水環境中における非フタル酸系可塑剤の測定法の確立と汚染実態の解明

人間科学研究科 博士前期課程2年 鈴木 ありさ

1. はじめに

1-1. 可塑剤について

私たちはプラスチック製品により、暮らしが豊かになっている。プラスチックには、多種類の樹脂添加剤が少量ずつ配合されており、その添加剤により製品として機能を維持し、新たな機能を付与することができる。可塑剤は添加剤の一種で、製品に耐久性、弾力性、柔軟性を与える物質である (Wilkes et al. 2005)。フタル酸系、リン酸系、アジピン酸系など種類が豊富であり、特にフタル酸エステル類が主に使用されてきた。

1-2. フタル酸系可塑剤について

フタル酸系可塑剤 (PAE) は、パーソナルケア製品、化粧品、食品容器・食品包装材、塗料、接着剤、電線ケーブル、玩具、医療用チューブや医療機器、腸溶性コーティングを施した医薬品錠剤、栄養補助食品など、多くの市販製品の成分として使用されている (P.R.Graham 1973; LCSP 2011)。したがって、PAE が環境中に大量に放出され、大気、飲料水、堆積物等から遍在的に発見されている (Ruthann A.Rudel et al. 2009; Rongli Li et al. 2017; Kim et al. 2020)。PAE は、発癌性やエストロゲン特性が疑われる物質である。実験動物を用いた毒性試験において、PAEのうち一部は、肝毒性や生殖・発生毒性を示すことが明らかになっている (食品安全委員会 2010)。このような潜在的リスクから、日本や欧州など各国で、PAEの小児

用玩具への使用が規制された (EU Directive 2005)。乳幼児は、おしゃぶりや人形を直接口に入れるため、PAEが使用される玩具の健康への影響が懸念された (CPSC 2010; Kamrin 2009)。PAEの使用に関する法律上の措置により現在は、アジピン酸エステル類、クエン酸エステル類、トリメリット酸エステル類の非フタル酸エステル系可塑剤 (NPPs) が産業市場でPAEに取って代わるようになってきている。

1-3. 目的

NPPsは、PAEと同様に用途が広く、既にもある程度存在していると考えられる。しかし、NPPsの汚染実態についての報告はほとんどなく、未知な部分が多い。そこで本研究では、NPPsの分析法の確立と水環境中の汚染実態を把握し、分布の特徴を明らかにすることを目的とした。また、PAE濃度との比較も行った。対象としたNPPsは8種類であり、それぞれ化粧品や食品包装材、建材、ポリ塩化ビニル (PVC) 樹脂の可塑剤、医療機器に使用されている (Fromme et al. 2016)。PAEは15種類を対象とした。(表1)

表1 対象としたNPPsとPAE

略号	物質名	略号	物質名
DIBA	diisobutyl adipate	DMP	Dimethyl phthalate
HFIDP	4,4-(Hexafluoroisopropylidene)diphenol	DEP	Diethyl phthalate
ATBC	acetyl tributyl citrate	DIBP	Diisobutyl phthalate
DEHA	diethylhexyl adipate	DBP	Dibutyl phthalate
DOZ	Bis(2-ethylhexyl) azelate	DMEP	bis(2-Methoxyethyl)phthalate
DEHT	diethylhexyl terephthalate	DINP	Dinonyl phthalate
DEHS	Bis(2-ethylhexyl) sebacate	BMPP	bis(4-Methyl-2-pentyl)phthalate
TOTM	trioctyl trimellitate	BEEP	bis(2-Ethoxyethyl)phthalate
		DPP	Dipentyl phthalate
		BBP	Benzyl butyl phthalate
		DBEP	bis(2-n-butoxyethyl)phthalate
		DCHP	Dicyclohexyl phthalate
		BEHP	bis(2-Ethylhexyl)phthalate
		DnOP	Di-n-octyl phthalate
		DHP	Dihexyl phthalate

2. 分析法の確立

2-1. 分析方法

GC/MSによるNPPsとPAEの同時分析方法を開発すると同時に、NPPsとPAEの添加回収試験を行った。底泥試料はLiら（2017）が用いた方法を少し改変した。簡単に言えば、ジクロロメタンで抽出後Sep-pak Silicaで精製し、GC/MSで測定した。生物試料は底質試料と同様の方法で行った。

2-2. 結果

水試料ではカラムはInertSep Pharma FF、溶媒はジクロロメタンを使用した固相抽出により、GC/MSによるNPPsとPAEのpptレベルの測定が可能であることがわかった。水試料、底質試料、生物試料による添加回収試験の結果より、回収率が60%以上であった。再現性は良好であり、実試料に適用可能であると確認された。

3. 汚染実態調査

3-1. 調査対象水域

河川域（津門川と武庫川）で表層水を、沿岸域（気仙沼湾と油壺湾）で表層水と底質を、干潟（金田見立て海岸と富津干潟）で表層水と底質とアマモを採取した（図1）。



図1 調査地点

3-2. 分析方法

水試料は1L採水し、Pharma FFで抽出した後に濃縮し、GC/MSで測定した。底質試料と生物試料は、ジクロロメタンで抽出後Sep-pak Silicaで精製し、GC/MSで測定した。

3-3. 結果及び考察

3-3-1. 河川域

河川域では、NPPsが水中から数百から数千ng/L検出された。PAEよりも約4-10倍濃度が高く、NPPsによる汚染が進んでいることがわかった。河川域の濃度分布から、NPPsの汚染源が都市域、家庭排水、ゴルフ場、道路排水、水道管整備等の工事などに推定された。調査場所別の個々の物質の濃度から、ATBCは武庫川で、DOZは津門川で検出され、両河川の周辺環境特有の結果であると推測された。PAE15種では、EU REACH規則・ROHS指令の対象物質であるDBP、BBP、BEHPが両河川で検出された。規制後も以前からの蓄積や以前のプラスチック製品からの溶出により河川水が汚染されていることがわかった。

3-3-2. 沿岸域

沿岸域では、NPPsが水中から数千ng/L検出され、底質からは数千 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry検出された。表層水と底質共に、PAEよりも約1-5倍濃度が低かった。従って、沿岸域では未だPAEが蓄積されており、代替物のNPPsもPAEの様に汚染が進んでいることがわかった。沿岸域の濃度分布から、NPPsの汚染源が養殖場、船舶、漁具に推定された。また、湿地や湾奥、船舶の活動がある地点に分布しやすいと推定された。両沿岸域で検出されたPAEは、河川域でも検出されたDBPとBEHPであった。

3-3-3. 干潟

干潟の、水質と底質のNPPs総濃度は、PAE総濃度よりも2倍以上少なかった。上記した沿

岸域と同様の結果であったが、表層水と底質共に干潟で、気仙沼湾と油壺湾よりもNPPs総濃度が低かった。これは、干潟の有機物の分解機能による影響が予想された。アマモ場内外の水質と底質ではアマモ場内でNPPs濃度が高い傾向がみられた。また、アマモ場内で濃度の季節変動に差異がみられ、NPPs汚染源としてアマモの成長期、潮干狩り等の人工活動が推定された。アマモ中のNPPsとPAE総濃度は、約2倍NPPsが高かった。水からアマモへの濃縮係数より、NPPsはアマモに蓄積しやすい物質であると推定された。PAEは、表層水、底質、アマモ全てで、BMPP、DBEP、BEHP、DnOPが検出された。特に規制対象のBEHPは底質だけでなく、アマモにも蓄積しやすいことがわかった。以上のことから、BEHPによる水環境の汚染が続いていることが示唆された。

以上のことから、NPPsもPAEの様に水環境中で汚染が進んでいることがわかった。また、サンプリング月により物質の環境中濃度が変動しており、汚染実態を把握し要因を特定するためには更なる長期的なモニタリングを行う必要があると考えられた。さらに、NPPとPAEがアマモに蓄積していることが示唆されたことで、可塑剤の生態影響を考える上で重要な報告であると考えられる。今後は、アマモに蓄積した後のNPPsの行方調べるなど、NPPsの汚染実態をさらに解明するために研究調査が必要である。

4. 引用・参考文献

- Fromme, H., Schütze, A., Lahrz, T., Kraft, M., Fembacher, L., Siewering, S., Burkardt, R., Dietrich, S., Koch, H.M., & Völkel, W., (2016). *Non-phthalate plasticizers in German daycare centers and human biomonitoring of DINCH metabolites in children attending the centers LUPE 3*: Int. J. Hyg. Environ. Health 219,33-39.
- Kamrin, M.A. (2009). *Phthalate Risks: Regulation, and Public Health: A Review* J.Toxicol. Environ.Health.B. Crit. Rev.,12,157-174
- Kim, Young-Sun Lee, & Hyo-Bang Moon (2020). *Occurrence, distribution, and sources of phthalates and non-phthalate plasticizers in sediment from semi-enclosed bays of Korea* Soy, Marine Pollution Bulletin,151
- Li, R., Liang, J., Gong, Z., Zhang, N., & Duan, H (2017). *Occurrence, spatial distribution, historical trend, and ecological risk of phthalate esters in Jiulong River, Southeast China*, Science Total Environment. 580,388-397
- Lowell Center For Sustainable Production (2011). *Phthalates and Their Alternatives: Health and Environmental Concerns*. Official Journal of the European Union (2005). DIRECTIVE 2005/84/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL
- P.R. Graham (1973). *Phthalate ester plasticizers-why and how they are used*, Environmental Health Perspectives Vol.3,3-12
- Rongli Li, Jing, Liang, Hualing, & Duan, Zhenbin Gong (2017). *Spatial distribution and seasonal variation of phthalate esters in the Jiulong River estuary, Southeast China*, Marine Pollution Bulletin Volume 122, Issues 1-2,38-46
- Ruthann A. Rudel, & Laura J. Perovich. (2009). *Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air*, Atmospheric Environment Volume 43, Issue1, 170-181
- 食品安全委員会 (2010). フタル酸エステル類に関する知見の概要 (素案) 第14 回器具・容器包装専門調査 参考資料2 <<https://>

www.fsc.go.jp/fsciis/attachedFile/download?retrievalId=kai20130321ky1&fileId=320) (2023年1月27日)

US CPSC (2010) Review of Exposure and Toxicity Data for Phthalate Substitutes, U.S. Consumer Product Safety Commission, prepared by Versar, Inc. and Syracuse Research Corporation (SRC), January 15, 2010. Available at <<http://www.cpsc.gov/about/cpsia/docs/DMEP.pdf>> (2023年1月27日)

Wilkes, C.E, Summers, J.W, & Daniels, C.A. (Eds.) (2005) *PVC Handbook*.