

令和 6 年 5 月 11 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02777

研究課題名（和文）生活製品起源の未規制物質による水圏汚染機構の解明

研究課題名（英文）Study on the pollution mechanisms of unregulated chemicals originated from the household products in the aquatic environment

研究代表者

寺崎 正紀（Terasaki, Masanori）

岩手大学・人文社会科学部・教授

研究者番号：10363904

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,200,000円

研究成果の概要（和文）：日常的に使用する製品から生じる水質汚染物質の中でも、規制や水質基準の設定がない芳香族化合物に焦点を当て、水環境における種類や汚染濃度の実態を解明した。さらに生物に取り込まれた際に生じる毒性影響や水生生物への影響を明らかにするとともに、製品中の含有量解析とこれまで知られていなかった汚染発生源を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界的な水質汚染の実態解明や浄化技術の開発が見込まれるほか、製品の残留基準の検討など汚染対策や製品改良に向けた取り組みの加速が期待される。

研究成果の概要（英文）：The study focused on aromatic compounds, which are not regulated among water pollutants generated by products used in daily life, and clarified toxic effects when taken up by organisms and previously unknown sources of pollution.

研究分野：環境分析化学

キーワード：新規発生源 有機汚染物質 芳香族化合物 河川水質

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日用品には様々な化合物が使用されている。化粧品やパーソナルケア製品には静菌作用を有する防腐剤のヒドロキシ安息香酸エステル類（パラベン）、インクや感熱紙には発色感度や色素の保存性を高める増感剤が添加されている。これらパラベンや増感剤はいずれも分子構造の中に芳香環を有している。このため水道水中の塩素や生活排水の水処理工程においてベンゼン環上の水素が置換され、ハロゲン化体へと変換される可能性が指摘されている。塩素化および臭素化パラベンは河川水中からの検出事例もあり、このうち塩素化パラベンについては強毒性化や難分解性も報告されている。一方で臭素化パラベンの毒性や物性など環境特性については不明な点が多い。また増感剤の発生源の一つとして再生紙工場の排水が報告されている。しかしながら増感剤が古紙製品、例えばトイレトペーパーに残留していた場合には生活排水が新たな水質汚染源となり得るが、現時点でそのような可能性は検証されていない。

2. 研究の目的

本研究では、はじめに未解決である臭素化パラベンの毒性として、解毒代謝能および代謝活性化に関する知見を得るため肝 S9 存在下での受容体毒性試験を実施した。さらに生態系への影響を探る目的で藻類毒性試験も実施した。つぎに代表的な古紙製品としてトイレトペーパーを取り上げ、パラベンおよび増感剤の含有量を分析した。さらに下水放流域の河川水についてもモニタリングに取り組み、増感剤の新規発生源の解明に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 毒性試験

受容体毒性試験は、酵母レポーター遺伝子アッセイにより実施し、ヒト芳香族炭素受容体 およびヒトエストロゲン受容体 に対する結合活性を評価した。DMSO で溶解させた臭素化パラベンについてラット肝 S9mix より 1 時間代謝反応後の試料を供した (+S9 試験)。各試験における -ガラクトシダーゼの定量は、chlorophenol red- β -D-galactopyranoside (CPRG) により呈色後、吸光度 (540 と 690 nm) をプレートリーダーで測定した。藻類生長阻害試験は OECD テストガイドライン 201 に基づき実施した。藻類細胞数は 24、48、72 時間後に計測後の回帰式を求めて急性毒性の強さを表す EC50 (50% 生長阻害濃度) を推定した。

(2) 古紙製品の分析

製品 (日本、米国、カナダ、ベトナム製) 0.2g を秤量して酢酸エチルで超音波抽出した。各抽出物に DMSO を添加、減圧濃縮後、酢酸エチルで 1 mL ヘメスアップして GC-MS に供した。内部標準物質はパラベンの分析に対しては C13 ラベル化プロピルパラベン、増感剤の分析に対しては d10 アセナフテンまたはフェナントレンを使用した。

(3) 河川水のモニタリング

岩手県盛岡市から宮城県石巻市までの北上川流域 10 地点 (上流から k1 k10) で 2020~2022 年に計 4 回採水した。区間 k1~k5 は上流も含め再生紙工場はなく排水の影響も少ないと考えられる区間、k6 は再生紙工場排水が流れる支流との合流地点、k2 は流域最大の下水処理場処理水の放流地点である。河川水 1 L を GF/A でろ過して水と懸濁物質 (SS) に分別した。水は C18 固相抽出してヘキサンで溶出させた。古紙製品の分析と同様の手法を採用した。

4. 研究成果

(1) 肝 S9 による受容体毒性活性化能

芳香族炭素受容体活性試験では一臭素化体に活性が見つかり、その強度はベンジル、ブチル、イソブチル、エチルのエステル側鎖の順となることが判明した (図 1a と 1b)。エストロゲン受容体活性試験では二臭素化ベンジルパラベンの代謝活性化を確認した (図 2c と 2d)。つぎに藻類への急性毒性は一臭素化体が 18~7.8 mg/L、二臭素化体が 11~0.9 mg/L となり、臭素の置換数が多いほど強毒性であることが明らかになった。また臭素のないパラベンの急性毒性と同様エステル側鎖が大きい分子ほど高い毒性が検出された。

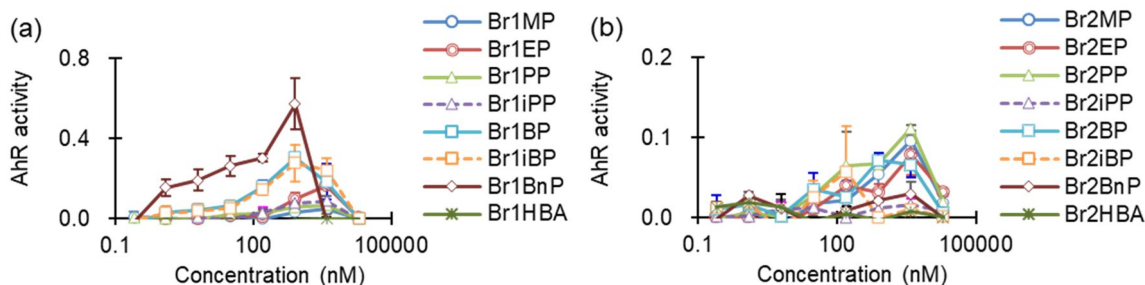


図 1. 肝 S9 存在下、芳香族炭素受容体活性の結果。一臭素化 (a) および二臭素化パラベン (b)。

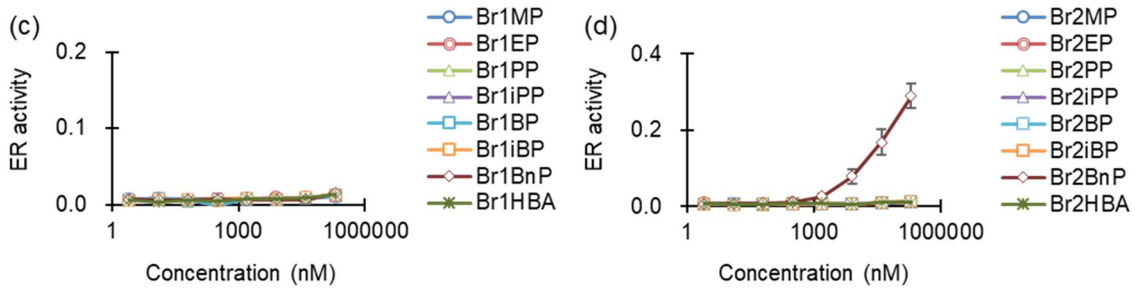


図2. 肝S9存在下、エストロゲン受容体活性の結果。一臭素化(c)および二臭素化パラベン(d)。

(2) 古紙製品中のパラベンおよび増感剤の含有量

10製品中の総濃度はパラベンが2.2~6.2(平均4.4)ng/gであった。各パラベンの濃度はメチル-、プロピル-、イソブチル、エチルパラベンの順であった。つぎに増感剤の総濃度は0.78~34(平均12)μg/gであった。6物質はすべての製品に含まれ、1,1-di(4-methylphenyl)ethaneはいずれの製品中においても最も高濃度であった(図3a)。

(3) 河川水の増感剤濃度

北上川から検出した増感剤の平均濃度は58~1167 μg/L、10地点の中央値が77 μg/Lであった(図3b)。また増感剤のSS中の濃度割合は平均で42%となった。7物質は期間中すべての観測地点から検出され、4,4'-dimethyldiphenylmethane、1,2-bis(3-methylphenoxy)ethane、diphenyl sulfoneが主要な化合物であることが判明した。調査期間を通じて、下水処理場そばの河川水と古紙製品との間には、増感剤の成分に高い類似性が見られた。この結果は古紙製品が増感剤水質汚染の発生源の一つであることを示唆している。

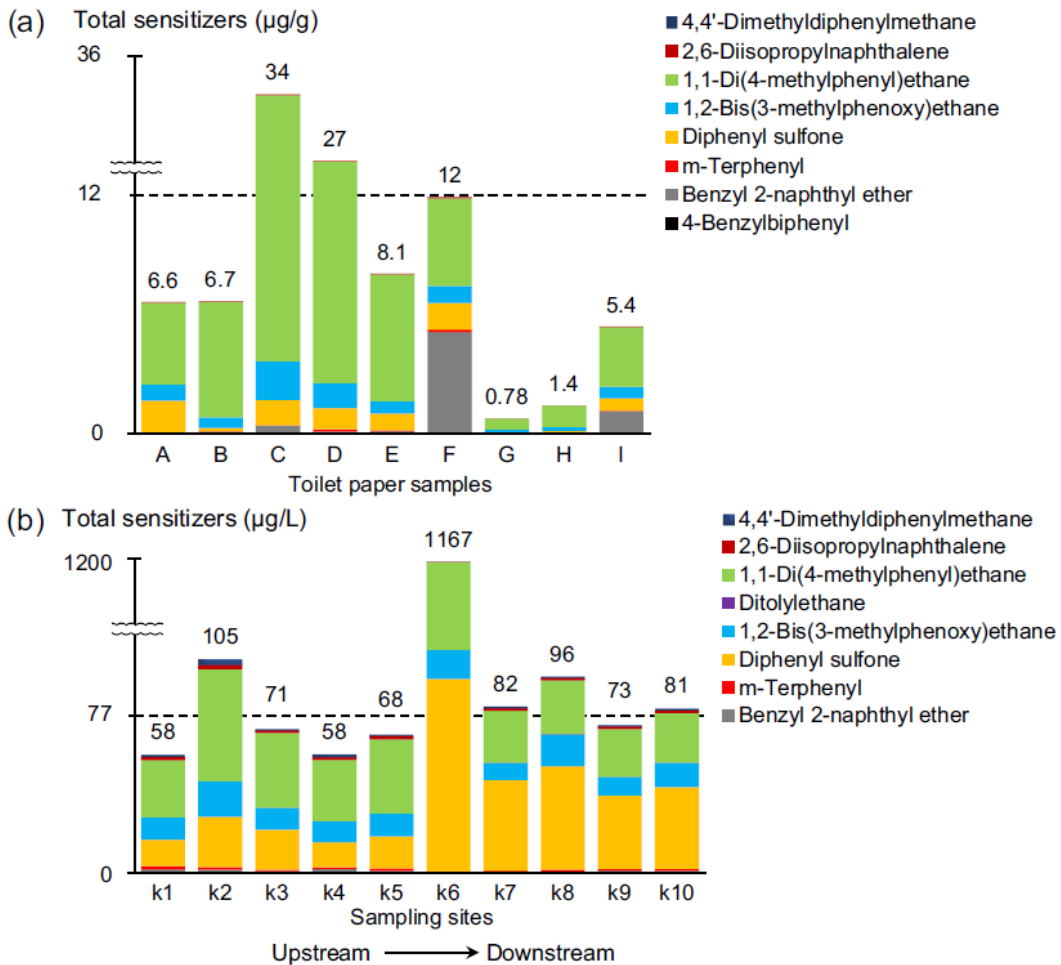


図3. トイレtpーパー製品(a)および2020~2022年における北上川(b)の増感剤総濃度。破線は製品の平均値(a)および北上川流域10地点の中央値(b)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshinari Yuta, Terasaki Masanori	4. 巻 22
2. 論文標題 Recycled toilet paper sensitizers, a novel source of contamination in rivers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 485 ~ 489
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10311-023-01686-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉成 裕汰、寺崎 正紀
2. 発表標題 河川から検出される増感剤とその発生源の考察
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 寺崎 正紀	4. 発行年 2022年
2. 出版社 日本工業出版	5. 総ページ数 6
3. 書名 環境浄化技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	Baylor University			