

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K20041

研究課題名(和文)合成香料を内包したマイクロカプセルが水生生態系に与える影響の検証

研究課題名(英文) Verification of effects of microcapsules containing synthetic fragrances on aquatic ecosystem

研究代表者

山室 真澄 (Yamamuro, Masumi)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：80344208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：市販の柔軟剤4製品を最適化した方法で分析した。各社ともほぼ同じ香料を組み合わせて使用していた。同じ方法で千葉県の人川の水を使って分析したところ、標準試薬にある12成分のうち10成分の人工香料が検出された。このことから、最適化した方法で環境水中の香料成分を検出できることが分かった。環境水にマイクロカプセルの形で拡散している場合、環境水を濾過して懸濁物を接触する二枚貝がマイクロカプセルを取り込んでいる可能性がある。そこで西日本の汽水湖沼および首都圏の感潮河川で漁獲されたヤマトシジミを提供いただき分析したところ、柔軟剤から検出された香り成分と似た組み合わせで人工香料が検出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

千葉県の人工河川の人川の水から、標準試薬にある12成分のうち10成分の人工香料が検出されたことは、揮発性かつ非水溶性の香料成分が環境水中に一定濃度存在していることを示す。これを可能にするメカニズムとして、マイクロカプセルに保護された形で環境中に拡散している可能性が確認できた。西日本の汽水湖沼および首都圏の感潮河川で漁獲されたヤマトシジミのどちらからも柔軟剤で検出された人工香料が検出されたことから、マイクロカプセルが懸濁物として濾過食者に取り込まれていることが明らかになった。また、都市・農村に関わらず、柔軟剤起源の人工香料が環境中に拡散している可能性が高いことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Four commercial softener products were analyzed in an optimized method. Each company used almost the same fragrances in combination. When the same method was used to analyze river water from an artificial river in Chiba prefecture, 10 of the 12 components in the standard reagent were detected as artificial fragrances. This proved that the fragrance component in the environmental water can be detected by the optimized method. If the fragrances dispersed in environmental water in the form of microcapsules, the bivalves that filter the particles in water may have incorporated the microcapsules. We analyzed the fragrance in *Corbicula japonica* caught in brackish waters in western Japan and tidal rivers in the Tokyo metropolitan area. An artificial fragrance was detected in a combination similar to the scent component detected from the softener.

研究分野：陸水学

キーワード：マイクロカプセル 柔軟剤 人工香料 ヤマトシジミ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究を申請した当時、水圏に大量に放出され、魚類などの水生生物への化学物質汚染をもたらすとして「マイクロプラスチック」が注目されていた。マイクロプラスチックはプラスチック製品が環境中で分解されて細くなったもので、形状やサイズは様々である。多方面からの研究成果が蓄積されていて、2016年5月に国連環境計画が発表した「海洋プラスチック廃棄物の脅威に関する報告書」では、マイクロプラスチックはPCBやDDTなどの有害物質を含むことが多く、それらが海中の生物や物質と反応することでより毒性が強くなる恐れがあると指摘されていた。

これに対して柔軟剤中のマイクロカプセルの水環境中での挙動や、それが魚類などの水生生物に与える影響については、検索した限り全く研究例がなかった。日本における柔軟剤の使用量は顕著な増加傾向にあり、2010年時点で消費者の柔軟剤使用率は8割を超えていた。特に洗濯のたびに柔軟剤を使用する割合は、1991年は28%であったのが、2010年には62%にまで増加していた(上西ほか、2015)。それに伴って健康被害を訴える人が増え、「香害」という新語が使われるまでに至っていた。その香り成分は合成されたもので、柔軟剤以外にもパーソナルケア製品に汎用されている。脂溶性が高く、生体内に高濃度で濃縮される可能性があることから、環境中での動態や生態影響に関する研究事例も増えていた。合成香料の中でも特にムスクシレン、ムスクケトン、1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-2-benzopyran(HHCB)、および7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetrahydronaphthalene(AHTN)の研究事例が多く、特にHHCBやAHTNは内分泌攪乱作用が確認されており(Li et al., 2013)。ヒトや生態系への悪影響が懸念されていた。

ヒトへの影響を踏まえて食品中の合成香料を分析した日本の研究結果では、飲料水の群を除く13の食品群のうち、魚貝類のみから合成香料が検出された(仲谷ほか、2012)。スペインでの食材となる魚貝類の調査でも、すぐにヒト健康に影響する濃度ではないが、すべてのサンプルでHHCBとAHTNが検出されていた(Trabalon et al., 2015)。合成香料は脂溶性が高い、即ち本来疎水性で水に溶けないため、水圏に生息する魚貝類に疎水性の合成香料が取り込まれる、未知のメカニズムの存在が予測された。

2. 研究の目的

柔軟剤は「洗濯」という日常行為によって大量に水圏に排出される。この柔軟剤には、近年特に、香りの持続効果を強調する製品が増えている。そこで水圏中にマイクロカプセルに内包されて香り成分が拡散し、粒子状物質であるマイクロカプセルを取り込むことによって人工香料が魚介類に取り込まれたと推察した。そこで本研究では、

水圏環境中に柔軟剤起源の香料成分が検出されるほど存在するか。

柔軟剤起源の香料成分と同じ組み合わせの香料が、魚介類から検出されるか。

によって、柔軟剤中のマイクロカプセルによって香り成分が魚介類に取り込まれる可能性を検証することを目的とした。

3. 研究の方法

日本では多種類の柔軟剤が販売されているが、その香料成分は製品に明記されていない。そこで8種類の柔軟剤について分析した既報(静岡県環境衛生科学研究所, 2014)で複数の製品から検出されている香り成分を確認し、それらの成分が含まれている混合標準物質として、Restek社の(Bellefonte, PA, USA)を選定した。混合されている香り成分はethyl butyrate, d-limonene, eucalyptol, geraniol, benzoic acid, trans cinnamaldehyde, 3,7-dimethyl-7-hydroxyoctanal, thymol, cinnamyl alcohol, cinnamyl acetate, vanillin, benzyl salicylateである。なお静岡県環境衛生科学研究所(2014)では魚介類からの検出が報告されているHHCBやAHTNは報告されていなかった。

標準物質に含まれている香り成分を、柔軟剤よりはるかに低濃度での存在が予想される環境水や動物から検出するため、溶媒抽出後に使用する固相として既報で多く使用されていたSigma-Aldrich社のSupel-Select HLBとPhenomenex社のStrata SDB-Lの回収率を比較した。その際、溶媒についても複数と比較して最適化を図った。最適化した方法で、まず、複数の市販柔軟剤について香り成分の検出を行った。次に環境中から香り成分が検出できるかを市街地河川の河川水で確認した上で、食用にされている魚介類として汽水性懸濁物食二枚貝であるヤマトシジミを対象に、首都圏下流汽水域で漁獲されたものと、西日本の汽水湖沼で漁獲されたものを分析した。また西日本の汽水湖沼については湖沼水の香り成分も分析した。

4. 研究成果

量販店で販売されていた柔軟剤を、メーカー毎に1製品、合計4製品について最適化した方法で分析した結果を表1に示す。Restek社の混合標準物質の中では、各社ともほぼ同じ香料を組み合わせて使用していた。

表1 市販の柔軟剤4製品中の人工香料成分の濃度(単位: µg/L)

香り成分	A	B	C	D
Ethyl butyrate	0.0111	0.1371	0.1095	0.0962
D-Limonene	-	-	-	-
Eucalyptol	1.8778	10.6325	5.1018	4.8598
Geraniol	1.2304	2.7898	1.0633	0.9766
3,7-Dimethyl-7-Hydroxyoctanal	-	-	-	-
trans Cinnamaldehyde	-	-	-	-
Cinnamyl Acetate	0.1961	0.1934	0.1280	0.1159
Thymol	-	-	-	-
Cinnamyl alcohol	-	-	-	-
Benzoic acid	0.2296	0.1598	0.1837	0.1804
Vanillin	0.1476	-	-	-
Benzyl salicylate	-	-	-	-

同じ方法で千葉県の人河川(利根運河)の河川水を使って分析したところ、d-limonene と benzyl salicylate 以外は全て検出された。このことから、最適化した方法で環境水中の香料成分を検出できることが分かると共に、揮発性かつ非水溶性の香料成分が環境水中に一定濃度存在していることから、マイクロカプセルに保護された形で環境中に拡散している可能性が確認できた。

環境水にマイクロカプセルの形で拡散している場合、環境水を濾過して懸濁物を接触する二枚貝がマイクロカプセルを取り込んでいる可能性がある。そこで西日本の汽水湖沼および首都圏の感潮河川で漁獲されたヤマトシジミを提供いただき分析したところ、柔軟剤から検出された香り成分と酷似した人工香料の組み合わせで検出された。この結果は、柔軟剤の人工香料はマイクロカプセルという懸濁物の形で環境中に拡散し、魚介類などに取り込まれる危険が存在していることを示唆している。

表2 西日本の汽水湖沼と首都圏下流汽水域で漁獲されたヤマトシジミから検出された香料成分。それぞれのサイズで6個体について分析して平均値を示した(単位: µg/kg)

香り成分	西日本の湖沼		首都圏の河川	
	殻長約24mm	殻長約14mm	殻長約22mm	殻長約16mm
Ethyl butyrate	0.001	0.001	0.001	0.001
D-Limonene	-	-	-	-
Eucalyptol	0.121	0.117	0.186	0.178
Geraniol	0.038	0.043	0.098	0.105
3,7-Dimethyl-7-Hydroxyoctanal	-	-	-	-
trans Cinnamaldehyde	-	-	-	-
Cinnamyl Acetate	0.013	0.012	0.023	0.027
Thymol	-	-	-	-
Cinnamyl alcohol	-	-	-	-
Benzoic acid	0.019	0.017	0.032	0.031
Vanillin	0.004	0.005	0.007	0.008
Benzyl salicylate	0.001	0.001	0.001	0.001

文献:

Li, Z. et al. 2013. Effects of polycyclic musks HCHB and AHTN on steroidogenesis in H295R cells. Chemosphere, 90, 1227-1235

仲谷ほか 2012. QuEChERS 法キットを用いた食品中の合成香料の分析について. 大阪市立環境科学研究所報告, 74, 29-36

静岡県環境衛生科学研究所 2014. 商品テスト情報 No.153

Trabalon, L. et al. 2015. Exposure of the population of Catalonia (Spain) to musk fragrances through seafood consumption: Risk assessment. Environmental Research, 143, 116-122

上西ほか 2015. 市販洗濯用仕上げ剤の香りの質の変化と持続性 実践女子大学生活科学部紀要 第52号, 103-108

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

柔軟剤中のマイクロカプセル http://d.hatena.ne.jp/Limnology/20171130 柔軟剤のマイクロカプセル http://d.hatena.ne.jp/Limnology/20171207 柔軟剤のマイクロカプセル(2) http://d.hatena.ne.jp/Limnology/20171217

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
研究分担者	鑓迫 典久 (Tatarazako Norihisa) (40370267)	愛媛大学・農学研究科・教授 (16301)	