

(科学研究費補助金「諏訪湖・天竜川水系の物質循環、水循環とマネーフローからの研究」中間報告)

環境ホルモンを中心とする環境化学物質の循環・変換過程とヒト・生態系への影響及びその対策に関する研究

藤井恒男¹⁾・藤縄克之¹⁾・花里孝幸²⁾・那須民江³⁾・藤居良夫¹⁾・宮原裕一²⁾

1)信州大学工学部、2)信州大学山地水環境教育研究センター、3)名古屋大学医学部

An Integrated Study on Endocrine Disruptor Chemicals and Environmental Pollutants - Circulation and Chemical Reactions of Environmental Pollutants and its Influence on the Human Body and Ecosystem-

Tsuneo FUJII¹⁾, Katsuyuki FUJINAWA¹⁾, Takayuki HANAZATO²⁾, Tamie NASU³⁾, Yoshio FUJII¹⁾, and
Yuichi MIYABARA²⁾

1) Faculty of Engineering, Shinshu University, 2) Research and Education Center for Inlandwater
Environment, Shinshu University, 3) Graduate School of Medicine, Nagoya University

キーワード：環境ホルモン、環境化学物質、循環と変換、ヒト・生態系への影響

Key words: Endocrine disruptor chemicals, Environmental pollutants, Circulation and chemical
reactions, Influence on the human body and ecosystem

【序】

地球生態系に悪影響を及ぼすいわゆる環境ホルモン(外因性内分泌攪乱化学物質)は極低濃度で生態調節機能の神経系、内分泌系、免疫系に悪影響を及ぼす。これらの環境化学物質の中には、未だ生態系へ与える影響、自然界における循環過程や循環過程における化学変化が不明な物質が多く、水道源水の浄化手段や下水処理方法などが確立されていないものが多い。本プロジェクトでは、環境ホルモンを中心とする環境化学物質について、主として次の3つの研究課題を追求し、得られる成果を総合化することにより環境化学物質の簡易分析法を確立すると共に、その浄化法の開発も計画する。

1：地表及び地下における物質循環の解明(責任者：藤縄)。土木工学手法を中心に、環境化学物質の地表水と地下水汚染過程の解明とその汚染防止法を追求する。

2：循環における吸着・化学変化の解明(責任者：藤井)。化学的手法を中心として、環境化学物

質の化学反応による無害化経路の探索を主として行う。

3：ヒト・生態系への影響の解明(責任者：花里)。医学的・生物学的手法を中心とする。医学的にはフタル酸エステル類等について生殖毒性試験を行い、男性生殖器の精巣腫瘍の原因追及を行う。生物学的は、汚染環境化学物質が魚類やミジンコなど水生生物の生殖機能の及ぼす影響に対する総合毒性の評価を行う。

本年度は3年間の研究プロジェクトの2年目である。各グループにより進行に多少の差異があるものの、全体としては精力的に研究を進めている。以下、報告書に基づき、研究の概要を報告する。

【進捗状況の概要】

1：地表及び地下における物質循環の解明

①疎水性液体の多相流動に伴う多孔体中のダイオキシン移動に関する基礎的研究(藤縄、錦織、田中、藤井)

ダイオキシン類は水に難溶であるため、土壌・地下水では移動性が低いと見られていた。しかし、廃棄物不法投棄現場などの地下水中からダイオキシン類が高濃度で検出されており、地中におけるダイオキシン類の移動メカニズムの解明が急務となっている。そこで、ダイオキシン類が油や溶剤などの疎水性の液体に溶解しやすいことに着目し、疎水性流体であるリグロインにダイオキシン類似物質のキサンテンを溶解させ、水で飽和したガラスビーズ充填カラム内を浸透させる実験を行った。そして、カラム内に設置したピエゾメータの示す水圧の経時変化を計測した。一方、不飽和浸透流方程式とパウエル共役傾斜法を併用してリグロインの残留飽和度を逆解析する手法を開発し、実験結果に適用した。その結果、ダイオキシン類が油や溶剤などの疎水性の液体に溶けて多孔体中を多相流として移動する現象が定性的に明らかにされた。

② Terra ASTER データを用いた諏訪湖の水質環境解析 (藤居)

諏訪湖水域の水質環境解析をより詳細に解析するために、地上分解能が高く、短波長赤外域と熱赤外域のバンド数の多さが注目される衛星 Terra によるセンサー ASTER のデータを用いた。2000 年 5 月 30 日と 2002 年 6 月 5 日のデータを用い、主成分分析とパターン展開法の 2 手法を使って、諏訪湖水域の水質状況の変化および水質評価を試みた。水質指標は、全磷、全窒素、SS、透明度、水温である。水質汚濁物質の中心は 2 時点間では南岸から北岸に推移し、湖心付近の水は滞留していると考えられ、今後湖畔周辺や流入河川を中心に水質改善事業を行うことが望まれる。パターン展開法では透明度や SS に関連した係数が得られ、水の濁りの傾向を表すと考えられる。多くの問題もあるが、推定値を用いた諏訪湖全域の水質分布や展開係数と観測地の関係など、水質解析における ASTER データの適応性の評価を示すことができた。

2 : 循環における吸着・化学変化の解明

① フタル酸エステル類の分解 (錦織、田中、勝木、藤松、藤井)

フタル酸エステル類の無害化の方法として、a) 光

照射による分解および b) 産業廃棄物灰を用いた吸着・分解について注目し、その機構を化学的に解明することを目指した。

a) 光照射によって 225 および 275 nm 付近にピークを持つフタル酸ジメチルの吸収が減少していた。この減少の速さは、光量に依存することからフタル酸ジメチルは光分解反応をしていると考えられ、質量スペクトルからもフタル酸ジメチルの分解が裏付けられた。溶媒を水とエタノールで比較したところ水の方がフタル酸ジメチルの吸収スペクトルが大きく変化していることがわかった。現在、溶媒効果および溶存酸素の影響について詳細な検討を行っている。

b) 水溶液中のフタル酸ジエチル(DEP)に石炭灰を添加した際の反応について、紫外吸収スペクトル測定および GC-MS 分析により検討した。紫外吸収スペクトル変化は DEP が塩基によって加水分解され、フタル酸エチル(EP)アニオンを経由してフタル酸(PA)ジアニオンになることを示した。GC-MS クロマトグラムの測定から、24 h 以降は安息香酸エチルおよび安息香酸が確認された。

② アロフェンと産業廃棄物灰によるトリクロロエチレンの吸着・分解 (田中、錦織、藤松、藤井)

天然に多く存在する粘土鉱物のアロフェン、火力発電所からの産業廃棄物灰フライアッシュ、ボトムアッシュを用いたトリクロロエチレン (TCE) の吸着・分解を行い、その有効性について検討した。TCE の光分解ではジクロロアセチルクロライド (DCAC) とホスゲンを経た反応中間体として HCl、CO、CO₂ が生成物として得られた。3 つの試料は TCE を吸着し、フライアッシュ、ボトムアッシュは CO にまで分解することがわかった。TCE を含まない場合 CO は発生しないので TCE の分解により CO が発生したと考えられる。TCE に汚染された土壌にこれまで産業廃棄物として処理されてきたこれらの試料を散布することにより TCE を吸着・分解し、気相中の光分解で生成する有毒な DCAC やホスゲンも吸着除去できることがわかった。気相反応で生成するホスゲンと水は錯体を形成することが ab initio 計算より明らかになった。ホルムアルデヒドと水の錯体とは異なり、錯体形成に水素結合の寄与

は小さく電荷移動と分散力が重要であることがわかった。

③ 塩化エテン類の光触媒分解（錦織、田中、藤井）

ブラックライト照射下、トリクロロエチレン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレンの酸化チタン(TiO_2)光触媒による分解挙動を GC 及び FTIR を測定して調べた。 TiO_2 光触媒はゾルゲル法により調製した。いずれも速やかに分解され、ジクロロアセチルクロライド、 CO 、 HCl 、 COCl_2 （フォスゲン）が生成した。トランス及びシス間の異性化が生じることがわかった。

3： ヒト・生態系への影響の解明

① 淡水産枝角類ダフニアに及ぼす殺虫剤カルバリルと餌密度変化の複合影響の実験的解析（花里）

大型枝角類（ミジンコ類）のダフニアは、湖沼生態系において最も効率のよい植物プランクトンの摂食者であると同時に、魚のよい餌となり、植物連鎖の重要な役割を担っている。その一方、有害化学物質に対して感受性が強い。ダフニアに及ぼす有害化学物質（カーバメイト系殺虫剤のカルバリル）とストレスの複合影響を実験的に解析した。その結果、a) よい餌条件下では、成長するにつれてカルバリルに対して高い耐性を持つようになる、b) 成熟個体になる頃には、長期にわたる餌不足状態におちいると、高餌密度の成熟個体よりもカルバリルに対する耐性が低下する、c) 急激な餌不足というストレスがカルバリルに対するダフニアの耐性を大きく低下させる。これらから、ダフニア個体群が大きく変動する環境中でピーク時に生じる急激な餌不足は、ダフニアの有害化学物質耐性を大きく低下させ、このときに有害化学物質に暴露されると、ダフニア個体群は大きく影響を受ける。

② フタル酸ジ2-エチルヘキシルの代謝の種差（那須）

フタル酸ジ2-エチルヘキシル(DEHP)のリスク評価を行う際、その代謝の種差を明らかにしておく必要がある。ここではラット、マウス、マーモセットの肝、肺、腎および小腸における DEHP の代謝に関わる加水分解酵素のリパーゼの活性を測定し、

種々の動物実験からヒトへのリスクの外挿に危険性について考察した。

用いた実験動物において、DEHP 投与による体重の増加への影響は認められなかった。マーモセットにおいては、DEHP 投与による臓器重量の変化も認められなかった。ラットおよびマウスにおいて、DEHP 投与は腎臓および精巣重量への影響を与えなかったが、肝重量および肝/体重比を増加させた。DEHP による肝重量の増加は、マウスの場合 1.30 倍、ラットの場合 1.53 倍で、マウスよりラットへの影響が強かった。

リパーゼの活性活性はどの臓器においても、マウス>ラット>>マーモセットで、それぞれの動物種間の差は 10 倍以上であった。即ち、マウスはマーモセットより約 150 倍高い活性を示した。これらの結果は、たとえ曝露濃度が同じでも、これらの動物の体内の DEHP の代謝物 (MEHP) の濃度は著しく異なることを示す。これらの結果は DEHP のリスク評価において重要である。即ち、ヒトのリパーゼの活性はどの動物種に類似しているかということが重要である。

③ 諏訪湖集水域における多環芳香族炭化水素類の発生源（宮原）

ダイオキシン類と同様に燃焼等によって非意図的に発生し、様々な毒性を有する多環芳香族炭化水素類(PAHs)に着目し、その諏訪湖集水域での発生源解明のため、湖沼・河川底質、道路脇土壌や大気試料に含まれる PAHs 組成を調査した。諏訪湖および流入河川の底質を分析した結果、河川に比べ諏訪湖内の底質には多量のペリレンが含まれており、またその全 PAHs 含量に対する割合も約 60%以上と非常に高いことが明らかとなった。一方、その他の PAHs 同士は、良好な相関関係を示していたことから、ペリレンは他の PAHs とは異なる起源によるものと考えられた。どの試料も諏訪湖底質との類似性が高く、微粒子や土砂が媒体となって、PAHs は環境中を移動し、諏訪湖に流入していることが示唆された。ディーゼル排ガス粉塵には、比較的高分子量の PAHs の割合が高いことが明らかとなった。

【今後の計画】

今年度に引き続き、以下のテーマについて、広い視野から着実に進展させる。

1： 地表及び地下における物質循環の解明

- ① 廃棄物処理上における地表及び地下水の物質循環の研究
- ② Terra ASTER データを用いた諏訪湖の水質環境解析

2： 循環における吸着・化学変化の解明

- ① フタル酸エステルの分解
- ② アロフェンと産業廃棄物灰によるトリクロロエチレンの吸着・分解
- ③ 塩化エテン類の光触媒分解

3： ヒト・生態系への影響の解明

- ① 淡水産枝角類ダフニアに及ぼす環境化学物質と餌密度変化の複合影響の実験的解析、
- ② フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの代謝の種差とリスクへの応用
- ③ 諏訪湖集水域における多環芳香族炭化水素類の発生源

【関連業績】

- 1) 小松・勝木・岡本・錦織・田中・藤井、「キセノン光によるフタル酸エステル類の分解」、日本化学会第83春季年会講演予稿集(2003)発表予定
- 2) 進藤・桜井・錦織・田中・藤松・藤井、「アロフェンを用いたフタル酸エステルの分解」、2002年分子構造総合討論会講演要旨集(2002) p. 381.
- 3) H. Nishikiori, N. Tanaka, J. Shindoh, T. Fujii, K. Sakurai, H. Fujimatsu, E. Suzuki, T. Tsuchida, and M. Mitani, "Coal fly ash decomposes diethyl phthalate", submitted to *Res. Chem. Intermed.*
- 4) 中島・桜井・錦織・田中・藤松・藤井、「アロフェンによるトリクロロエチレンの分解」、分子構造総合討論会講演予稿集(2002)、神戸
- 5) N. Tanaka, T. Tamezane, H. Nishikiori, and T. Fujii, "An ab initio study on the phosgene-water complex" accepted in *J. Mol. Struct. Theochem.*

- 6) K. Oki, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, and T. Fujii., "Photocatalytic degradation of chlorinated ehenes", *Int. J. Photoenergy*, 5, 11 (2003).
- 7) 那須民江、山田哲也、古橋功一、内分泌かく乱化学物質の毒性機序とリスク評価、現代医学 50 (1) 59-69, 2002
- 8) Nakajima T, Ichihara G, Kamijima T, Itohara S and Aoyama T. Functional activation of peroxisome proliferator-activated receptor alpha (PPARalpha) by environmental chemicals in relation to their toxicity. *Nagoya J Med Sci* 65(3,4):85-94, 2002
- 9) Ikenaka Y., Miyabara Y.: Spacial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Lake Suwa. *ISRLE*. 2002 July (Suwa).
- 10) 宮原裕一、池中良徳：諏訪湖底質中有害化学物質の汚染評価－諏訪湖底質中多環芳香族炭化水素類の水平分布について。第8回バイオアッセイ研究会・日本環境毒性学会合同研究発表会。2002年9月(府中)
- 11) 池中良徳、宮原裕一：諏訪湖における多環芳香族炭化水素類の分布と挙動。第28回日本陸水学会甲信越支部会。2002年12月(松本)。