

おもちゃからのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究

協力研究者 石橋 亨

新野竜大(共同研究者)

加藤文秋(共同研究者)

所属 財団法人 東京顕微鏡院

研究要旨

フタル酸エステル(DEP, DPP, DBP, BBP, DPeP, DCHP, DHpP, DEHP, DOP, DNP および DINP)の11種とアジピン酸エステル DEHA あわせて12種のGCとGC-MS およびHPLCによる一斉分析法を確立した。GC分析は昇温分析,そしてGC-MS分析を同条件で行ない,それぞれのフタル酸エステルから共通のフラグメントイオン $m/e149$ が, DEHA から $m/e129$ が得られ, 定量用イオンとすることができた。また, HPLC分析はグラジエント溶出法を用いた。本法を用いて市販おもちゃ18種を分析したところ, ポリ塩化ビニル(PVC)製品からフタル酸エステル DBP, DEHP, DEHA, DNP および DINP の5種が検出され, その含有量は0.2%~58.3%であった。材質がPVC製以外のものからは検出されなかった。

人工唾液の溶出試験ではDINPを含有するおもちゃを用いた。上下振とうによる溶出と左右振とうによる溶出,それぞれにおけるDINPの溶出量は,その振とう回数に影響されることが分かった。300回/分の上下振とうおよび120回/分の左右振とう,振幅40mmでの溶出において,15分間ずつの溶出時間での溶出量がそれぞれ一定であった。また60分間の総溶出量は,上下振とう溶出が左右振とう溶出より約2倍多かった。

また,PVC製おもちゃ8種の上下振とうおよび左右振とうそれぞれの溶出法によるフタル酸エステルの溶出量は,おもちゃ中の含有量が1%以下では溶出量は $4\mu\text{g}$ 以下であり,1%以上では全てのおもちゃからフタル酸エステルが溶出した。その量は上下振とう溶出で $130\mu\text{g}$ ~ $1583\mu\text{g}$,左右振とう溶出で $149\mu\text{g}$ ~ $697\mu\text{g}$ であり,左右振とう溶出より,上下振とう溶出による溶出量のほうが多かった。

ヒトの口腔内における唾液の溶出移行試験は,DINPを含有するPVC製おもちゃ3試験品をヒト口腔内で軽くchewingし,DINPの唾液への溶出移行量をみた。被験者は男性3人と女性1人の合計4人で,15分間chewingし5分間休む,このchewing行程を4回行ない,計60分間の総DINP溶出移行量をHPLC測定した。被験者それぞれのDINPの溶出移行量はほぼ一定値を示した。その平均溶出移行量は,試験品「おしゃぶり(DINP含有量58.3%)」が $300\mu\text{g}$,「歯がため(DINP含有量35.9%)」が $182\mu\text{g}$ および「ガラガラ-A(DINP含有量31.9%)」が $341\mu\text{g}$ であった。

はじめに

外因性内分泌攪乱化学物質いわゆる『環境ホルモン』はわれわれ人間の生活環境に広く存在していて、人間あるいは野生動物がこれらの化学物質を生体内に取り込んだとき、生体本来の正常なホルモン作用を攪乱、生殖機能の阻害あるいはガン発生などを引き起こす可能性が指摘され、世界的に大きな問題となっている。

とくに、胎児あるいは乳幼児などがこれらの化学物質に汚染されると、成長するに従って種々の障害が発生してしまう可能性が考えられ、早期の研究が期待されている。

このような背景から、乳幼児が使用のおもちゃあるいは食器等から、内分泌攪乱物質のひとつとして疑われているフタル酸エステルの溶出に関する調査研究として、ポリ塩化ビニル(PVC)の可塑剤として使用され、PVC製の乳幼児用おもちゃに含有するフタル酸エステルの種類とその含有量、人工唾液によるその溶出量、そしてヒト唾液中への移行量について試験研究を行った。その結果

I, おもちゃのフタル酸エステルの分析法とその含有量

II, おもちゃからのフタル酸エステルの人工唾液による溶出条件の検討

III, おもちゃからのフタル酸ジイソノニルの人工唾液とヒト唾液への移行-溶出それぞれについて報告する。

I, おもちゃのフタル酸エステルの分析法とその含有量

1-まえがき

ポリ塩化ビニル(PVC)製おもちゃに含まれるフタル酸エステルのガスクロマトグラフ(GC)分析, ガスクロマトグラフ質量(GC-MS)分析, 高速液体クロマトグラフ(HPLC)分析それぞれの分析条件の検討を行なった。そして、得られた分析条件にて、おもちゃ 18種類中のフタル酸エステルの種類とその含有量を測定した。

2- 実験方法

試薬および器具

標準試薬としてのフタル酸エステル類及びアジピン酸エステルは以下のものを用いた。

- 1) フタル酸ジエチル(DEP)
- 2) フタル酸ジプロピル(DPP)
- 3) フタル酸ジブチル(DBP)
- 4) フタル酸ブチルベンジル(BBP)
- 5) フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)
- 6) フタル酸ジ2-エチルヘキシル(DEHP)
- 7) フタル酸ジオクチル(DOP)
- 8) フタル酸ジノニル(DNP)
- 9) フタル酸ジイソノニル(DINP)
- 10) フタル酸ジペンチル(DPeP)
- 11) フタル酸ジヘプチル(DHpP)
- 12) アジピン酸ジ2-エチルヘキシ(DEHA)

上記 12 種類のうち DINP は関東化学社、和光純薬社およびAldrich社製の3種類を、DPeP, DNP は和光純薬社製、その他は関東化学社製を使用した。

n-ヘキサン(残留農薬試験用, 和光純薬社製)

アセトニトリル(HPLC 試験用, 和光純薬社製)

フタル酸エステル標準溶液: 実験には DINP 標準溶液と, その他 11 種のフタル酸エステル(DEHA 含む)混合標準溶液の 2 種を用いた. DINP およびその他 11 種の各標準試薬を 100mg 正確にはかり n-ヘキサン 100mL で混合したものを, GC 分析用フタル酸エステル標準液原液(1mg/mL)とし, また同様にはかりとった標準試薬をアセトニトリル 100mL で混合したものを HPLC 分析用フタル酸エステル標準液原液(1mg/mL)とした. 各標準原液は n-ヘキサンまたはアセトニトリルで希釈し, 各種濃度の標準溶液とした.

塩化ナトリウム(残留農薬試験用, 関東化学社製)

無水硫酸ナトリウム(残留農薬試験用, 関東化学社製)

本実験に用いた試薬は全てフタル酸エステルが含まれないことを確かめた. また, 実験に使用したガラス器具類は, 使用前に 210°C で 5 時間以上加熱処理した.

装置

振とう数可変装置付振とう機: RECIPRO SHAKER, SR-IIW, タイテック社製

振とう数可変装置付振とう培養器: UNI THERMOSHAKE, NTS-2000, EYELA 社製

FID 検出器付ガスクロマトグラフ(GC): GC-17A, 島津製作所社製

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS): GCMS5050, 島津製作所社製

UV 検出器付高速液体クロマトグラフィー(HPLC): LC-10, 島津製作所社製

GC 用カラム: HP-1(30m×0.25mm i. d., 0.25 μm)

GC-MS 用カラム: CBP-5(50m×0.25mm i. d., 0.25 μm)

HPLC 用カラム: Inertsil C8-3(4.6×250mm)

試験用おもちゃの種類

- 1) がらがら -A
- 2) 歯がため
- 3) おしゃぶり
- 4) ボール -A
- 5) ボール -B
- 6) ボール -D
- 7) ボール -E
- 8) ままごと道具 -G~I
- 9) ストロー -C
- 10) ストロー -D
- 11) ソフトドール -V
- 12) チャイム
- 13) ラップ
- 14) ストロー -B
- 15) 指遊び
- 16) ビーチボール
- 17) キッチンセット
- 18) ままごとセット

以上 18 種類.

材質試験(おもちゃに含まれるフタル酸エステルの種類とその含有量試験)

抽出溶媒は n-ヘキサンまたはアセトニトリルを用い, 試験品を約 1mm 角に切断したのち, 正確に 1g を 100mL 容トールビーカーにとり, n-ヘキサンまたはアセトニトリル 50mL を入れ, 37°C に加温しながら一昼夜, 試験品中のフタル酸エステルを抽出した. その抽出液を濾過して試験品を取り除き, n-ヘキサンまたはアセトニトリルでそれぞれ 100mL に定容した.

n-ヘキサン抽出液を GC, GC-MS 測定用試験液, アセトニトリル抽出液を HPLC 測定用試験液とした。

フタル酸エステルの分析

GC の分析条件

カラム : HP-1 (30m×0.25mm i. d., 0.25 μm)

カラム温度 :

初期温度 50°C (2 分保持) → 昇温 40°C/分 → 220°C (0 分) → 昇温 10°C/分 → 最終温度 270°C

注入口温度 : 290°C

検出器温度 : 270°C

GC-MS の分析条件

GC 部

カラム : CBP-5 (50m×0.25mm i. d., 0.25 μm)

または HP-1 (30m×0.25mm i. d., 0.25 μm)

カラム温度 :

カラムが CBP-5 初期温度 100°C (1 分) → 昇温 20°C/分 → 最終温度 280°C

カラムが HP-1 初期温度 50°C (2 分保持) → 昇温 40°C/分 → 220°C (0 分) → 昇温 10°C/分 → 最終温度 270°C

注入口温度 : 290°C

インターフェイス温度 : 290°C

MS 部

イオン源温度 : 290°C

検出モード : SIM

HPLC の条件

カラム : Inertsil C8-3 (4.6×250mm)

カラム温度 : 40°C

移動相 : アセトニトリル・水 (70%アセトニトリル → 100%アセトニトリル (15分))

流速 : 1.0mL/min.

検出器 : UV 測定波長 225nm

測定

材質試験で得られた試験液を, 上記した GC, GC-MS および HPLC それぞれの分析条件でフタル酸エステルの定性, 定量を行った。

また, フタル酸エステルの確認は GC-MS で行った。確認に用いたフタル酸エステルそれぞれのフラグメントイオン(m/e)は以下の通りである。

測定用質量イオン(m/e) : 149(フタル酸エステル), 129(アジピン酸エステル),

確認用イオン(m/e) :

DEP : 177, DPP : 209, DBP : 223, BBP : 206,

DPeP : 237, DCHP : 167, DEHP : 167,

DHpP : 70, DOP : 167, DNP : 167, DINP : 293,

DEHA : 147,

3- 実験結果および考察

GC 分析条件の検討

フタル酸エステルは高沸点化合物であるため, 本実験に用いた 12 種のエステルの一斉分析は昇温分析で, 分析カラムはキャピラリーカラムでジメチルポリシロキサンを液相とする HP-1 (30m) を用いた。

その分析条件は, 初期温度 50°C, 2 分保持, 昇温は 40°C/分で 220°C, その後直ちに 10°C/分で最終温度 280°C とした。これにより, DINP を除く 11 種類の DEHA を含むフタル酸エステルの一斉同時分析が可能となった。その GC 分析のクロマトグラムを 図 I-1 に示した。また, DINP は多数の異性体が存在し, GC のガスクロマトグラフにピークが多数出現した (図 I-2)。しかし, これらのピークは分離が良好でなく, その分離を改善するため種々分析条件を検討したが, 良好な結

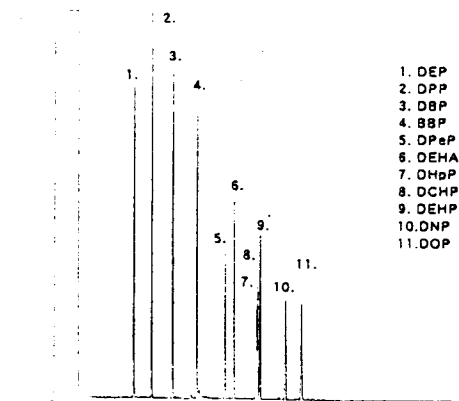


図-1-1 フタル酸エステル(DEHAを含む)のGCクロマトグラム
フタル酸エステル: 各々100ppm

DEP: フタル酸ジエチル, OPP: フタル酸ジプロピル, DBP: フタル酸ジブチル, DPeP: フタル酸ジペンチル,
BBP: フタル酸ジベンジル, DEHA: アジピン酸 2-ジエチルヘキシル, DhPp: フタル酸ジヘプチル,
DCHP: フタル酸ジシクロヘキシル, DEHP: フタル酸ジ-2-エチルヘキシル, DNP: フタル酸ジノニル,
DOP: フタル酸ジオクタール.

果は得られなかった。

GC-MS 分析条件の検討

GC分析で得られた分析条件で、DEHAを含むフタル酸エステルのGC-MS分析を行った。得られたそれぞれのマススペクトログラムのうち、今回調査研究を行なったおもちゃ製品の材質中から確認されたフタル酸エステルのマススペクトログラムを図I-3~6に示した。

本実験において使用したフタル酸エステルのマススペクトログラムから m/e149, そしてDEHAはm/e129それぞれのフラグメント

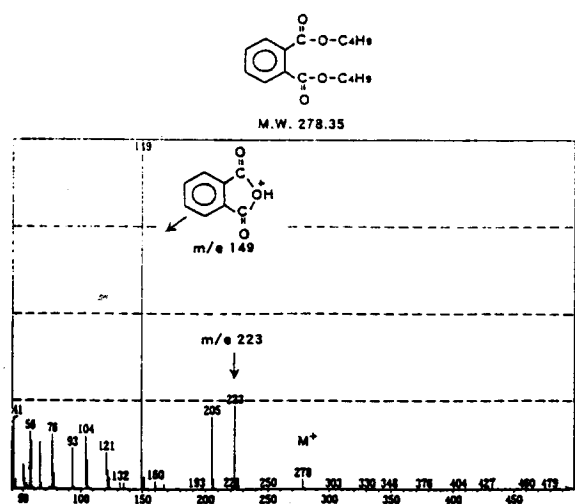


図-1-3 フタル酸ジブチルのマススペクトログラム

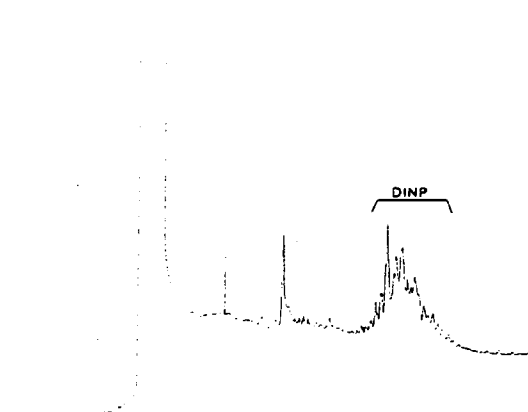


図-1-2 フタル酸ジイソノニル(DINP)のGCクロマトグラム
フタル酸ジイソノニル: 各々100ppm

DINP: フタル酸ジイソノニル

イオンが得られた。これをフタル酸エステルのGC-MS定量用イオンとし、また確認用のフラグメントイオンを、DEPはm/e 177, DPPは209, DBP 223, BBP 206, DPeP 237, DCHP 167, DEHP 167, DhPp 70, DOP 167, DNP 167, DINP 293, そしてDEHAはm/e 147とし、SIM分析モードでDEHAを含む12種のフタル酸エステルの同時定量分析が可能となった。

HPLC 分析条件の検討

11種のフタル酸エステル(DEHAを除く)のHPLC分析に、移動相としてアセトニトリル-水混合液を用い、検出波長を225nmで検

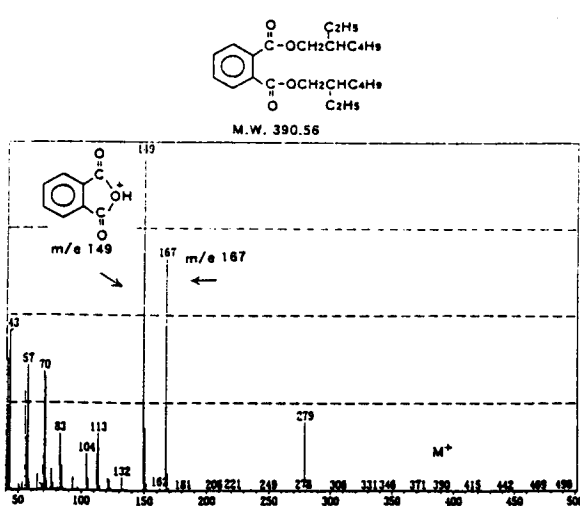


図-1-4 フタル酸2-エチルヘキシルのマススペクトログラム

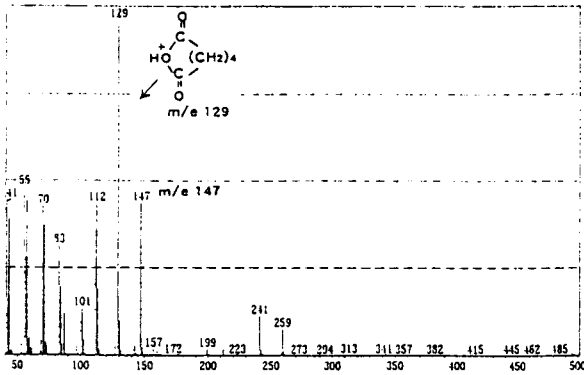
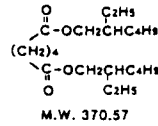


図-I-5 アジピン酸ジ-エチルヘキシルのマススペクトログラム

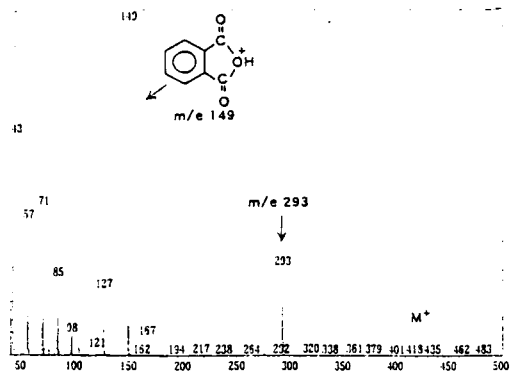
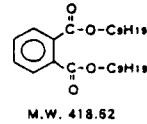


図-I-6 フタル酸ジイソノールのマススペクトログラム

討を行った。アセトニトリル 100%で 10 種のフタル酸エステルおよび DINP を分析したが、10 種それぞれのフタル酸エステルの分離は良好でなかった。そのとき得られた HPLC クロマトグラムを 図 I-7 に示した。

そこで、アセトニトリル 70%からのグラジエント分析を行なったところ、DINP を除いた 10 種のフタル酸エステルの一斉分析が可能となった。そのフタル酸エステルと DINP の HPLC クロマトグラムを 図 I-8 にそれぞれ示した。また DINP は GC 分析のときと同様、数種の異性体によるピークが数本出現した。

この DINP の保持時間は一斉分析で最後にピークが出現する DNP の保持時間と近似し、これらを分離するため種々の移動相を検討したが、これらの分離を同時に分析することは困難であった。

おもちゃの材質試験

おもちゃ 18 種類について、フタル酸エステルの種類とその含有量を GC 分析、HPLC 分析および GC-MS により測定した。その結果を表 I-1-1~2 に示した。

それぞれのおもちゃの材質を赤外線吸収

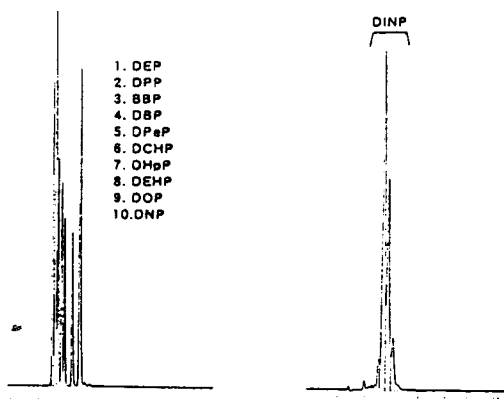


図-I-7 移動相をアセトニトリル 100%で分析した場合のフタル酸エステルの HPLC クロマトグラム

- 1) 移動相: 100%アセトニトリル
 - 2) DEP, DFP, DOP, DPpP, BPP, DHP, DOP, DOP, DOP, DOP, DOP の HPLC クロマトグラム (一斉分析)
 - 3) DINP 100ppm の HPLC クロマトグラム
- DEP: フタル酸ジエチル, DFP: フタル酸ジプロピル, DOP: フタル酸ジブチル, DPpP: フタル酸ジペンチル, DHP: フタル酸ジヘキシル,
 BPP: フタル酸ブチルベンジル, DHP: フタル酸ジシクロヘキシル, DHP: フタル酸ジトールヘキシル, DHP: フタル酸ジフェニル,
 DHP: フタル酸ジオクタール, DHP: フタル酸ジイソノール

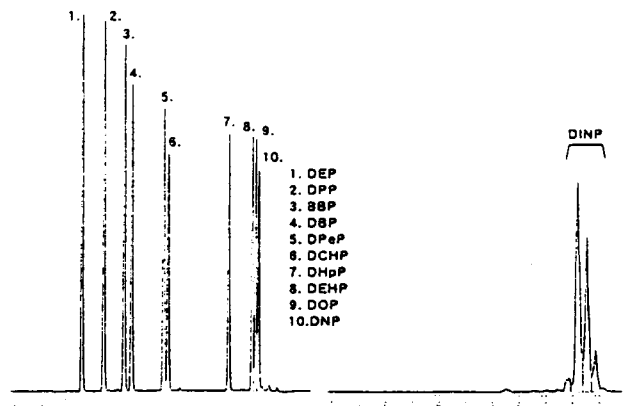


図-I-8 移動相をアセトニトリル 70%から 100%でグラジエント分析した場合のフタル酸エステルの HPLC クロマトグラム

- 1) 移動相: アセトニトリル 70%~100%のグラジエント
 - 2) DEP, DFP, DOP, DPpP, BPP, DHP, DOP, DOP, DOP, DOP, DOP の HPLC クロマトグラム (一斉分析)
 - 3) DINP 100ppm の HPLC クロマトグラム
- DEP: フタル酸ジエチル, DFP: フタル酸ジプロピル, DOP: フタル酸ジブチル, DPpP: フタル酸ジペンチル, DHP: フタル酸ジヘキシル,
 BPP: フタル酸ブチルベンジル, DHP: フタル酸ジシクロヘキシル, DHP: フタル酸ジトールヘキシル, DHP: フタル酸ジフェニル,
 DHP: フタル酸ジオクタール, DHP: フタル酸ジイソノール

スペクトル法により鑑別した。その結果、「がらがら-A」からは顔面部分がポリ塩化ビニル(PVC)製であった。同様に、「歯がため」は歯がため部分が PVC, 「おしゃぶり」はおしゃぶり部分が PVC, 「ボール-A」は全て PVC, 「ボール-B」, 「ボール-D」, 「ボール-E」, 「ビーチボール」も全て PVC 製, そして, 3

種類の「ままごと道具」も全体が PVC 製であった。「ストロー-A」, 「ストロー-C」はストロー部分が, 「ストロー-D」はトレー部分とストロー部分がそれぞれ PVC, 「チャイム」は本体表面部分が PVC 製であった。「ラッパ」と「指遊び」は PVC 製部分が存在しなかった。「キッチンセット」は目玉焼き部分が,

表 I1-1 ポリ塩化ビニル製おもちゃのフタル酸エステル含有量

試験品	部品名	材質	フタル酸エステル (%)				
			DBP	DEHP	DEHA	DNP	DINP
がらがら A	顔面	PVC	-	-	-	-	31.9
	胴体 握り	ABS	-	-	-	-	-
歯がため	歯がため	PVC	-	-	-	-	35.9
	リング	PE	-	-	-	-	-
	人形	ABS	-	-	-	-	-
おしゃぶり	おしゃぶり	PVC	-	-	-	-	58.3
	ミッキー	ABS	-	-	-	-	-
ボール A	黄色部	PVC	11.2	15.9	0.9	-	-
	桃色部	PVC	12.2	15.1	0.6	-	-
	緑色部	PVC	12.0	14.9	1.1	-	-
ボール B	青色部	PVC	10.2	19.5	1.2	-	-
	黄色部	PVC	10.7	19.6	1.0	-	-
	赤色部	PVC	10.0	18.5	1.5	-	-
	白色部	PVC	9.8	19.2	1.2	-	-
ボール D	黄色透明部	PVC	21.7	36.9	-	-	-
	青色透明部	PVC	22.3	39.1	-	-	-
	赤色透明部	PVC	21.8	35.5	-	-	-
ボール E		PVC	-	-	-	-	25.7
ままごと道具 G	ブリアノド	PVC	0.3	-	-	-	39.7
ままごと道具 I	お子様ランチ	PVC	8.3	-	-	-	29.2
ままごと道具 H	おにぎり	PVC	5.2	-	-	-	26.4
ストロー C	ストロー	PVC	-	0.8	-	-	-
	その他	PE	-	-	-	-	-
ストロー D	トレー	PVC	-	1.0	-	-	-
	ストロー (1)	PE	-	-	-	-	-
	ストロー (2)	PVC	-	0.5	-	-	-
ソフトドール V		PVC	-	20.1	-	3.4	-
チャイム	振り	PS	-	-	-	-	-
	本体表面	PVC	-	0.2	-	-	-

材質の略語

PVC ; ポリ塩化ビニル
 ABS ; ABS樹脂
 PS ; ポリスチレン
 PE ; ポリエチレン
 PP ; ポリプロピレン
 EVA ; エチレン・酢酸ビニル共重合体

フタル酸エステルの略語

DBP ; フタル酸ジブチル
 DEHP ; フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)
 DEHA ; アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)
 DNP ; フタル酸ジ-n-ニル
 DINP ; フタル酸ジイソニル

表 I-1-2 ポリ塩化ビニル製おもちゃのフタル酸エステルの含有量

試験品	部品名	材質	フタル酸エステル (%)				
			DBP	DEHP	DEHA	DNP	DINP
楽器 B		PS	-	-	-	-	-
ストロー B	ストロー	PVC	1.3	-	-	-	-
	笛、接続部	PE	-	-	-	-	-
指遊び		PS, EVA	-	-	-	-	-
ビーチボール		PVC	-	25.3	-	-	-
キッチンセット	その他	PP, PE	-	-	-	-	-
	目玉焼き	PVC	-	-	-	-	18.2
ままごとセット	食べ物 (1)	PP, PE	-	-	-	-	-
	食べ物 (2)	PVC	-	23.9	-	-	-
	缶詰	PE	-	-	-	-	-

材質の略語

PVC ; ポリ塩化ビニル
 ABS ; ABS樹脂
 PS ; ポリスチレン
 PE ; ポリエチレン
 PP ; ポリプロピレン
 EVA ; エチレン・酢酸ビニル共重合体

フタル酸エステルの略語

DBP ; フタル酸ジブチル
 DEHP ; フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)
 DEHA ; アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)
 DNP ; フタル酸ジ-n-ノニル
 DINP ; フタル酸ジイソノニル

「ままごとセット」は食べ物-2 部分がそれぞれ PVC 製であったことがそれぞれ確認された。

上記したおもちゃそれぞれの部品、39 部分についてフタル酸エステル (DEHA を含む) を分析した結果、PVC 製部品以外の材質部分からは全く検出されなかった。PVC 製部品では 8 部品から、DINP が最小で「キッチンセット」目玉焼き部分の 18.2%、最高で「おしゃぶり」おしゃぶり部分の 58.3% が検出された。また、これらの 8 部品からは他種のフタル酸エステルは検出されなかった。

DNP は「ソフトドール-V」のみに検出され、その含有量は 3.4% であった。他の PVC 製部品からは検出されなかった。DEHA は 7 部品から検出され、その最小は「ボール-A」桃色部分で 0.6%、また最大は「ボール-B」の赤色部分で 1.5% であった。他の PVC 製品からは検出されなかった。DEHP は 17 部品か

ら検出された。その量の最小は「チャイム」の本体部分で 0.2%、最大は「ボール-D」の青色透明部分で 39.1% であった。他の部品は全く検出されなかった。DBP は 14 部品から検出され、最小は「ままごと道具-G」のプリンアラモードで 0.3%、最大は「ボール-D」青色透明部分で 22.3% であった。

今回調査したおもちゃ試験品、39 部品の中で、DEHA を含むフタル酸エステルが確認できたものは PVC 製の試験品のみであり、このうちフタル酸エステルが 3 種類検出された試験品は、PVC 製品 26 部品のうち 7 部品であり、そのエステルは DBP、DEHP、DEHA であった。また、フタル酸エステルが 2 種類検出された部品は 6 部品で、そのエステルは DBP と DEHP が 3 部品、DEHP と DNP が 1 部品であった。

とくに、乳幼児が口の中に入れるものとして「おしゃぶり」、「歯がため」および「ガ

ラガラ-A」はDINPが単独で高濃度含有されていることが明らかとなった。

これらDEHAを含むフタル酸エステルは、内分泌攪乱物質として危惧されていることから、これらフタル酸エステルを含有しないものを製品化しなければならないと思われる。

4- まとめ

フタル酸エステルDEP, DPP, DBB, BBP, DCHP, DHpP, DPeP, DEHP, DOP, DNP, DINPの11種とアジピン酸エステルDEHAの1種あわせて12種のGCとGC-MSおよびHPLCによる一斉分析法について検討した。さらに得られた分析法を用いて、市販おもちゃ中のフタル酸エステルの種類とその含有量について調査し、次のような結果が得られた。

1, GC分析ではフタル酸エステルのDINPを除く11種(DEHAを含む)の一斉分析法が確立できた。また、DINPのGC分析は多数の異性体があるので、個別分析とした。

2, GC-MS分析はフタル酸エステルそれぞれから共通のフラグメントイオン $m/e149$ が確認され、これをGC-MS分析の定量イオンとした。また、同定はエステル個々のマススペクトルから行なった。

3, HPLC分析は、紫外吸収波長224nmでアセトニトリルグラジエント溶出法を用い、DEHAを除くフタル酸エステル11種の分析条件を確立した。

4, GC分析, GC-MS分析およびHPLC分析それぞれの方法を用いて、乳児用おもちゃ18種に含有するフタル酸エステルの分析を行なった。その結果、おもちゃPVC製品すべてからフタル酸エステル(DEHAを含む)が検出され、PVC製以外の部品からは検出されな

った。

今回の調査で検出されたフタル酸エステルはDBP, DEHP, DEHA, DNP, DINPの5種類であった。また、その含有量は0.2%~58.3%であった。

参考文献

- 1) 高橋保雄, 「フタル酸エステル等の分析法」, 第24回日本環境化学会講演会資料集, pp87~91(1998)