

表5.4 除草剤の県別ブライオリティ

原体名	(総計/ADI)/Kow	除草	順位							総合順位 (総計/ADI/Kow)	
			北海道	新潟県	東京都	神奈川県	奈良県	広島県	愛媛県		福岡県
グルホシネート	299,065,236	1		1	2	1	1	1	1	1	1
ジクワット	123,854,602	2		2	19	2	17	2	2	2	2
ハラコート	53,122,182	3		3	4	3	19	3	3	3	3
ナブロアニリド	1,039,929	4		6		4			50	4	7
グリホサートアンモニウム塩	624,200	5		4			23		4		8
グリホサートナトリウム塩	56,533	6		5							12
アシェラム	3,855	7		7	12	5	5	4	5	5	23
シマジン	327	8		11	22	6	8	7	6	6	34
ACN	294	9		8		8	2	8	8	8	35
PAC	102	10	1								44
DCMU	90	11	2	10	1	7	32	14	9	7	46
シアナジン	73	12		15	17	11		5	7	8	50
モリネート	70	13	3	12	44	22				23	52
メフェナセト	69	14	4	9	43	16	10	6	10	9	53
DBN	47	15	5	13	10	17	21	15	11	18	58
アトラジン	31	16	6	36	13	12			24	21	65
メトリブジン	30	17	7	23						25	66
プロマシル	25	18	8	20		9	11	10	17	14	71
カフェンストール	22	19		14			16	11		13	72
シクロスルファミロン	20	20	9	25		13			14	11	74
ベンチオカアブ	19	21	10	16	38	14	7	9	15	15	76
ピラ	13	22	11	19			24	19	19	17	80
シメトリン	12	23	12	17	23	20	12	12	29	33	81
ペンタゾン	11	24	13	18	37	21	4	13	18	22	83
チフェンスルファミロンメチル	11	25	14	41					13	10	84
イソウロン	9	26	15	27		10			22	16	87
ジメピペレート	7	27	16	21	3	25	13		28		93
アマトリン	6	28			14	24			16	19	94
リニエロン	6	29	17	31	7				23	29	95
ピラゾキシフェン	5	30	18	33	6				30		98

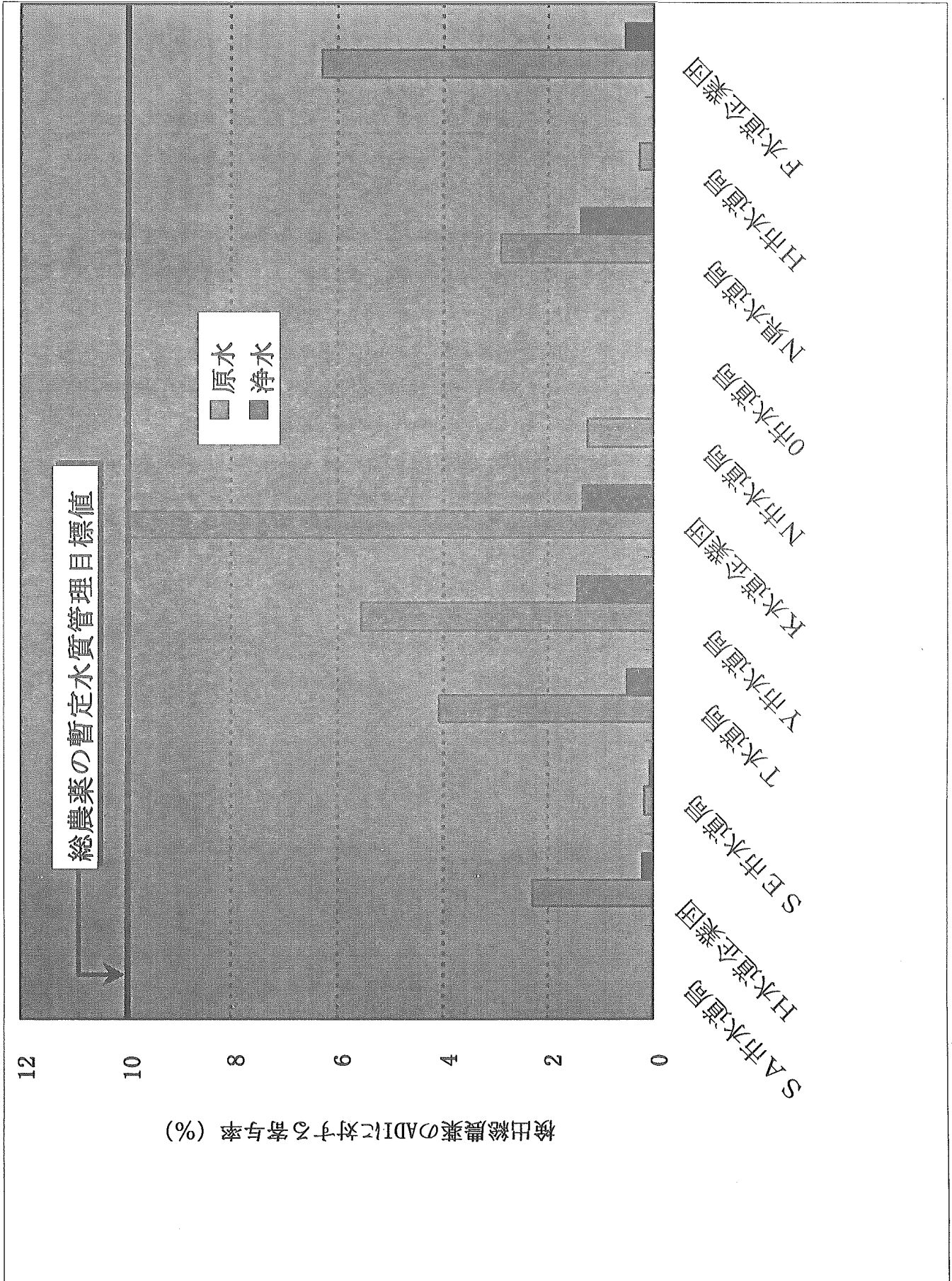


図5.1 水道における農薬の暫定リスク管理目標値と水道事業者の現状

研究業績

- 1) 相澤貴子；新たなる汚染物質による水道資源の汚染. 環境技術, Vol. 30, p.592-597, No.8, 2001.
- 2) Inoue, T., Ebise, S., Numabe, A., Nagafuchi, O. and Matsui, Y.: Runoff characteristics of particulate pesticides in a river from paddy fields, Proceeding the 5th international conference on diffuse pollution, CD-ROM, 2001.
- 3) Ebise, S. and Inoue, T.: Runoff characteristics of pesticides from paddy fields and reduction of risk to aquatic environment, Proceeding the 5th international conference on diffuse pollution, CD-ROM, 2001.
- 4) Matsui, Y., Itoshiro, S., Buma, M., Matsushita, T., Hosogoe, K., Yuasa, A., Shinoda, S., Inoue, T.: Predicting pesticide concentrations in river water by hydrologically calibrated basin-scale runoff model, Proceeding the 5th international conference on diffuse pollution, CD-ROM, 2001.
- 5) 山田剛士, 松井佳彦, 松下拓, 井上隆信：農薬データの不確実性を考慮した農薬の広域流出予測解析, 第36回日本水環境学会年会講演集, 239, 2002.

II. 重金属分科会 報告書

分担研究報告書

WHO飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究

—重金属分科会—

主任研究者 眞柄 泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授
分担研究者 国包 章一 国立公衆衛生院 水道工学部 部長
分担研究者 伊藤 雅喜 国立公衆衛生院 水道工学部 室長

研究要旨

水道用硬質塩化ビニル管の製造過程における有機スズ類の使用状況調査を製造メーカーを中心に聞き取り調査を行った。その結果、水道用硬質塩化ビニル管の製造プロセスで安定剤として有機スズはメチル系、オクチル系、ジアルキル系が0.3～3%の範囲で使用されていることが明らかとなった。しかしながら、有機スズの種類や配合量は製造メーカーによって異なり、管径や管種によっても異なる可能性が高いことが明らかとなった。このような有機スズの使用状況から、その水道水への影響を明らかにするには溶出試験を行う必要があることが明となった。そこで、水道水へ溶出する微量の有機スズ類を測定する試験方法を開発した。

水道原水にアンチモンをNF膜による除去についての基礎実験を行った。その結果、電解質はその荷電により除去率が異なり、アンチモン及びヒ素の化学形態が除去率に影響を及ぼすことを明らかにした。アンチモン及びヒ素の除去においては環境水が純水にそれらを添加した場合より高い除去率を示した。これは環境水中の共存イオンの効果である。これらの成果をもとに、アンチモンが存在するダム水を処理対象とする実用化へ向けたパイロットプラントの設置し基本性能を調べた。

北海道内の水道水源の内地下水343カ所について無機物質についての調査を実施した。その結果、北海道の地下水は一般的には清浄で、安全で快適な水道水となることが明らかとなったが、農業地帯の地下水では硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の影響を受けている水源が存在すること、温泉の影響を受けている地域ではヒ素等無機物質の影響を受けているところが存在することが明らかとなった。また、食品からの重金属類の摂取量調査を行うための試料の前処理方法としてマイクロウェーブ法が適切であり、重金属類の測定法としてはICP/MSによる一斉分析法が適していることが明らかとなった。

A. 研究目的

本研究ではWHO飲料水水質ガイドラインで検討対象とされたアンチモン、ウラン、スズ等の重金属等無機物質の原水・浄水処理過程、浄水中での存在料の確認や有機物金属類の測定方法の開発およびそれらの新しい除去技術について調査検討をおこなうことを目的とする。

B. 研究方法

本研究を実施するため水道事業者等の研究協力者を含めた分科会を作成し、研究を実施した。

水道用硬質塩化ビニル管の製造過程で有機スズが安定剤として利用されていることから、硬質塩化ビニル管からのスズの溶出量を測定する試験方法を開発することとした。

水道原水に存在するアンチモンは凝集沈殿等既存で浄水処理では除去できないこと、その除去にはNF膜を用いた濾過処理が有効であるという基礎的な知見が、昨年度までの研究で明らかとなっていることから、実験プラントを設置して、実用化に向けた実験を行うこととした。

水道における重金属類の存在状況に関する調査として水質基準項目の他、監視項目や快適水質項目に定められている項目の他水道水質として重要な無機物質について、北海道における水道水源として利用されている地下水について調査を行う。また、重金属等の摂取量調査も行うこととした。

C. 研究結果

水道用硬質塩化ビニル管の製造過程における有機スズ類の使用状況調査を製造メーカーを中心に聞き取り調査を行った。また、

水道水へ溶出する微量の有機スズ類を測定する試験方法を開発した。

水道原水にアンチモンをNF膜による除去についての基礎実験を行うとともに、実用化へ向けたパイロットプラントの設置し基本性能を調べた。

北海道内の水道水源の内地下水について無機物質についての調査を実施した。また、食品からの重金属類の摂取量調査を行うための試料の前処理方法および分析法を確立した。

D. 考察

(1) 水道用硬質塩化ビニル管等からのスズの溶出について

(1-1) 水道用硬質塩化ビニル管製造における有機スズ安定剤の使用状況

水道用硬質塩化ビニル製品は、塩化ビニル樹脂を加熱成形する過程で熱安定剤を必要とし、有機金属化合物が用いられている。有機スズ系安定剤は広く使用されており、それらが水道水へ溶出することが昨年度までの研究から明らかとなっている。そこで、有機スズ化合物の使用状況を調査するとともに、水道水への溶出量をあきらかにするため有機スズ類の分析法を開発するとともに、その溶出特性を把握することとした。

水道用硬質塩化ビニル管を製造している企業は14社存在し、これらの企業に対して有機スズの使用状況について聞き取り調査を実施した。その結果、硬質塩化ビニル管の他、浄水処理における沈降促進装置として利用されている傾斜板、傾斜管の塩化ビニル材料の製造にも有機スズ化合物、カルシン(Ca-Zn)が使用されていることが明らかとなった。有機スズはメチル系、オクチル系、ジアルキル系が0.3~3%の範囲で

使用されていることが明らかとなった。しかしながら、有機スズの種類や配合量は製造メーカーによって異なり、管径や管種によっても異なる可能性が高いことが明らかとなった。また、製造メーカーによっては有機スズ系からカルシンに転換しているところもあることも明らかとなった。このように、大部分の水道用塩化ビニル管の製造に有機スズ系が利用されているものの、その種類や添加率はそれぞれの企業の知的所有権の範疇にあり、定型的に評価できるものでないことが明らかとなった。

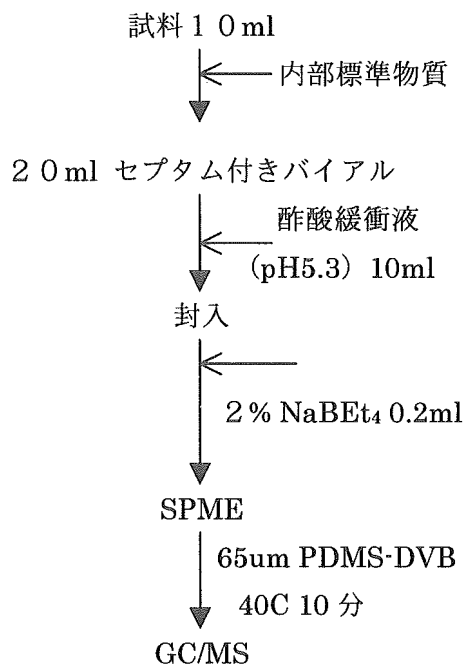
なお、水道用ポリエチレン管の製造には重金属系の安定剤は使用されていないことが明らかとなった。

テトラアルキル型スズは無機スズに比べて毒性が強く、トリアルキル型スズは内分泌攪乱性が指摘されている。しかし、水道用硬質塩化ビニル管の製造に用いられているジアルキル型やモノアルキル型は毒性が弱く、食品包装用塩化ビニル製品の製造に使われている。しかし、水道用塩化ビニル管は直接水に接し、水道水へ有機スズが溶出することから、その健康影響リスクを正しく評価するためにはその溶出量を的確に評価することが必要であると考えられる。

(1-2) 水道水中の有機スズの測定法の開発

水道水に溶出した有機スズ類を測定する試験方法を確立することとした。

有機スズの分析法として、LCにより形態分離した後ICP/MSをもちいる方法と有機スズを誘導化してGC/MSで測定する方法が報告されている。そこで、水道における機器の整備状況などを考慮して有機スズを誘導化して測定する方法を検討することとした。



SIMモニターイオン

DMT(179),MMT(193),MBT(263),
MPT(197),DPT(303)

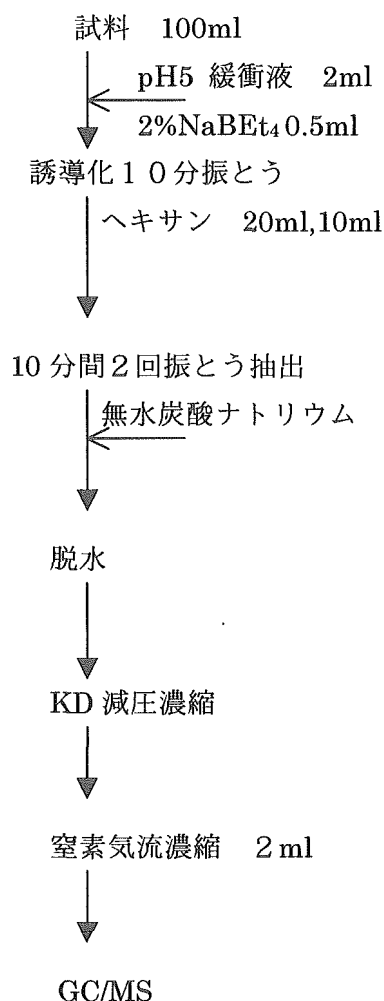
図-1 SPME法による有機スズの測定

測定の対象とした有機スズ化合物は水道用塩化ビニル管の製造で利用されていると思われるモノメチルスズ(MMT)、ジメチルスズ(DMT)、モノブチルスズ(MBT)、ジブチルスズ(DBT)、モノフェニルスズ(MPT)、ジフェニルスズ(DPT)、モノオクチルスズ(MOT)およびジオクチルスズ(DOT)の8化合物とした。

また、試験における内部標準物質としては二塩化ジオクチルスズ d_{34} 、二塩化ジメチルスズ d_6 および二塩化ジブチルスズ d_{18} を選択した。

検討の対象とした誘導体化-ヘッドスペース-GC/MS法および誘導体化-溶媒抽出-GC/MS法の測定フローは図-1および図-2に示すとおりである。

誘導体化-ヘッドスペース-GC/MS



図一 2 溶媒抽出法による有機スズの測定

法による定量下限値は0.01~0.1 μg/lであった。また、誘導体化—溶媒抽出—GC/MS法による定量下限値は0.01~0.01 μg/lであり、いずれの方法でも昨年度測定された全スズ（無機）濃度よりも低いことから、水道水に溶出した有機スズ類を測定することが可能な方法であることが明らかとなった。

なお、有機スズ類を用いて製造された塩化ビニル製品は試験室を含め多様なところで利用されているため、室内空気に存在するこれらによるバックグラウンド値への影響が大きいことが明らかとなった。

(2) 低圧逆浸透膜（NF膜）によるアンチモン除去

(2-1) 基礎実験

昨年度までにアンチモンは凝集沈殿砂濾過、活性炭処理など各種水処理法を検討したところ、低圧逆浸透膜法のみがアンチモンを除去できることが明らかとなっている。そこで、アンチモンを含む廃金属鉱山廃水の影響を受けている〇県Kダムに実験プラントを設置してアンチモンの除去に関する基礎実験を行った。

実験プラントは、浸漬型中空系精密濾過膜（ゼノン社製0.1 μm）を用いた膜濾過装置を用いて原水中の県濁・コロイド物質を除去した後、低圧逆浸透膜（日東電工株式会社製NTR-729あるいはNTR-7250）を用いた逆浸透膜濾過装置で処理するフローとなっている。なお、NTR-729HFの脱塩率は98%、NTR-7250の脱塩率は55%である。

NF膜を用いたバッチ実験について検討した。電解質はその荷電により除去率が異なり、アンチモン及びヒ素の化学形態が除去率に影響を及ぼすことを明らかにした。アンチモン及びヒ素の除去においては環境水が純水にそれらを添加した場合より高い除去率を示した。これは環境水中の共存イオンの効果である。また、溶液pHがヒ素の除去に与える影響は大きかったが、アンチモンの除去では影響が見られなかった。これはヒ素では、pHにより水中での存在形態が変わるからである。五価のアンチモン除去率は共存する電解質の影響を受けたが、電解質の除去率はアンチモンの影響を受けないことを明らかにした。これらのことから、NF膜によるアンチモン及びヒ素の除去率はSpiegler-Kedemモデルにより記述

することを明らかにした。

さらに、パイロットプラント NF 膜装置を用いてアンチモンを含む環境水の処理実験を行い、アンチモン除去に対する NF 膜の評価を行った。その結果はバッチ実験結果と同様な傾向を示したが、その除去率は高かった。これは環境水中に共存する電解質の効果である。その結果、NF 膜処理よりアンチモンは 100 % 近い高い除去率を示すばかりでなく、硬度成分など水道水質として望ましくない成分も低減化できることが明らかとなった。これらのことから、NF 膜処理はより良質で安全な水道水を供給する上で適した浄水処理であるとともに、今後さらに厳しくなる水質基準にも対処できる浄水処理であることが明らかとなった。

(2-2) NF 膜を用いたアンチモン等除去パイロットプラント実験

実験室および現場に設置した NF 膜プラントから、NF 膜処理はアンチモンのみならず共存する不純物質も同時に除去できる有効な浄水処理であることが明らかとなったので、あらたに、浄水処理規模が大きな NF 膜プラントを設置し、連続処理実験を行うこととし、実験プラントの基礎的な特性を把握することとした。

実験プラントは基礎実験を行った O 県 K ダムに設置したが、実験にはアンチモン鉱山廃水の影響を受けているダム水を処理対象水とした。このダム水の平均水質は表-1 に示すとおりである。

表-1 ダム水の平均水質

pH	7.6	総硬度	76 mg/l
色度	15	硫酸イオン	7.9 mg/l
濁度	26	溶性珪酸	10.6 mg/l
導電率	262 μ S/cm	有機物等	19.3 mg/l
アンチモン	0.008 mg/l	TOC	3.8 mg/l
塩素イオン	27.2 mg/l	THM-FP	0.096 mg/l

ダム水はアンチモン濃度が 0.008 mg/l と監視項目の指針値を超えているばかりでなく THM-FP も水質基準値に高いことから、NF 膜濾過を行うことによりアンチモンのみならず THM 等消毒副生成物の除去についての知見も得られるものと期待される。

実験プラントはダム水を前処理するため浸漬型吸引式 MF 濾過装置と NF 膜濾過装置から成っている。MF 濾過膜装置は有機高分子系中空糸膜（公称口径 0.1 μ m）を用い、処理能力は 42 m³/日である。NF 膜濾過装置はスパイラル型架橋ポリアミド系複合膜（NaCl 排除率 55%）を使用し、4 インチモジュール 2 本を備えている。処理能力は 14 m³/日である。

実験プラントの運転監視項目として圧力、流量、フラックスおよび除去率を選定し、水質試験は週 1 回を基本として行うこととした。測定項目は、水温、pH、導電率、色度、SDI の一般項目、アンチモン、カルシウム、マグネシウム、塩素イオン、硫酸イオン、溶性珪酸、ナトリウムおよびカリウムの無機物質、TOC、E260、有機物など、ジェオスミン、2-MIB、THM-FP、TOX-FP、HAA5-FP の一般有機物、臭気物質および消毒副生成物生成能の有機物類を測定することとした。

実験プラントを実験場所に設置し、プラントの性能を確認できたことから、次年度以降本格的な実験を行うことが出来るようになった。

(3) 水道原水における無機物質の存在調査および食品からの暴露量調査

(3-1) 水道原水における無機物質の存在状況調査

水質基準の見直しのための資料として水道原水中の金属類やアニオンなどの実態調査を行うこととした。

そこで、これらの無機物質の測定に利用されているICP/MS、AAS法等に適用できる無機物質類とその定量下限値について整理を行った。

水質基準項目については全ての水道事業体で測定されているが、監視項目や快適水質項目については上水道事業体においてすら全ての事業体で測定されておらず、簡易水道事業体での測定はほとんど行われておらずその実態が明らかとなっていない。そこで、全国の簡易水道での実態を把握し、その結果をGISを用いて視覚的に表示することを試みることにした。今年度は北海道を対象として、北海道内28保健所の協力を得て、浅井戸、深井戸および湧水を水源とする簡易水道343カ所について試料を採取した。採取した試料についてはICP/MSで測定可能な20項目、ICで測定可能なアニオン7項目を測定した。

北海道の地下水は一般的には清浄で、安全で快適な水道水となることが明らかとなったが、農業地帯の地下水では硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の影響を受けている水源が存在すること、温泉の影響を受けている地域ではヒ素等無機物質の影響を受けているところが存在することが明らかとなった。

(3-2) 食品からの重金属類の摂取量調査

水質基準の設定に当たって、水道水からの摂取量を一日耐用摂取量の10%とすることを原則としている。しかし、ホウ素やアンチモン等無機物質の一部は浄水処理では除去が不可能である。そのため、食品か

らの摂取量が一日耐用摂取量に比べて低いことが明らかとなれば、一日耐用摂取量を超えない範囲で水道水からの摂取量を10%から高い値に設定し、基準値などを改訂することが出来る。すなわち、基準値を高い濃度で設定できることになる。このようなことから、環境省が実施した化学物質の暴露量調査で得られた陰膳試料の一部を分譲されたので、食品からの摂取量調査を実施することとした。

今年度は陰膳試料の前処理について検討し、マイクロウェーブ法による前処理が、食品試料の前処理として有効な方法であることが明らかとなった。なお、前処理後の試料についてはICP/MSによる一斉分析法が、共存イオンの影響を受けないことからこの方法を適用することとした。

次年度以降、陰膳試料の分析を行うこととしている。

E. 結論

水道用硬質塩化ビニル管の製造過程における有機スズ類の使用状況調査を製造メーカーを中心に聞き取り調査を行った。その結果、水道用硬質塩化ビニル管の製造プロセスで安定剤として有機スズはメチル系、オクチル系、ジアルキル系が0.3~3%の範囲で使用されていることが明らかとなった。しかしながら、有機スズの種類や配合量は製造メーカーによって異なり、管径や管種によっても異なる可能性が高いことが明らかとなった。

このような有機スズの使用状況から、その水道水への影響を明らかにするには溶出試験を行う必要があることが明らかとなった。そこで、水道水へ溶出する微量の有機スズ類を測定する試験方法を開発した。この試験法によって、水道水中の有機スズを

0.001~0.01 $\mu\text{g/l}$ の定量下限値まで測定できるようになり、次年度に溶出試験を行うこととした。

水道原水にアンチモンを添加し、NF膜による除去についての基礎実験を行った。その結果、電解質はその荷電により除去率が異なり、アンチモン及びヒ素の化学形態が除去率に影響を及ぼすことを明らかにした。アンチモン及びヒ素の除去においては環境水が純水にそれらを添加した場合より高い除去率を示した。これは環境水中の共存イオンの効果である。

これらの成果をもとに、アンチモンが存在するダム水を処理対象とする実用化へ向けたパイロットプラントを設置し基本性能を調べた。

北海道内の水道水源の内地下水343カ所について無機物質についての調査を実施した。その結果、北海道の地下水は一般的には清浄で、安全で快適な水道水となることが明らかとなったが、農業地帯の地下水では硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の影響を受けている水源が存在すること、温泉の影響を受けている地域ではヒ素等無機物質の影響を受けているところが存在することが明らかとなった。

また、食品からの重金属類の摂取量調査を行うための試料の前処理方法としてマイクロウェーブ法が適切であり、重金属類の測定法としてはICP/MSによる一斉分析法が適していることが明らかとなった。

F. 研究発表

1)Y. Sato, M. Nagai, T. Kamei and Y. Magara: Rapid and inexpensive indicator for arsenic removal by coagulation, Proceedings Third NSF

International Symposium and Technology Expo on Small Drinking Water and Wastewater Systems, pp. 395-399, Washington DC, USA, April 22-25, 2001

2)M. Kang, K. Uchida, M. Kawasaki and Y. Magara: Introduction of nanofiltration technology removal in water treatment, First IWA Asia-Pacific Regional Conference Proceedings I, pp. 197-202, Fukuoka, Japan, September 12-15, 2001

3)Y. Sato, M. Aoki, M. Nagai, K. Ohno, T. Kamei and Y. Magara: Behavior of arsenic in the water system of Sapporo city, Japan, First IWA Asia-Pacific Regional Conference Proceedings I, pp. 211-216, Fukuoka, Japan, September 12-15, 2001

4)佐藤裕子、眞柄泰基：水循環システムにおけるヒ素汚染とリスク評価—札幌市を例に、資源環境対策、37(14), pp. 1446-1450, 2001

1. 水道用硬質塩化ビニル管等からの有機スズ化合物の溶出に関する研究

1.1 はじめに

水道用硬質塩化ビニル管からスズが溶出することが明らかになったが、有機スズ化合物の定量法に関する知見は少なく、毒性情報に関しても整理されていない。

本研究では、固相マイクロ抽出（SPME）-GC/MS法による有機スズ化合物の形態別定量法を確立するとともに、管製造過程で添加される有機スズ化合物の種類・濃度など既知のモデル管を制作し、溶出する有機スズ化合物の形態を明らかにするものである。さらに、溶出する可能性のある有機スズ化合物の毒性に関して整理をおこなう。

なお、水道用硬質塩化ビニル管の国内製造メーカーは14社あり、添加安定剤の種類・添加率などについてアンケート調査を行うとともに、ランダムに抽出した塩ビ管からの溶出実態を調査し、ガイドラインとしてとりまとめるものである。

1.2 安定剤の種類と添加状況について

水道用塩化ビニル製品に安定剤として使用されている有機スズ化合物について、12年度に主な製造メーカーから、安定剤の使用実態についてヒアリングしたところ、安定剤として有機スズ系、カルシン(Ca-Zn)が使用されていた。有機スズ系安定剤は、管の成形や耐候性に影響を及ぼすことから使用されている種類、配合が各製造メーカーによって異なっていることが明らかとなった。また、無作為に入手した水道用硬質塩化ビニル管の溶出試験を実施したところスズとして最高8.1 μ g/L溶出し、有機スズも溶出することが確認できたので、更に、製造、使用実態を水道用ポリエチレン管も含め詳細な聞き取り調査を行った。

主な調査先

・塩化ビニル管・継ぎ手協会	加盟14社
・硬質塩化ビニル板協会	加盟8社
・日本ポリエチレンパイプ工業会	加盟14社
・水道用ポリエチレンパイプシステム研究会	加盟11社
・配水用ポリエチレン管協会	加盟14社
・ポリブテンパイプ工業会	加盟7社
・架橋ポリエチレンパイプ工業会	加盟10社

この他、製造会社からも実施した。

聞き取り調査の結果（表1-1、表1-2）から、水道用として使用されている硬質塩化ビニル管、傾斜板及び傾斜管等の塩化ビニル製品には、安定剤として有機スズ化合物、カルシン(Ca-Zn)が使用されている。

表1-1 各協会に対する聞き取り結果

協会名	製造している製品名	安定剤として 有機金属化合物	化合物名	安定剤添加 量の地域性	鉛化合物はいつ やめたか変更は	溶出試験結果	環境ホルモンの かかる結果は	安定剤の変更は
塩化ビニル管・ 継手協会 加盟14社	硬質塩化ビニル管 耐衝撃性硬質塩化ビニル管	有機スズ化合物 0.3～1.0%	メチル系 オクチル系	地域格差なし	平成5年12月1日より	平成12年厚生省令 15への適合	平成12年厚生省令 15への適合	性能改善のため 部分的な変更はある
硬質塩化ビニル 板協会 加盟8社	水道用傾斜板	有機スズ化合物	シオキルスズマレート ジメチルスズマルカブト	地域格差なし	調査中	JIS-K6746によるトリ ブチルスズ、トリフェ ニルスズは適合	溶出試験33項目 スズ系3項目	変更は考えていない
日本ポリエチレン パイプ協会 加盟14社	水道用ポリエチレン二層管	添加していない	添加していない	地域格差なし		浸出試験による		
水道用ポリエチレ ンパイプ研究会 加盟11社	配水用ポリエチレン管 及び継ぎ手	添加していない	添加していない	地域格差なし		浸出試験による	フタル酸類含む 8項目 34物質	
配水用ポリエチレ ン管協会 加盟14社	ポリエチレン管	添加していない	添加していない	地域格差なし		JWWAによる浸出試験		
ポリブテンパイプ 工業会 加盟7社	ポリブテン管及び継ぎ手	添加していない	添加していない	地域格差なし		浸出試験による	ビスフェノールA フタル酸類	
架橋ポリエチレン パイプ工業会 加盟10社	架橋ポリエチレン管	有機スズ化合物 極微量	オクチルスズ	地域格差なし		浸出試験による	該当するものは 使用なし	変更は考えていない

有機スズ化合物は、ジメチル系・ジオクチル系・ジブチル系のジアルキル系が0.3～3%の範囲で、管の成形や耐候性に影響を及ぼすことから、使用されている種類、配合量がそれぞれの製造メーカーによって使い分けられている。

内分泌かく乱作用が疑われている、トリブチルスズ、トリフェニルスズは自粛、行政指導とあいまって現在は使用されていない。また、鉛系安定剤からの変更は、平成5年12月の水道用給水装置からの鉛問題が発生してから、より安全な有機スズ系に変更になった。有機スズ系の安定剤の安全性は、JIS・厚生省令・JWWAの浸出試験により確認されている。また、内分泌攪乱化学物質については、平成12年厚生省第15号により、7協会のうち4協会が、フタル酸類を含む34物質の調査を実施し、いずれも不検出であった。有機スズ系については、トリブチルスズ化合物及びトリフェニルスズ化合物についても検出下限(0.005 μ g/L)以下であったとしている。

水道用資機材として使用されているポリエチレン管には、安定剤として有機スズ化合物が使用されているとの情報があることから、調査したところ、水道用のポリエチレン管には、水道用ポリエチレン二層管、配水用ポリエチレン管および継ぎ手、ポリエチレン管、架橋ポリエチレン管などがある。このうち、架橋ポリエチレン管は、ジオクチル系の熱安定剤を使用していたが、他のポリエチレン管には有機スズ化合物系の安定剤は使用されていないことが判明した。

なお、昨年度ポリエチレン管から比較的高濃度のモノブチルスズ、ジブチルスズの溶出がみられたが、試験に供した管は工業用で水道資機材として使われていないことが明らかとなった。

1.3 有機スズ化合物の毒性について

PVCパイプの安定剤として使用されている有機スズ化合物を中心に文献調査を行った。同時に無機スズについても調査した。

「プラスチック添加剤の衛生性」⁽¹⁾は、1970年頃までのわが国及びアメリカ、西ドイツ、フランス、イタリア、イギリス各国において食品の容器包装に使用を許可されている有機スズ化合物について列挙し、また、モノアルキルスズ、ジアルキルスズ、トリアルキルスズ、テトラアルキルスズ化合物ごとにネズミ、ウサギなどの動物を使った経口実験などでその毒性を明らかにしている。

モノアルキルスズ化合物については、データが少なく毒性があるとはいえないとしている。ジアルキルスズについては、その低級化合物は激しい刺激物であり、皮膚を損傷する。動物に経口投与されると胃を刺激し、また胃から吸収されると肝臓の胆汁系に異状な障害を生ずる。しかしながら、ニワトリはジブチルスズ塩に非常に抵抗性を持っているようで、腸の寄生虫を殺すのに広く用いられている。トリアルキル、テトラアルキルスズ化

化合物についても LD₅₀ 等が示されているが、環境ホルモンとしての影響量は記述がされていない。

無機スズについては、消化器からの体内吸収は少なく、可溶性のスズ塩を投与しても90%以上は糞中に排泄される。静脈注射すると一時的には体内に広く分布するが、組織中での濃度減少が速く、肝臓及び脾臓に集まって臓器に中毒症状を起こすようになる。またアメリカ人の体内スズ量の分析例として血液中 14 μg/100g, 尿中 11 μg/100g そして臓器中の濃度が挙げられている。

「TOXIC SUBSTANCES LIST '74」⁽²⁾には、主に労働安全衛生的な見地からのデータであるが、モノ、ジ、トリアルキルスズに当たる n-BUTYLTIN TRICHLORIDE, DI-n-METHYL TIN DICHLORIDE, DI-n-BUTYLTIN DICHLORIDE, DI-n-OCTYLTIN BIS (ISOCTYL MERCAPTOACETATE), TRI-n-BUTYLTIN CHLORIDE, TRI-PHENYL THIOCYANATE について動物の種類, LD₅₀ 等を表 1-3 に示す。

表 1-3 有機スズ化合物の毒性 (Toxic Substance List' 74)

n-BUTYLTIN TRICHLORIDE	
MW: 282.17	MOLFM:C13-Sn-C4-H9
TXDS: 経口・ラット	LD50:2140 mg/kg, 28ZPAK-, 225, 72
DI-n-METHYL TIN DICHLORIDE	
MW: 219.67	MOLFM:C12-Sn-C2-H4
TXDS: 経口・ラット	LDLo:160 mg/kg, BJIMAG 15, 15, 58
ivn-rat	LD50:40mg/kg, BJIMAG 15, 15, 58
U. S. OCCUPATIONAL STANDARD USOS-air: TIME WEIGHT AVERAGE	
100 μg (Sn)/m ³ (skin)	FEREAC 37, 22139, 72
DI-n-BUTYLTIN DICHLORIDE	
MW: 303.85	MOLFM:C12-Sn-C8-H18
TXDS: 経口・ラット	LD50:150 mg/kg, 28ZPAK-, 226, 72
ipr-rat	LD50:7500 μg/kg JOCMA7 2, 183, 60
ivn-rat	LD50:5 mg/kg, BJIMAG 15, 15, 58
orl-rbt	LDLo:50 mg/kg, BJIMAG 15, 15, 58
U. S. OCCUPATIONAL STANDARD USOS-air: TIME WEIGHT AVERAGE	
100 μg (Sn)/m ³ (skin)	FEREAC 37, 22139, 72
DI-n-OCTYLTIN BIS (ISOCTYL MERCAPTOACETATE)	
TXDS: 経口・マウス	LD50:1277mg/kg
Arznimittel-Forschung (Aulendorf, Germany)	
U. S. OCCUPATIONAL STANDARD-air: TIME WEIGHT AVERAGE	
100 μg (Sn)/m ³ (skin)	FEREAC 37, 22139, 72
TRI-n-BUTYLTIN CHLORIDE	
MW: 325.52	MOLFM:C1-Sn-C12-H27
TXDS: 経口・ラット	LD50:129 mg/kg, 28ZPAK-, 231, 72
TRI-PHENYL THIOCYANATE	
TXDS: ipr-rat	LDLo:100 mg/kg, NCN5A6 5, 46, 53
U. S. OCCUPATIONAL STANDARD USOS-air: TIME WEIGHT AVERAGE	
100 μg (Sn)/m ³ (skin)	FEREAC 37, 22139, 72

WHO 飲料水水質ガイドライン（第2版）⁽³⁾は、13.32 スズ及び無機スズ化合物、14.27 有機スズについて記している。

スズや無機スズ化合物の毒性は低く、その原因は吸着性の弱さ、低い体内蓄積及び主に糞便による速い排泄、に起因している。無機スズの低い毒性のために、TDI には飲料水中の正常なスズ濃度の千倍以上の値である。したがって飲料水中にスズが存在していても、ヒトの健康には有害ではない。この結果により無機スズのためにガイドライン値を決定する必要はないとされている。

有機スズについては、実験動物と *in vitro* 試験での影響としてジアルキルスズ、トリアルキルスズについて急性暴露、短期暴露、生殖毒性、胎児毒性、催奇形性、変異原性及びその他の関連症状、発ガン性の紹介がある。

ジアルキルスズ化合物は、免疫毒性を有しているが、一般毒性は低い。これまでの知見では、ジアルキルスズ化合物のガイドライン値を個別に作成するためのデータは不十分としている。

トリブチルスズオキシドについての研究で得られた NOAEL(最大無作用量) 0.025mg/Kg 体重/日に不確実係数の 100 (種間及び種内の違い) を適用し、TDI として 0.25 μ g/ Kg 体重が算出されている。TDI の 20%を飲料水に割り当て、トリブチルスズオキシドのガイドライン値として 2 μ g/L (丸めた値) が求められた。

その他の有機スズ三置換化合物の毒性データは限定されていることやかなり古いものであるため、これらの化合物のガイドライン値を作成することは不適切としている。

「PVC 用有機錫安定剤—用途、毒性及び生態毒性についてのレビュー」(日本語訳)⁽⁴⁾では、有機スズ安定剤の人に対する健康問題として、毒物動態学と代謝の中でモノ及びジアルキルスズ化合物は経口摂取すると胃腸管からほんのわずかに吸収される。実験動物による研究では、最高レベルは、一般に排泄器官の肝臓と腎臓に見られたが、それ以外の器官に対する親和性は示さなかったということで、有機スズ安定剤は哺乳動物の組織に重大な蓄積性を持つとは思われないとしている。

反復暴露による、ラットへの影響として、ジブチルスズ及びジオクチルスズ化合物のもっとも顕著な効果は、リンパ系組織への損傷(主として胸腺萎縮)及び胸腺依存免疫系の抑制であった。ラット以外の種では感受性が低い。

変異原性と腫瘍形成性については、「*in vivo* 及び *in vitro* での多数の研究によれば、モノー及びジアルキルスズ化合物の変異原性の可能性を示さないが、いくつか矛盾した結果がジブチルスズとジオクチルスズで見られた。」ということであった。

環境への影響としては、以下の生物に対するスズ化合物による影響の報告があった。

表 1-4 有機スズ化合物の毒性 (文献 4)

モノー, ジメチルスズ化合物の短期毒性
珪藻類 0.1~>9.6mg/L (EC50/24-96Hr)
ミミズ <i>Eisenia foetida</i> 140~1000mg/Kg (LC50/14 日)
モノー, ジブチルスズ化合物の短期毒性
ミジンコ <i>Daphnia magna</i> 1~10mg/L (EC50/24-48Hr)
牡蠣の幼生 0.1~0.2 mg/L (EC50/48Hr)
モノーオクチルスズ
バクテリア試験において溶解度限界以下では毒性がない。
ジオクチルスズ
ミジンコ <i>Daphnia magna</i> 0.005mg/L
ミジンコ <i>Daphnia magna</i> 1~8mg/L (EC50/24-48Hr)
データの矛盾が見られる。

「PVC 安定剤使用上の規制」⁽⁵⁾では、PVC 製品の使用剤のひとつとして有機スズが紹介されている。

プラスチック添加剤として使用するモノ, ジ置換体有機スズの危険性について, KEMI はレポート No. 11/94⁽⁶⁾を発行している。その中で, モノブチルスズとジブチルスズ化合物には危険はなく, ジオクチルスズ化合物には危険性 (PEC0.008mgSn/L, PNEC0.005mgSn/L) がある可能性があるとしている。

アメリカの ORTEP (Organotin Environmental Programme) 協会内には安定剤ワーキンググループがあって, ミュンヘンの GSF 内のエクスターナル研究所に手持ちの全ての毒性資料とジ, モノ有機スズ化合物の資料を調査する事を委託して報告書⁽⁷⁾を作成している。

SCF (the scientific Committee for Food) は, メチルとオクチルスズ安定剤に対する入手可能な, 全ての毒性資料を詳しく調査して, 有機スズ安定剤の浸出レベル評価を発表⁽⁸⁾している。

SCF は, グループ TDI (一日耐用摂取量) を次のように指定している。

表 1-5 有機スズ化合物の一日耐用摂取量 (SCF)

モノオクチルスズ化合物	ジオクチルスズ化合物	モノ, ジメチルスズ化合物
0.02mg/Kgb. w.	0.0003mg/Kgb. w.	0.003 mg/Kgb. w.

この値から 10cm 平方の PVC から浸出許容限界を計算すると表 1-6 のようになる。

表 1-6 PVC からの浸出許容限界

モノオクチルスズ化合物	ジオクチルスズ化合物	モノ, ジメチルスズ化合物
0.20 mg/dm ²	0.003 mg/dm ²	0.03 mg/dm ²

1.4 SPME-GC/MS法を用いた有機スズ化合物の定量

有機スズの分析法としては、LCにより形態分離した後、ICP/MSを用いる方法や誘導化を行いGC/MSで分析する方法が報告されている。LC-ICP/MSは高感度に分析可能というメリットがあるが、LCによるスペシエーションが必要となる。分析機器の整備状況から、誘導体化（テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化）を行いGC/MSで分析する方法検討することとし、分析法の確立に向け作業を進めている。

1) 分析法の検討概要

ア. 対象項目

熱安定剤の使用状況及び標準品の有無を考慮して以下の8物質とする。

モノメチルスズ (MMT)、ジメチルスズ (DMT)、モノブチルスズ (MBT)
ジブチルスズ (DBT)、モノフェニルスズ (MPT)、ジフェニルスズ (DPT)、
モノオクチルスズ (MOT)、ジオクチルスズ (DOT)

イ. 検討分析方法

分析方法は各機関の整備状況を勘案し、誘導体化-固相マイクロ抽出 (SPME)-GC/MS法を中心に、以下の方法で検討する。

誘導体化-SPME (ヘッドスペース)-GC/MS法
誘導体化-SPME (浸漬)-GC/MS法
誘導体化-固相抽出-GC/MS法
誘導体化-溶媒抽出-GC/MS法

ウ. 主な使用試薬

有機スズ化合物標準品

・モノメチルスズ	Methyl tin Trichloride	Aldrich	97%
・モノブチルスズ	Butyl tin Trichloride	Aldrich	95%
・モノフェニルスズ	Phenyl tin Trichloride	Aldrich	98%
・ジメチルスズ	Dimethyl tin Dichloride	Aldrich	97%
・ジブチルスズ	Dibutyl tin Dichloride	Aldrich	96%
・ジフェニルスズ	Diphenyl tin Dichloride	Aldrich	96%
・モノオクチルスズ	Oetyl tin Trichloride	林純薬	
・ジオクチルスズ	Di-n-oetyl tin Dichloride	林純薬	98%

有機スズ安定化同位元素標識体 (サロゲート)

・二塩化ジオクチルスズ d_{34}	Dioetyl tin Dichloride d_{34}	林純薬
・二塩化ジメチルスズ d_6	Dimethyl tin Dichloride d_6	林純薬
・二塩化ジブチルスズ d_{18}	Dibutyl tin Dichloride d_{18}	林純薬

有機スズ測定用誘導化試薬

・テトラエチルホウ酸ナトリウム	Sodium tetra ethyl borate	林純薬
-----------------	---------------------------	-----

2) 結果及び考察

ア. 誘導体化－SPME（ヘッドスペース）－GC/MS法

誘導体化はSPME法では水相で反応を行わなければならないため、テトラホウ酸ナトリウム（NaBEt₄）でエチル化しGC/MS－SIM分析した。（図1-1）

イ. 誘導体化－溶媒抽出－GC/MS法

SPME法と同様にNaBEt₄を用いて誘導体化し、ヘキサン抽出・KD減圧濃縮した後GC/MS－SIM分析した。（図1-2）

この方法では4種（MBT、DBT、MPT、DPT）の有機スズ化合物は測定可能（定量下限値 0.001～0.01 μg/l のオーダー）であったが、MMT及びDMTは測定できなかった。本法もSPME法と同様、サロゲート物質の使用による精度の向上、分析過程でのコンタミへの配慮等が必要と考えられる。

今後、これまでの予備調査で課題として残った内容について、サロゲート物質等が入手できしだい早急に検討を加え、分析法の確立を目指すこととする。その、主な課題は以下のとおりである。

ア. 抽出条件の検討

イ. コンタミの検討

ウ. サロゲート物質を使用した内部標準法による繰り返し精度及び回収率等の精度向上の確認

エ. 一部製造メーカーの協力により試作した添加される有機スズ化合物の種類及び添加量が既知のモデル管（3種類）をもちい試験方法の確立の確認を行う。

1.5 まとめ

・ジアルキル型及びモノアルキル型有機スズ化合物の分析法は、サロゲート物質を使用した内部標準法により、誘導体化－SPME抽出－GC/MS法で早急に確立を図る。

・安定剤に使用されているジアルキル型及びモノアルキル型有機スズ化合物の毒性については、さらに外国文献等を中心に情報を入手し、整理をおこなう。

・安定剤の使用実態については、水道用塩化ビニル管協会等関連7協会及び一部製造メーカーにヒヤリングにより調査した結果、概ね明らかになった。

・有機スズ化合物の分析法の確立後、一部製造メーカーの協力により試作した添加される有機スズ化合物の種類及び添加量が既知のモデル管をもちい、溶出する有機スズ化合物の形態を明らかにするとともに、ランダムに抽出した水道用硬質塩化ビニル管等の溶出実態