

管の浸出試験

有機スズ系安定剤の種類、添加濃度が既知の「モデル管」を3種類製作し、浸出試験を行った。結果は、ジメチルスズ系安定剤を0.4%添加した管からは、モノメチルスズ $0.22 \mu\text{g/L}$ 、ICP/MSによるトータルスズが $0.5 \mu\text{g/L}$ が検出され、0.8%添加した管はそれぞれ $0.35 \mu\text{g/L}$ 、 $1.0 \mu\text{g/L}$ であった。ジメチルスズ系安定剤を0.2%とジオクチルスズ系安定剤を0.2%添加した管からは、モノメチルスズが $0.88 \mu\text{g/L}$ 、ジオクチルスズ $0.01 \mu\text{g/L}$ 、トータルスズ $0.4 \mu\text{g/L}$ が検出された。添加濃度と比較的整合性のある結果が得られたが、ジメチル系の安定剤を使用しているのに、モノメチルのみ検出される結果となった。また、3種類の安定剤（ジメチル系、ジブチル系及びジオクチル系）の成分試験から、いずれも90%以上がジアルキル体であることを確認している。

市販の塩ビ管については、4メーカーのものを実施した。結果は、メチル系単独あるいはメチル系とオクチル系を混合した安定剤が使用されていることが明らかになった。また、これまでの塩ビ管の浸出試験では、有機スズ化合物の形態で $1.0 \mu\text{g/L}$ を超える濃度レベルで溶出することはなかった。

3-3) 塩化ビニル製傾斜板及び傾斜管の浸出試験

傾斜板及び傾斜管から、ジ及びモノブチルスズが検出され、管には使用されていないジブチルスズ系の安定剤が使用されていることが確認された。

3-4) 架橋ポリエチレン管の浸出試験

水道用として使用されている架橋ポリエチレン管から微量（モノメチルスズ $0.01 \mu\text{g/L}$ 、モノオクチルスズ $0.04 \mu\text{g/L}$ ）検出され、有機スズ化合物の安定剤が使用されて

いることが確認された。

3-5) 安定剤としてカルシン(Zn-Ca)を使用した塩ビ管からの亜鉛溶出濃度

市販の2メーカーのそれぞれ $\phi 13\text{mm}$ 、 $\phi 20\text{mm}$ 管を対象に浸出試験を行った。実施した2自治体での分析結果が同じ管で $1 \mu\text{g/L}$ と $16 \mu\text{g/L}$ など大幅に違ったことから、現時点では信頼できる結果が得られておらず、原因について検討を加える必要がある。

3-6) コンディショニングの違いによる溶出状況の推移

浸出試験操作において、コンディショニング期間を長くするほど溶出濃度の低下が認められることから、データの集積解析をすることにより、塩ビ製水道用資機材の共用時における、溶出物質の対策の指針ともなる。現在の所、浸出試験のコンディショニングの基準日数である14日間で概ね50%以上の溶出濃度の低下が認められた。

3-7) 有機スズ化合物の毒性情報の整理

上記のように、水道用硬質塩化ビニル管等の有機スズ溶出実態調査の結果では、メチル系・オクチル系・ブチル系のモノ/ジ有機スズが検出されている。これらの毒性データ及び毒性情報は少なく、現在報告されている毒性データは限られていた。

CEC (Commission of European Communication) の概要書 N.7 や EU 指令 74/234/EEC により設立された SCF (Scientific Committee for Food) の第33回報告書に、有機スズ化合物の TDI が報告されている。ただし、生殖毒性、再奇形性あるいは変異原性などの追加データが不足しているとしている。

最新の毒性情報は、有機スズ化合物の毒性/環境影響、技術情報の普及促進を目的とするアメリカの ORTEPA (Organotin Environmental Programme Association) のレポ

ート、ヨーロッパの安定剤生産者協会の ESPA (European Stabilisers Producers Association)の情報に、参考文献として掲載されているものがある。

ヒトの健康影響については、ORTEPA のレポートによると、ジブチルスズ TDI 値 0.005mg tin/kg から計算すると、体重 60kg の成人が水 2L/day 摂取する時の安全な濃度は、0.15mg/L となり、新しい PVC 管内の水から検出された最大 53 ng tin/L のジブチルスズの 2000 倍以上となる。さらに、PVC のスズ濃度はここ数十年間で 3,000~5,400mg tin/L から 900~1,800mg tin/L へと 1/3 に減少していると報告している。

環境影響については、ECETOC (European Center for Ecotoxicology and Toxicology)から魚類、ミジンコの NOEC (no-effect concentration), EC50 (50% effect concentration)が報告されている。ORTEPA によると、PEC (Predicted Environmental Concentration) /PNEC (Predicted No-Effect Concentration) による環境リスク評価では、PEC/PNEC<1 であることから、環境リスクはないとしており、カナダの環境局でも同様の結論であ

るとしている。一方、EPA では、有機スズ化合物は、その毒性データが十分に検証されるまでは、規制物質候補リストからは除くべきではないとしている。

4) 金属類の存在状況調査と GIS による水質の視覚的表現に関する研究

北海道の市町村別地下水水質マップの例として、ヒ素の水質マップを図 1 に示す。図 1 のように、地図によって水質を表現することにより、数値の羅列であり分かりにくい水質データを地理的に容易に理解することが可能となる。しかし、例えば図 1 のヒ素濃度($\mu\text{g/L}$)は同一市町村内に複数の簡易水道地下水源が存在する場合には最大値を用いたものであること、データは簡易水道の地下水源のもので上水道のデータは含まれていないこと、またこの図は原水水質であり浄水水質ではないこと、と言ったことが一般には伝わりにくく、このような地図作成上の仮定や条件を的確に伝えないと様々な誤解を受ける可能性もある。ただしこのような欠点は表現方法により改善されるものと考えられる。

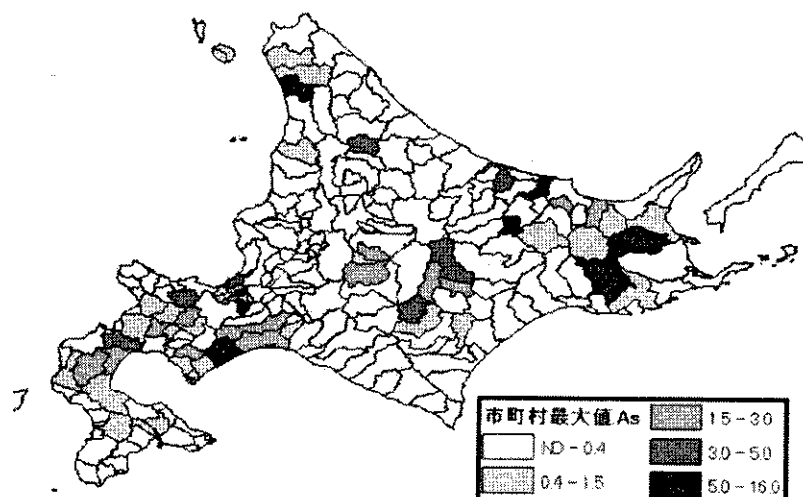


図 1 北海道における、地下水を水源とする簡易水道の原水ヒ素濃度地図

また、水道統計を利用した全国市町村別の健康に関する浄水水質マップについては、健康に関連する 26 項目の水質基準値比率を用いて表示した結果、大都市部の浄水水質は健康面に関しては比較的良好であり、むしろ大都市部の周辺の水質があまり良好ではないという大ざっぱな傾向が見られた。これは、大都市およびその周辺部においては同様の原水を用いているが、大都市部では高度処理を導入している場合が多いためではないかと推測される。しかしながら、現時点では一つ一つ、または類似物質のグループ別での評価をしていないため、詳しい解析は難しい。今後は、水質基準項目をいくつかのグループに分け、解析を行っていく予定である。なお、今回の作業において最も困難であったのは、水道統計が各浄水場毎のデータ集であることに対し、水質マップの方は各市町村別の平均値を用いて色分けを行ったという点である。一般にわかりやすい表現としては、各市町村別マップの方が良いと考えられる。しかしながら、同じ市町村においても異なる浄水場から給水を受けている場合、平均値では自分の住んでいる地域の水質がわかりづらいことや市町村別のマップ作成では水道統計データを直接 GIS に取り込めないという問題点が示された。将来的に水道統計と GIS を直接連携させるためには、どのような地図を作成すべきか、また、水道統計のデータ様式のあり方ということについての検討が必要である。

D. 結論

NF 膜を用いたアンチモン等の除去パイロットプラント実験においては、小型実験プラントにおいて実験を行った結果、どの

実験条件においてもアンチモン除去率はほぼ 99%以上となり、良好なアンチモン除去の様子があがった。また、小型実験プラント結果を用いて大規模 NF 膜プラントにおけるアンチモン除去率についてシミュレーションを行った結果も同様に良好なアンチモン除去性能が示された。よって、今後はアンチモンを含む無機物質の除去率および長期運転性能を大規模実験プラントを利用して実施する予定である。

食品中の重金属摂取量については、マイクロウェーブによる食品の分解前処理を行い、ICP/MS を用いて測定を行う方法について、標準試料を用いて検討を行った。その結果、一部の金属を除き、回収率の目標値として示された±40%は概ね達成され、本分解法によって、食品中の重金属の測定が行えることが確認された。一方、Pb には高いコンタミネーションが認められ、B, Ni, Mn のブランク値が高かったことから、これらの項目について、汚染の防止とブランク値の低減について検討する必要がある。また、Fe は ICP/MS 測定法固有の問題である ArO による干渉が認められた。

塩ビ管等からの有機スズ化合物の溶出・毒性に関する研究においては、まず対象 8 物質の分析法を検討した。その結果、サロゲート物質を使用することにより、誘導化-SPME (ヘッドスペース) -GC/MS で分析可能となった。

有機スズ系安定剤の種類・添加濃度が既知の「モデル管」を用いた浸出試験を行った結果、ジメチルスズ系安定剤を 0.4% 添加した管からは、モノメチルスズ $0.22 \mu\text{g/L}$ 、ICP/MS によるトータルスズが $0.5 \mu\text{g/L}$ が検出され、0.8% 添加した管はそれぞれ $0.35 \mu\text{g/L}$ 、 $1.0 \mu\text{g/L}$ という、添加濃度と比較的

整合性のある結果が得られた。しかし、ジメチル系の安定剤を使用しているのに、モノメチルスズのみ検出される結果となった。

市販の塩ビ管の浸出試験では、メチル系単独あるいはメチル系とオクチル系を混合した安定剤が使用されていることが明らかになった。また、これまでの塩ビ管の浸出試験では、有機スズ化合物の形態で $1.0 \mu\text{g/L}$ を超える濃度レベルで溶出することはなかった。塩ビ製傾斜板及び傾斜管からは、ジ及びモノブチルスズが検出され、管には使用されていないジブチルスズ系の安定剤が使用されていることが確認された。

最後に、GIS を用いて、平成 13 年度に行った北海道の簡易水道のうち地下水を水源とする原水の測定結果について、測定項目ごとの市町村別地下水水質マップを作成した。また、水道統計のデータを利用して、全国市町村別の健康に関する浄水水質マップを作成した。その結果、水質データを地図上で表示することにより、数値の羅列であり分りにくい水質データを地理的に容易に理解することが可能となった。一方では、地図作成に用いた仮定や条件などを的確に伝えない場合には様々な誤解を生じる危険性があることも示された。また、水道統計を用いて各市町村別の水質を地図上で表現する場合は、水道統計のデータ様式を GIS に直接取り込むことができないという問題が示された。将来的に水道統計と GIS を連携させる場合には、GIS に適した水道統計データのあり方、また逆に水道統計データを有効に利用する GIS のあり方ということについて検討を加える必要がある。

E. 参考文献

1) M. J. Baxter *et al.*, "Quality control in the

multi-element analysis of foods using ICP-MS", Plasma Source Spectrometry: Developments and Applications, The Royal Society of Chemistry, London (1997)

- 2) 日本水道協会：平成 12 年度水道統計施設・業務編、第 83-1 号、2002
- 3) 日本水道協会：平成 12 年度水道統計水質編、第 83-2 号、2002

F. 研究発表

Yuko Sato, Meea Kang, Tasuku Kamei, Yasumoto Magara: Performance of nanofiltration for arsenic removal, *Water Research*, 36, pp.3371-3377, 2002

佐藤裕子、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基：豊平川におけるヒ素及びホウ素の挙動と水道水質管理への影響、水道協会雑誌、Vol.71、No.4、pp.22-30、2002

西村和恵、内田圭祐、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基：ナノろ過膜によるヒ素及びアンチモンの除去性に関する研究、第 10 回衛生工学シンポジウム論文集、pp. 133-136、2002.10

内田圭祐、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基、伊藤雅喜、松本幸博、赤嶺永正、崎山里志：ナノろ過膜を用いた浄水処理システムの性能評価に関する研究、第 37 回日本水環境学会年会講演集、p.491、2003.3

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・毒性に関する調査・研究（平成14年度）

1. 1. はじめに

塩ビ管等の水道用塩化ビニル製資機材に使用されている、有機スズ系安定剤について、平成13年度より、使用状況の聞き取り調査・浸出試験・毒性情報の収集整理など調査・研究を段階的に継続実施してきている。

ここでは、平成14年度実施した結果を報告する。

1. 2. 平成14年度実施内容及び結果

1) 分析法の検討

安定剤として使用されている有機スズ化合物（主にジメチル系及びジオクチル系）からモノ（メチル、ブチル、フェニル、オクチル）及びジ（メチル、ブチル、フェニル、オクチル）の8有機スズ化合物を対象に、サロゲート物質を使用して分析法の確立に向けて4事業体で検討を行った。

機関名	分析法	到達状況
A県	誘導化-SPME(ヘッドスペース)抽出-GC/MS法	8有機スズ化合物の分析法をほぼ確立している。
T県	誘導化-溶液抽出-GC/MS法	分析法の詳細にわたって検討中であり、一定の知見が得られている。
S市	誘導化-溶液抽出-GC/MS法	当初SPME抽出法を試みたが、装置が浸漬法でヘッドスペース法に対応できず、感度が100倍程度悪かった。このため溶液抽出法に切り替えた。この方法ではメチル系の有機スズ化合物は分析できない。
Y市	誘導化-SPME(ヘッドスペース)抽出-GC/MS法	A県と同等の装置で検討しているが、現状では、メチル系の有機スズ化合物は分析できてない。

- ・ A県により、誘導化-SPME(ヘッドスペース)抽出-GC/MS法より、対象8有機スズ化合物の分析可能となった。定量下限値はジメチル0.1 $\mu\text{g/L}$ 他の7有機スズ化合物は0.01 $\mu\text{g/L}$ である。
- ・ 溶媒抽出方法では、メチル系スズ化合物は濃縮操作で気散することから、微量分析には不適である。しかし、他の有機スズ化合物は濃縮率を上げることにより、SPME法と同レベルの定量下限値での分析は可能である。また、T県において、フタル酸エステルの分析法と同様に濃縮操作を省く方法及び固相抽出法を、詳細検討中であるが実用化には至っていない。

2) 浸出試験実施資機材

	資 機 材 名	規 格
モデル管	試作 VP 管 ジメチル系 0.4%添加	φ 20mm×2,000mm 1 本
	同上 ジメチル系 0.8%添加	φ 20mm×2,000mm 1 本
	同上 ジメチル系 0.2%+ジオクチル系 0.2%添加	φ 20mm×2,000mm 1 本
市販管	M工業 (株) 製 VP 管 (S市手配)	φ 20mm×1,000mm 1 本
	C化学 (株) 製 VP 管 (A県手配)	φ 20mm×1,000mm 1 本
	M I 樹脂 (株) 製 HIVP 管 (Y市手配)	φ 20mm×1,000mm 1 本
	S化学 (株) 製架橋ポリエチレン管 (S市手配)	φ 13mm×1,000mm 1 本
傾斜管 傾斜板	M工業 (株) 製 塩化ビニル製傾斜管 (S市手配)	50mm 角×500mm 2 本
	C化学 (株) 製 塩化ビニル製傾斜板 (T県手配)	15mm×30mm 切断 2 枚
	C化学 (株) 試作塩化ビニル製傾斜板 (T県手配)	450mm×450mm 1 枚

3) 浸出試験結果

①モデル管について

メーカーの協力で製作された、安定剤の種類及び添加濃度の既知の3種類の硬質塩化ビニル管(4事業体にそれぞれ送付)について実施した。モデル管-1は、管製造メーカーの通常市販品と同等にジメチル系の有機スズ化合物を0.4%添加したもの、モデル管-2は、管製造メーカーの通常市販品の2倍濃度にジメチル系の有機スズ化合物を0.8%添加したもの、及び、モデル管-3は、ジメチル系0.2%とジオクチル系0.2%計0.4%の有機スズ化合物を添加したものである。

ア. トータルスズの溶出 (資料-1, 3)

- S市の分析では、ジメチル系安定剤を0.4%添加した管は0.5μg/L、0.8%添加した管は1.0μg/L及びジメチル系0.2%とジオクチル系0.2%添加した管は0.4μg/L溶出しており、ほぼ、添加量と整合性のある結果が得られた。
- Y市の分析では、添加量に対して高濃度のトータルスズが溶出した結果になっている。これは、浸出試験において、コンディショニング(試験法の規定では14日間実施することになっている。)を行わなかったなめと思われる。また、有機スズ化合物の分析でもA県がコンディショニングを途中の7日間行った時点では、かなり高濃度のデータが得られていることから、初期に高い濃度で溶出し、洗い出しする毎に溶出濃度が低下してくるものと思われる。
- 上記の結果は、平成12年度にS市が市販管について、3日間コンディショニングを実施分析した結果高濃度を検出したことを合わせて類推すると、水道用硬質塩化ビニル管は供用開始当初の一定期間は安定剤の添加量に応じて溶出するということを示していると思われる。

イ. 有機スズ化合物の溶出

- A県の分析では、ジメチル系安定剤を使用しているのにモノメチルしか溶出していない。この例は、平成12年度の市販管でも同様の傾向にあり、推測すると、ジメチル系安定剤はジメチルがモノメチルにあるいは無機スズに比較的分解しやすいものと思われる。(毒性はジメチル>モノメチル>無機スズ)
- ジメチル系0.2%とジオクチル系0.2%添加した管のモデル管-3からは、低濃度であるがモノメチルとジオクチルが検出され、使用されている安定剤の有機スズ化合物のみ溶出することが確認された。

②市販の水道用塩ビ管の結果 (資料-1, 4)

各地域で市販されている、水道用硬質塩化ビニル管(安定剤種類及び添加量未知)についても浸出試験を実施した。なを、市販管の1つは、耐衝撃性(都市によって使用)のものである。

- 浸出試験の結果は、試料とした硬質塩化ビニル管については、メチル系単独あるいはメチル系とオクチル系を混合した安定剤が使用されていた。
- 添加量はトータルスズ及び有機スズ化合物の分析結果から、最大添加量と想定したモデル管-2(ジメチルスズ化合物0.8%添加)より多く添加していることを伺わせる結果であった。

③架橋ポリエチレン管の結果

- 架橋ポリエチレン管からは、モノメチルスズが $0.01\mu\text{g/L}$ 及びモノオクチルスズが $0.04\mu\text{g/L}$ 検出され、有機スズ化合物の安定剤が使用されていることが確認された。

④傾斜管及び傾斜板の結果 (資料-2, 5)

S市が手配した塩化ビニル製傾斜管、T県の浄水場に納品された塩化ビニル製傾斜板(一部分を切断したもの)及び塩化ビニル製傾斜板(T県に納品している製造メーカー)について行った。

- 結果は、各事業体での浸出試験の実施条件が異なることから、一概に評価できないが、傾斜管及び傾斜板には、管には使用されていないジブチルスズ系の安定剤を使用しており、接触面積比等の浸出試験条件を考慮すると、比較的高濃度にジ及びモノのブチルスズ化合物が検出されているものと思われる。これらの毒性レベルは明確でないが、トリブチルスズ化合物は 1ng/L のレベル濃度で内分泌かく乱作用があるとされていることから、この点が気になるところである。

4) 現在取り組んでいる課題

①安定剤の組成分析

特に、モデル管1, 2の分析結果から、ジメチル系安定剤を使用しているのに、モノメチルしか検出されないことから、管製造メーカーの協力で3種類の安定剤原料（ジメチル系、ジブチル系、ジオクチル系）を入手し、4自治体で成分分析を実施し確認中である。下記に示すように、A県及びS市の分析結果からは、いずれの安定剤とも90%以上がジアルキル体でありモノアルキル体は少量しか含有していなかった。

	ジアルキル体(%)		モノアルキル体(%)	
	A県	S市	A県	S市
ジメチル系安定剤	93.5	93.1	6.5	6.9
ジブチル系安定剤	90.1	93.8	9.9	6.2
ジオクチル系安定剤	96.4	94.2	3.6	5.8

②安定剤としてカルシン (Zn-Ca) を使用した塩ビ管からの亜鉛溶出濃度の確認

亜鉛は水道水質基準に定められていることから、安定剤としてカルシン (Zn-Ca) を使用した塩ビ管についても浸出試験を実施して、確認中である。

下記に示すように、各自治体の結果が大幅にばらついたり、原因を確認中である。S市の結果がコンタミを受けたことが考えられ、数 $\mu\text{g/L}$ オーダの比較的低濃度で溶出する可能性が高いと思われる。

安定剤にカルシン (Zn-Ca) を使用しているVP管の浸出試験結果

	接触面積比 (Cm^2/L)	Zn 濃度 (ICP-MS 法 $\mu\text{g/L}$)		
		S 市	T 県	A 県
パイプ $\phi 13$	3,080	(57) 16	1.0	6.0
Nパイプ $\phi 20$	2,000	(34) 4.4	1.0	4.6
Tパイプ $\phi 13$	3,080	(88) 32	2.0	7.3
Tパイプ $\phi 20$	2,000	(65) 14	2.0	2.7

※ Znの水道水質基準（性状に関連する項目）：1.0 mg/L 以下

※ 水道用資機材浸出試験の基準：0.1 mg/L 以下

※ S市の（ ）のデータはコンディショニングを行っていないデータである。また、A県の結果はコンディショニングを10日間（基準は14日間）行った結果である。

③コンディショニングの違いによる溶出状況の推移（塩化ビニル製水道用資機材の供

用時の指針について)

管の浸出試験操作において、コンディショニング期間を長くするほど溶出濃度の低下が認められた。このことから、データを集積解析することにより、塩化ビニル製水道用資機材の供用時における、溶出物質の対策の指針ともなる。

現在のところ、資料3～5に示すように浸出試験のコンディショニングの基準日数である14日間で概ね50%以上の溶出濃度の低下が認められる。

5) 有機スズの毒性について

有機スズの毒性について、特にわが国でPVCパイプの安定剤として使用されている化合物を中心に文献調査を行った。同時に無機スズの毒性についても調査した。

現時点では文献(6)(7)(8)のKEMIレポート、アメリカORTEP協会報告書、EC報告書の原文にあたり調査を行う事がよいと考える。

13年度にあたった文献を列挙し、その中で有機スズの毒性について記述している部分を紹介し、一部抜書きして13年度の報告とする。無機物についても一部抜書きをした。

「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、うさぎ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、証拠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合物についてもLD₅₀等の紹介があるが、近年見られる環境ホルモンとしての影響量などにはまだ記述が見られない。

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。静脈内に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 μ g/100g、尿中11 μ g/100gそして臓器中の濃度が挙げられている。

わが国の清涼飲料水中のスズ量は昭和32年の厚生省告示で150mg/L以下である紹介もあった。

「TOXIC SUBSTANCES LIST '74」⁽²⁾は、主に労働安全衛生的な見地からのデータであると考え、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等とその出典が紹介されている。

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	LD50:1277 mg/kg
Arzneimittel-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 有機スズの項立てがある。

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、仮のガイドライン値には飲料水中の正常なスズ濃度の千倍以上の値がつけられている。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思う。

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、本来、免疫毒を有しているが、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ることに基づき、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ー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。

反復暴露に於ける安全性として、ラットに対する影響として、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の低い事がわかった。

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。

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」⁽⁶⁾では、PVC 製品の使用材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つて、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 (毎日摂取限界) を次のように指定している。

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下表となる。

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. 3. まとめ

- ①分析法に関しては、トータルスズは、ICP-MSでの測定が望ましい。また、有機スズ化合物は、誘導化-溶液抽出-GC/MS法より誘導化-SPME抽出-GS/MS法が比較的定量性に優れており、対象8有機スズ化合物の分析が可能となった。
- ②硬質塩化ビニル管には、有機スズ系として、ジメチル系単独あるいはジメチル系とジオクチル系を混合した安定剤が使用されている。浸出試験において有機スズの形態で $1\mu\text{g/L}$ を越える濃度レベルで溶出することは少ないと思われる。また、メチル系安定剤は比較的分解されやすいものと思われる。
- ③架橋ポリエチレン管にも有機スズ化合物の使用が確認されたが、塩ビ管より低濃度の溶出であった。
- ④塩化ビニル製傾斜管及び傾斜板には、ジブチルスズ系の安定剤が使用されており、比較的高濃度にモノ及びジブチルスズ化合物が溶出することが確認された。
- ⑤モノ/ジ体の有機スズ化合物の毒性は、データ及び情報が少ないが、現在得られている限りでは、比較的 low、今まで得られている塩ビ管等の溶出濃度レベルでは問題なる知見は得られていない。しかし、EPAでは、その毒性データが十分検証されるまで、規制物質候補リスト(CCL: Contaminant Candidate List)からは除くべきでないとしている。

1. 4. 添付資料

- ① 水道用硬質塩化ビニル管等の測定結果
- ② 傾斜管及び傾斜板の測定結果
- ③ モデル管のコンディショニング日数による T-Sn, MMT などの濃度変化
- ④ 市販管のケース
- ⑤ 傾斜管及び傾斜板のケース

参考文献

- (1) プラスチック添加剤の衛生性 I~IV 塩ビ食品衛生協議会編 (株)幸書房
昭和45年12月15日 初版発行
- (2) TOXIC SUBSTANCES LIST '74, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health.
- (3) WHO 飲料水水質ガイドライン (第2版) 社団法人 日本水道協会
- (4) 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)
ORTEP (ORGANOTIN ENVIRONMENTAL PROGRAM) ASSOCIATION
- (5) 安定剤展望 PVC 安定剤使用上の規制, ピーター・J・ドネリー (アクロス・ケミカル社, 英国), 塩ビとポリマー, Vol.38, No.1-5

- 原文 : Peter J. Donnelly, Akcros Chemicals: Polimery 1996,41,nr.11-12, pp. 619-630.
- (6) KEMI Report No.11/94. April 1994, Mono and Di-Substituted Organotins Used as Plastic Additives.
 - (7) Summer K. H., Klein D., Greim H., February 1996. Report for the ORTER Association. Ecological and Toxicological Aspects of Mono- and Di-substituted Methyl-, Butyl-, Octyl- and Dodecyltin Compounds.
 - (8) European Commission Reports of the Scientific Committee for Food(33rd series). 1995,ISBN92-826-9275-2.

資料一 1 水道用硬質塩化ビニル管等の測定結果

抽出面積比 (Cm ² /L)	ICP-MS法 トータル濃度(μg/L)		有機スズ化合物濃度(μg/L)																							
	S市	Y市	MMT			DMT			MBT			DBT			MPT			DPT			MOT			DOT		
	S市	Y市	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県
K社モノマー-1(シ) 母体系0.4%添加 (VP20-2002)	0.5	3.2	-	-	<0.1	<0.1	<0.02	<0.01	<0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.04	<0.002	<0.01	<0.1	<0.02	<0.01	<0.04	<0.01	<0.01
K社モノマー-2(シ) 母体系0.8%添加 (VP20-2002)	1.0	4.5	-	-	<0.1	<0.02	<0.01	<0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.04	<0.002	<0.01	<0.1	<0.02	<0.01	<0.04	<0.01	<0.01
K社モノマー-3(シ) 母体系0.2%添加 分子系0.2%添加 (VP20-2002)	0.4	1.2	-	-	<0.1	<0.02	<0.01	<0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.04	<0.002	<0.01	<0.1	<0.02	<0.01	<0.04	<0.01	<0.01
M工業(株) 製ビニル管 (VP20-2002)	0.8	0.4	-	-	<0.1	<0.02	<0.01	<0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.04	<0.002	<0.01	<0.1	0.21	0.08	<0.04	0.02	<0.01
C化学(株) 製ビニル管 (VP20-2002)	1.8	4.9	-	-	<0.1	0.03	<0.01	<0.04	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.04	<0.002	<0.01	<0.1	0.02	0.02	<0.04	0.08	0.01
M樹脂(株) 製ビニル管 (HVP20-2002)	2.8	5.7	-	-	<0.1	0.03	<0.01	<0.04	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.04	<0.002	<0.01	<0.1	<0.02	<0.01	<0.04	<0.01	<0.01
S化学(株) 製架橋入りビニル管 (PE13-2002)	1.4	0.1	-	-	<0.1	<0.02	<0.01	<0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.04	<0.002	<0.01	<0.1	<0.02	0.04	<0.04	<0.01	<0.01
M工業(株) 製ビニル管 (VP20-2000)	4.5	-	-	-	1.4	-	-	<0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
C化学(株) 製ビニル管 (VP20-1909)	7.2	-	-	-	<0.1	-	-	<0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
K社モノマー-1(シ) 母体系0.4%添加 (VP20-2000)	<0.5	-	-	-	<0.1	-	-	<0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
S化学(株) 製架橋入りビニル管 (VP20-2000)	4.9	-	-	-	1.3	-	-	<0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
AVT 工業(株) 製ビニル管 (VP20-1948)	0.1	-	-	-	<0.1	-	-	<0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
M樹脂(株) 製架橋入りビニル管 (HVP25-2000)	1.000	-	-	-	0.72	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.04	<0.02	<0.01	<0.02	<0.01	<0.02	<0.04	<0.01	<0.01
M樹脂(株) 製架橋入りビニル管 (VP25-2002)	1.900	-	-	-	<0.05	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.04	<0.02	<0.01	<0.02	<0.01	<0.02	<0.04	<0.01	<0.01

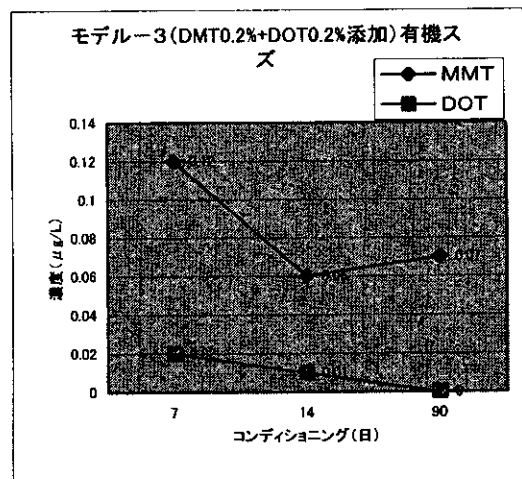
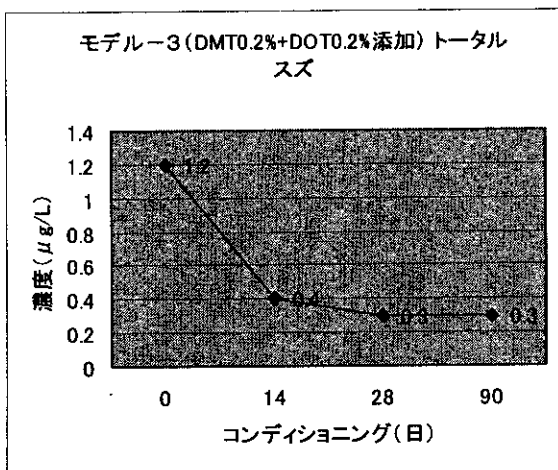
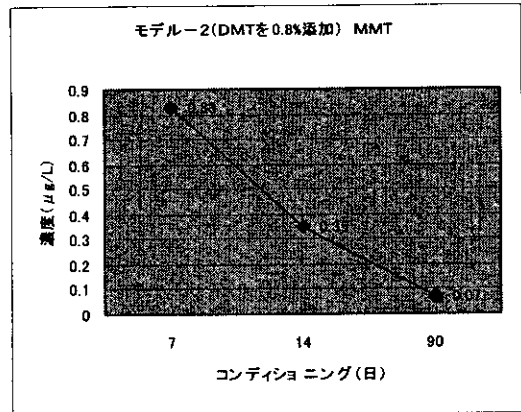
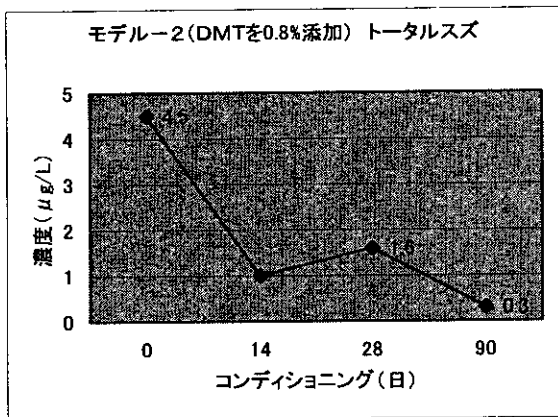
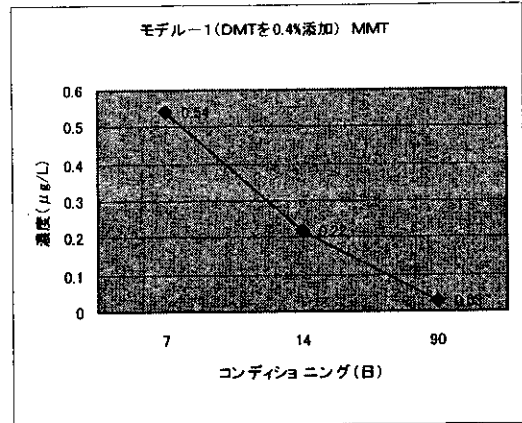
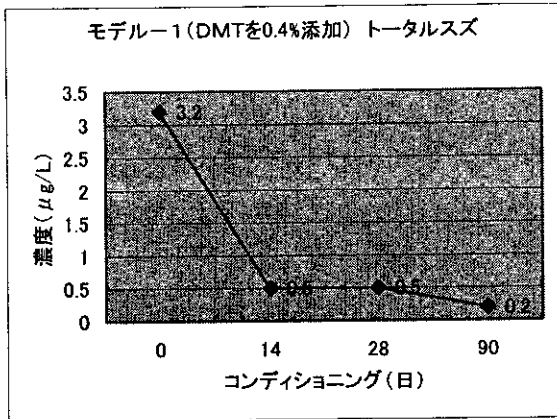
※ 下段の色つき部分は平成12年度の測定結果であり、MOT及びDOTのオクチル系の有機スズ化合物は分析していない。
 ※ 浸出試験のコンデンシニングをS市とA県は14日間行っているがY市は実施していない。
 ※ 有機スズ化合物の分析は、S市では溶媒抽出-GC/MS法で、Y市とA県は固相マイクロ抽出(SPME)-GC/MS法で行っている。
 ※ S市で実施した溶媒抽出-GC/MS法ではMMT及びDMTのメチル系の有機スズ化合物は分析できなかった。
 また、Y市もMMT及びDMTのメチル系の有機スズ化合物は分析できなかった。
 ※ A県の結果で()で表示したデータは浸出試験でコンデンシニングを途中7日間行った時点の結果である。

資料-2 傾斜管及び傾斜板の測定結果

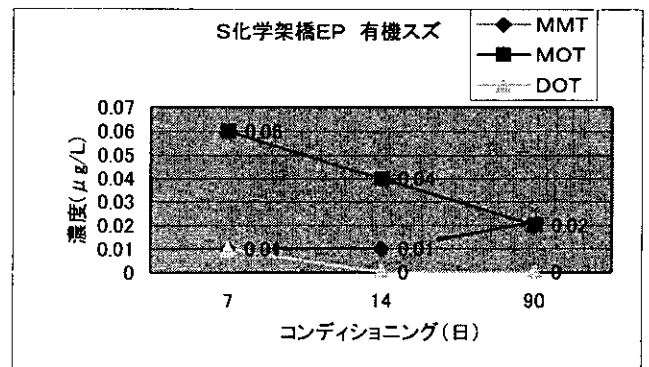
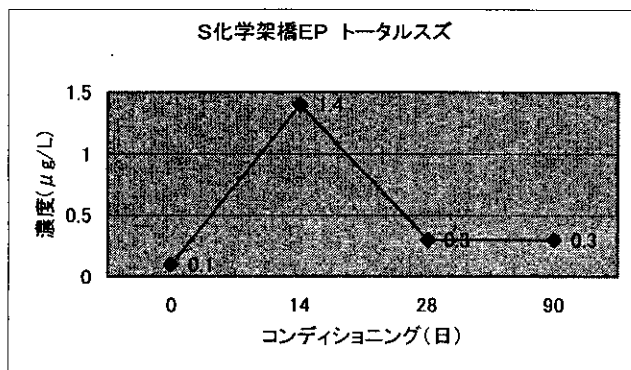
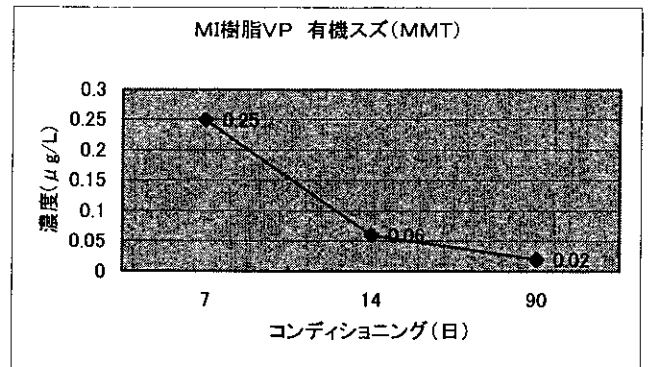
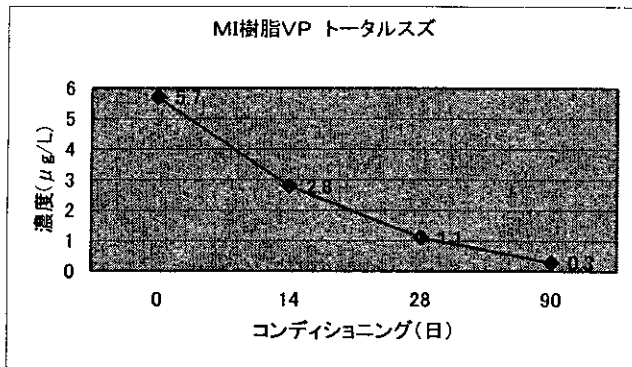
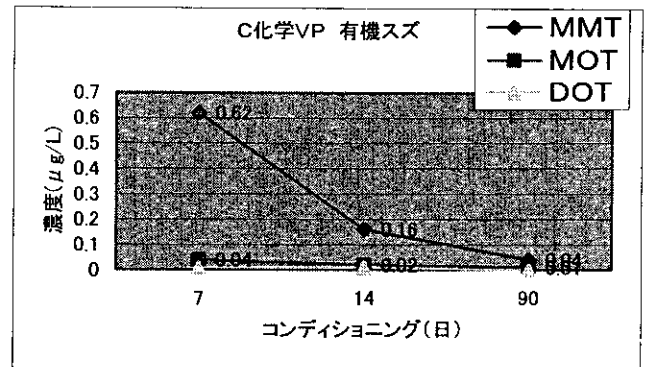
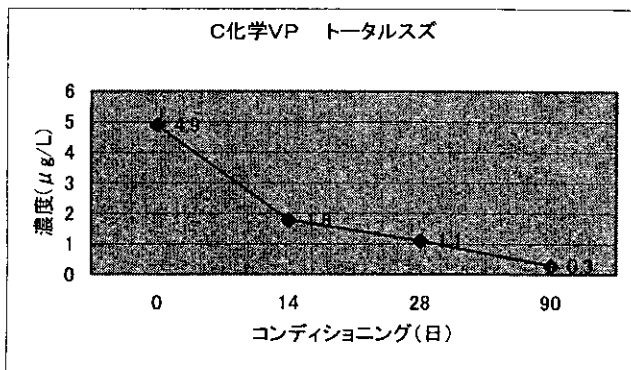
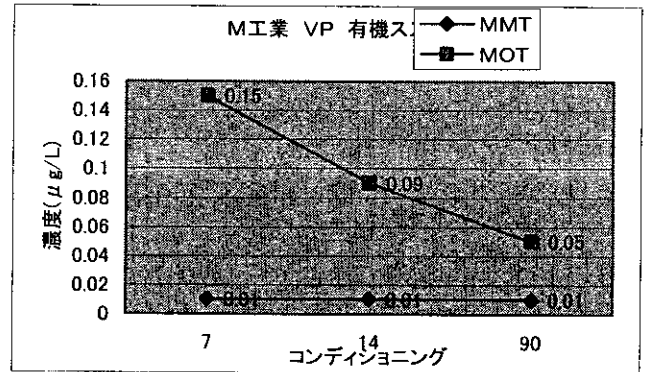
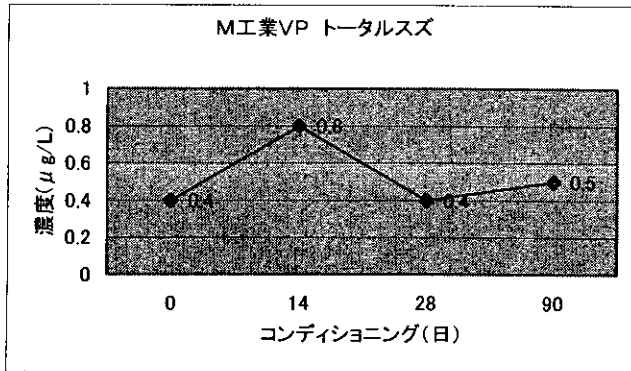
検体種別 (Cm ² /L)	有機スズ化合物濃度 (μg/L)																								
	ICP-MS法 トータル濃度 (μg/L)		MMT		DMT		MBT		DBT		MPT		DPT		MOT		DOT								
	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	S市	Y市	A県	
M工業(株)製傾斜管N01	570	730	570	<0.1	0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	0.022	0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
M工業(株)製傾斜管N02	570				<0.1					0.036			<0.01												<0.004
C化学(株)製傾斜板N01	180	714	130	0.3	0.7	<0.01	<0.01	0.52	0.26	0.12	3.3	1.2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
C化学(株)製傾斜板N02	180				0.2		<0.01			0.086			<0.01												<0.004
C化学(株)製傾斜板試作品	150	645	130		2.1	<0.25	<0.1	<0.01	0.1	<0.004	0.55	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.11

※傾斜管及び傾斜板の測定結果は、S市とY市においては16時間及びA県は168時間浸出試験操作を行った結果である。
 なお、コンデンシヨニングはS市が14日間及びA県は7日間行っているが、Y市は行っていない。
 ※有機スズ化合物の分析は、S市では溶媒抽出-GC/MS法で、Y市とA県は固相マイクロ抽出(SPME)-GC/MS法で行っている。
 ※S市で実施した溶媒抽出-GC/MS法ではMMT及びDMTのメチル系の有機スズ化合物は分析できなかった。
 また、Y市もMMT及びDMTのメチル系の有機スズ化合物は分析できなかった。
 ※A県の結果で()で表示したデータはコンデンシヨニングを1日間行った後、168時間浸出試験操作を行った結果である。

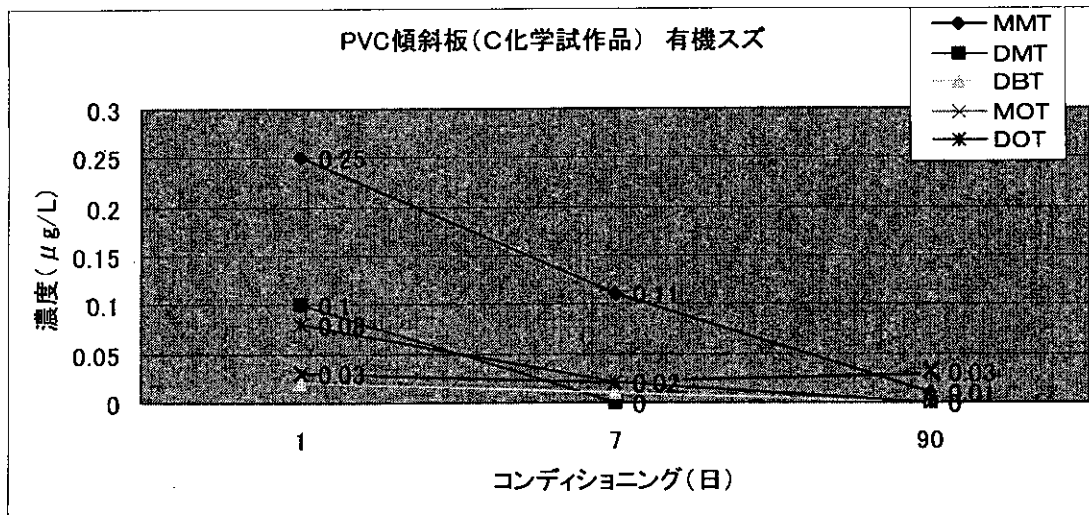
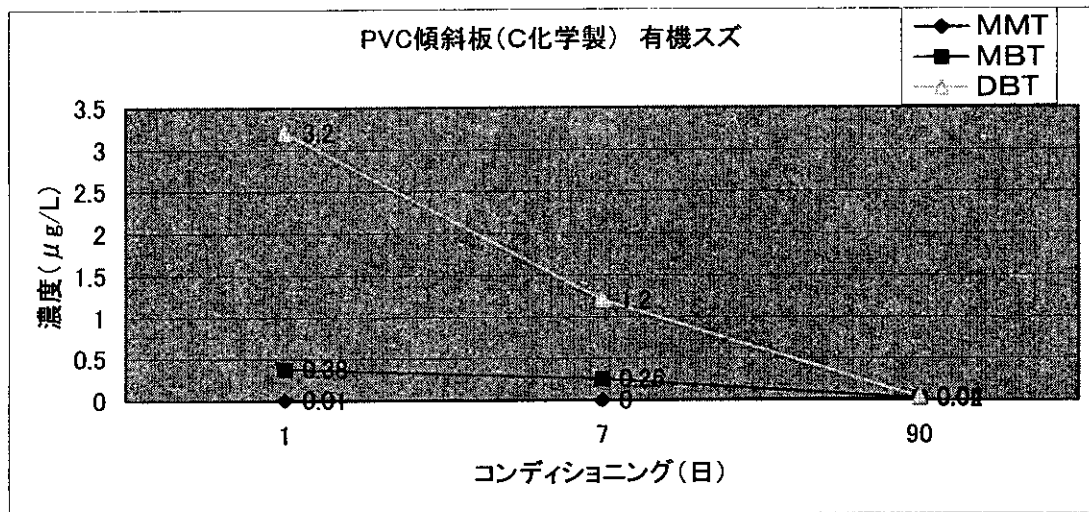
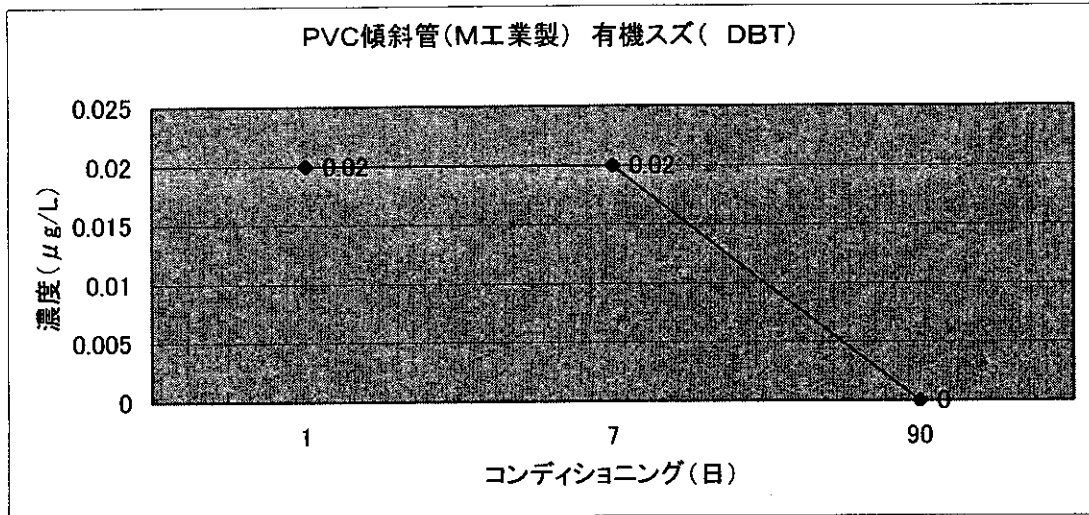
資料-3 モデル管のコンディショニング日数による T-Sn,MMT などの濃度変化



資料-4 市販管のケース



資料-5 傾斜管及び傾斜板のケース



2. ナノろ過膜浄水処理におけるアンチモン等無機物質の阻止特性に関する研究

2. 1. 目的

環境水中には様々な有害微量元素（ヒ素、アンチモン(Sb)、セレン等）が存在している。これらの微量元素はごく少量でも慢性的に人体に取り込まれると様々な悪影響をあたえることが知られている。その中で、アンチモンは1993年に将来的な水道水質の安全性を期するためとして、監視項目に加えられ指針値として0.002mg/L以下が示された。

本研究の対象地域である金武ダム上流にはアンチモン廃鉱があり、通常はそこからの排水は人工水路によりダム下流に導入して対策を行っている。しかし、出水期などには水路を超えてダムに流入することがあり、金武ダムを汚染する可能性があるため、対策が望まれている。そこで本研究では、アンチモンを含む金武ダムの排水路水を用いてNF膜におけるアンチモン除去の適応性を検討することを目的とした。

また、ナノろ過膜システムの実用化運転では回収率を高めるためツリー型配列が一般的に用いられているが、このシステムで実証実験を行うことは装置の規模が大きくなり、またコストもかかるため、ナノろ過膜システム導入の際の問題となる。そこで、従来ナノろ過膜の処理性評価のために数本のエレメントを直列または直列・並列を組み合わせたフローを循環型で運転する方式が行われている。この方式では比較的小型のシステムで実験することが可能で、ツリー型配列の装置を用いて実験を行うよりコストもかからない。循環式の小型実験装置を用いて、ツリー型システムの処理性の評価を行うことができれば、新しい浄水処理システムへのナノろ過膜の導入が容易になる。

そこで本研究では循環式の小型実験装置を用いて、実施設で用いられるツリー型配列の流れ状況、透過水濃度、回収率等について検討を行い、簡単な膜システムを予測するための実験方法を明らかにすることを目的とする。

2. 2. 金武ダムの概要

金武ダムは沖縄本島の中央部に位置する、沖縄県企業局の利水専用ダムである。集水域にアンチモン廃坑が存在し、その周辺からの流出水はアンチモンを含有する。

現在、金武ダムの上流にはアンチモン鉱・排水堰があり、その堰に貯まった流出水は、ダム湖の左岸側沿いに敷設された排水路を経てダム湖外に放流され、アンチモン対策を講じている。しかし、排水路よりオーバーフローした水がダムに流れ込むことがあるため、金武ダムではアンチモンが検出される。

図-1に金武ダム排水路概略図、図-2に金武ダム鳥瞰写真を示す。