

有機リン系難燃性可塑剤による環境汚染

若林明子

1 序

有機リン系難燃性可塑剤は年間数千トン生産され、農業用塩化ビニルや電線の被膜等を中心に工業製品に広く使用されている。¹⁾そして、それらの化学構造が、水生生物に対する急性毒性が比較的高い有機リン系殺虫剤のそれと類似している為、これらの可塑剤が多量に水環境へ流出し、残留する事は環境保全上問題があると思われる。ところが、著者が上記の観点からこの調査に着手した昭和53年には有機リン系可塑剤の測定例は立川川が瀬戸内海の水質、底質および生物質について行ったもの²⁾しか報告例がなく、都においても早急にこれらの可塑剤による環境汚染レベルを測定する必要があった。著者は代表的難燃性可塑剤であるトリブチルホスフェート(TBP)、トリクレジルホスフェート(TCP)およびトリフェニルホスフェート(TPP)について環境中の存在レベルを測定すると同時に、TBPとTCPについてはコイに対する致死濃度を求めると共に水からコイ魚体中の濃縮率を測定し、水生生物に対する影響も検討した。合わせて現在広く用いられている有機リン系殺虫剤であるスミチオン(MEP)とバイジット(MPP)についても環境汚染レベルを測定し、可塑剤のレベルと比較した。

2 実験

(1) 水質および底質の有機リン化合物の定量

ア 試料の前処理

水質試料：昭和53年1月～2月に採取した水2 lにn-ヘキサン150 mlを加えて15分間振り混ぜ、静置して上層を分取した。下層についてはn-ヘキサン100 mlで同じ操作をくり返した後、n-ヘキサン層を合わせた。n-ヘキサン層は無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮してガスクロマトグラフィー用試料とした。

底質試料：水質試料と同じ日に採取した湿泥約20 g

をメタノール合計180 mlで3回に分けて振とう抽出した後、メタノール抽出液に水700 mlを加えてn-ヘキサン150 mlで更に振とう抽出した。n-ヘキサン層を分離後メタノール層は再度n-ヘキサン100 mlで抽出した。n-ヘキサン層を約10 mlに濃縮した後、フロリジル(P R 60～100メッシュ)3 gをつめ上部に無水硫酸ナトリウム1 gをのせたカラムに注入した。n-ヘキサン100 mlで共存物質の一部を流出させた後、n-ヘキサン-アセトン(9:1)溶液で展開し、この画分を集めて濃縮してガスクロマトグラフィー用試料とした。

イ ガスクロマトグラフィーの条件

装置：島津GC-4 BMガスクロマトグラフ
カラム： ϕ 3 mm × 2 m ガラスカラム (Yunn-1, 60～100メッシュ)

カラム温度：200～240℃ (200℃に4分間保った後10℃/minで昇温)

注入部および検出器温度：260℃

ガス流量：N₂ 60 ml/min, H₂ 170 ml/min,
Air 80 ml/min

(2) コイの致死濃度と魚体中への濃縮率の測定

表3に記した条件でコイ(平均体重0.43 g)をTBPまたはTCPに8日間曝露しコイの生死を観察した。試験水は24時間毎にサイフォンを用いてほぼ全量交換した。供餌は10尾あたり0.2 gの割合で1日おきに行った。その間、コイ中のTBPおよびTCP濃度を測定するために一部の水槽からコイをとりあげた。とり上げたコイは約5倍量の無水硫酸ナトリウムを加えてn-ヘキサン20 mlずつで約5分間ホモジナイズして3回抽出を繰り返した。n-ヘキサン抽出液は合わせて、底質試料と同様の操作でTBPとTCP量を定量した。

3 結果と考察

(1) 水質および底質での残留性

表1 河川水質中の有機リン化合物

地 点	採取年月日	化 合 物 ^a				
		μg/l				
		TBP	MEP	MPP	TPP	TCP
江戸川東西線鉄橋	53. 1. 13	0.29	ND	ND	ND	ND
荒川葛西橋	53. 1. 13	0.11	0.01	ND	ND	ND
綾瀬川内匠橋	53. 1. 25	1.3	0.06	ND	ND	ND
隅田川白鬚橋	53. 1. 13	0.95	0.06	ND	ND	ND
隅田川両国橋	53. 1. 13	0.39	0.10	ND	ND	ND
新河岸川志茂橋	53. 1. 31	0.18	0.12	ND	ND	ND
神田川柳橋	53. 1. 13	0.20	0.08	ND	ND	ND
呑川清水橋	53. 2. 22	2.1	ND	ND	ND	ND
多摩川和田橋	53. 2. 20	0.91	ND	ND	ND	ND
多摩川調布取水堰	53. 1. 13	0.06	0.07	ND	ND	ND
多摩川大師橋	53. 1. 19	0.35	0.03	ND	ND	ND
中川葛西小橋	53. 1. 27	0.06	0.02	ND	ND	ND
東京湾 st.22	53. 2. 23	ND	ND	ND	ND	ND
東京湾 st.25	53. 2. 23	0.05	0.02	ND	ND	ND
東京湾 st.35	53. 2. 23	0.87	ND	ND	ND	ND

^a 検出限界, μg/l

TBP トリブチルフォスフェート 0.01
 MEP スミチオン 0.01
 MPP バイジット 0.01
 TPP トリフェニルフォスフェート 0.02
 TCP トリクレジルフォスフェート 0.05

表2 河川底質中の有機リン化合物

地 点	採取年月日		化 合 物 ^a				
			μg/kg				
			TBP	MEP	MPP	TPP	TCP
江戸川 東西線鉄橋下	53. 1. 13	右岸	6.0	0.4	ND	ND	14
		左岸	1.1	0.4	ND	ND	7
中川潮止橋	53. 1. 26	流心	1.5	0.6	ND	0.7	—
荒川葛西橋	53. 1. 13	右岸	3.3	0.4	ND	0.7	35
		左岸	4.4	0.3	ND	0.9	67
隅田川小台橋	53. 1. 27	流心	2.0	0.5	ND	1.0	190
隅田川白鬚橋	53. 1. 13	右岸	ND	ND	ND	ND	—
		左岸	ND	ND	ND	ND	—
隅田川両国橋	53. 1. 13	右岸	1.5	ND	ND	ND	370
		左岸	7.7	ND	ND	2.1	—
神田川柳橋	53. 1. 13	流心	6.7	1.1	ND	3.1	—
多摩川六郷橋	53. 1. 19	流心	ND	0.6	ND	1.2	9
多摩川大師橋	53. 1. 19	右岸	0.9	0.3	ND	1.0	4
		流心	1.1	0.5	ND	0.6	ND
		左岸	3.4	0.6	ND	3.3	14
東京湾 st.22	53. 2. 23		2.2	1.0	ND	0.2	ND
東京湾 st.25	53. 2. 23		2.6	ND	ND	0.3	4
東京湾 st.35	53. 2. 23		1.7	0.3	ND	ND	ND

^a 検出限界, μg/kg

TBP トリブチルフォスフェート 0.2
 MEP スミチオン 0.2
 MPP バイジット 0.2
 TPP トリフェニルフォスフェート 0.6
 TCP トリクレジルフォスフェート 2
 — 測定不能

水質の有機リン系可塑剤および殺虫剤の測定結果を表1に、底質のそれを表2に示す。TBPは水質では東京湾の一地点を除いて0.06~1.3 μg/lの範囲ですべての地点で検出され、レベルは低いが汚染が広範囲に及んでいることがわかった。また底質ではND~7.7 μg/kgの範囲で18地点中15地点で検出された。なお、東京湾のTBP汚染についてはほぼ同時期環境庁が調査を行っており、類似の結果を得ている。³⁾ TCPは水質では全地点で検出限界以下であったが、底質では18地点中10地点で検出され、検出範囲は4~370 μg/kgとバラツキが大きかった。TCPはTBCと比較すると水溶性がかなり低い為、水質のレベルが低く、しかも局地的に汚染を受けた場合水によって拡散しにくい為地点間のバラツキが大きかったと思われる。MPPは水質・底質共すべての地点で検出されなかった。一方、有機リン系殺虫剤ではMEPは多くの地点で低レベルながら検出されたが、MPPは全地点の水質および底質から検出されなかった。この様にTBPやTCPはMEPやMPPよりも生産・使用量が低いに拘らずむしろMEPやMPPよりも環境汚染レベルが高かった事は、これらの可塑剤の方が環境中で消失しにくい事を意味すると思われる。

(2) コイに対する致死影響と蓄積性

TBPおよびTCPに曝露したコイ幼魚の平均生存時間を表3に示した。これらの結果から、コイ幼魚に対する48時間TLmはTBPで9 mg/l、TCPで0.3 mg/lであった。この値をMEPのコイに対するTLm(4~8 mg/l)とMPPのそれ(2~3 mg/l)⁴⁾と比較するとTBPではやや高いが、TCPではかなり低かった。また、水からコイ魚体中への濃縮率はTBPで4~8、TCPで30~50であった。この値は一般に蓄積性物質と言われているPCB等と比較すると余り高くない。しかし、魚体内の各部位への濃縮率は測定していない為、特定の部位に高濃度に濃縮される可能性は残っている。なお、TCPは混合物として製造される為、製品によって毒性は大巾に異なる可能性があり更に詳しい検討が必要である。但し、今回用いた標品のガスクロマトグラム上のパターンは環境サンプル中のそれと比較的似ていた為両者共類似の異性体比を持ったTCPと思われる。

以上の結果を総合して考えると次の事が言える。TBPについては環境汚染レベルはコイ幼魚の48時間TLmの千分の1と比較的低く、また蓄積性も低い為、早急に

表3 TBPとTCPのコイに対する致死影響と水からの濃縮率

化合物,	濃度 mg/l	Tween60 濃度, mg/l	溶 液 量 l	魚 体 数 尾	平均生存時間 hr	濃縮率 (曝露時間)
TBP	10	14	5	10	2.0	
	8	12	5	10	>192	
	4	5.0	5	10	>192	8 (192)
	b) 4	8.6	5	10	>192	4 (192)
	b) 0.5	5.5	10	20	>192	6 (48) 5 (96)
TCP	4	5.0	5	10	3.5	
	2	27.5	5	10	22	
	1	16.3	5	10	31	
	0.5	10.9	20	20	40	
	0.2	5.0	20	20	>192	30 30 (144) (192)
	b) 0.2	7.3	20	20	>192	50 (192)

実験条件：水温 24~27℃
DO 3.0~7.2 mg/l

水域環境を守る観点から何らかの対策をとるべきと結論できない。しかし汚染が広範囲に及んでいる事および有機リン化合物は、MEPのように生物影響に種特異性のある可能性のある事から今後も注目していく必要はあると思われる。環境庁もTBPを要注目物質として生分解性試験、水生生物影響試験等のラボラトリーテストを進めていくと報告している為、これらの結果を待って都としての対策を考えていくとよい。

またTCPについても使用量が比較的多い事および魚に対する蓄積性は低いが致死効果が比較的強い事等から、ひきつづき監視していく必要があると思われる。

しかし、TPP, MEP, MPP については水質および底質

中の汚染レベルが低い為、都内の水環境に関する限り現在特に問題はないと思われる。

参 考 文 献

- 1) 通産省：化学工業統計年報(1978), 化学工業日報社：6877の化学商品(1977)
- 2) 立川涼, 脇本忠明, 岡田かがり：第9回水質汚濁研究に関するシンポジウム講演集, P. (1975)
- 3) 環境庁：昭和53年度ケミカルアセスメント・マニュアルレポート 化学物質と環境(1978)
- 4) 福永一夫編：農薬ハンドブック(1972)