

報告

相模川水系における有機リン酸エステル類の調査

三島聡子, 飯田勝彦
(水質環境部)

Note

Observation of Organo Phosphoric Acid Triesters in the Sagami River

Satoko MISHIMA, Katsuhiko IIDA
(Water Quality Division)

キーワード：有機リン酸エステル類, 相模川水系, 事業所排水

1. はじめに

現在、環境汚染物質の数は多く、多くの化学物質が使用されている。未規制のものも多い。なかでもプラスチックの難燃剤、可塑剤や、ガソリン、潤滑油の添加剤等として使用されている有機リン酸エステル類は需要の増大とともに環境中に広がっていると予想され、全国的に検出例が報告されている^{1)~10)}。有機リン酸エステル類のうち、リン酸トリクレジルは末梢神経障害が、リン酸トリス(ジクロロプロピル)は変異原性があるなど有害なものも少なくない。そこで、神奈川県内の主要飲料水源であり、有機リン酸エステルの分布が予想される相模川水系で調査を実施した。

2. 方法

2.1 分析対象物質の物性および用途

調査した物質はリン酸トリブチル(TBP)、リン酸

トリス(2-クロロエチル)(TCEP)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)(TDCPP)、リン酸トリフェニル(TPP)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)(TBXP)、リン酸トリス(o,m,p-クレジル)(o,m,p-TCP)と異性体を含めて8物質である。これらの物質の物性を表1^{10)~12)}に、用途を表2¹³⁾に示した。

2.2 調査概要

本調査は、1993年と1994年の2年間にわたり実施した。1993年は、有機リン酸エステル類の相模川水系の濃度分布とそのおおよその年間変化、及び事業所排水の濃度を調査した。調査地点は22地点で、相模川本川は山梨県からの流入地点と相模湾への流出地点を含めて6地点を選定し、支川は、流量の多いところは上流部と本川合流前を組み合わせ16地点選定した。調査項目は有機リン酸エ

図1 有機リン酸エステルの物理化学的性質

有機リン酸エステル	分子量	凝固点(°C)	沸点(°C)	logpow*	水溶解度(mg/ℓ)	比重
TBP	266.36	-80 ¹²⁾	180(22mmHg) ¹²⁾	4.00 ¹⁰⁾	280(20°C) ¹²⁾	0.98 ¹²⁾
TCEP	285.50	-20 ¹²⁾	220(20mmHg) ¹²⁾	1.49 ¹¹⁾	8300 ¹¹⁾	1.43 ¹²⁾
TDCPP	430.91	26.8 ¹²⁾	200(4mmHg) ¹²⁾	3.76 ¹⁰⁾	100 ¹⁰⁾	1.50 ¹²⁾
TPP	326.11	48.4 ¹²⁾	370 ¹²⁾	4.63 ¹⁰⁾	0.73(24°C) ¹²⁾	1.19 ¹²⁾
TBXP	398.54	-70 ¹²⁾	222(4mmHg) ¹²⁾	3.65 ¹⁰⁾	1100 ¹²⁾	1.02 ¹²⁾
o,m,p-TCP	368.39	-35 ¹²⁾	420 ¹²⁾	5.11 ¹⁰⁾	0.36 ¹⁰⁾	1.16 ¹²⁾

*Pow:n-オクタール/水 分配係数

図2 有機リン酸エステル¹³⁾の用途

有機リン酸エステル	用途
TBP	金属抽出剤、触媒、安定剤、プラスチックの可塑剤、消泡材、円滑油の添加剤
TCEP	ポリ塩化ビニル、ポリウレタンフォーム及びポリエステル ¹³⁾ の難燃剤
TDCPP	プラスチックの難燃剤
TPP	セルロースアセトースフィルムの可塑剤、フェノール樹脂などの難燃剤及び可塑剤、合成ゴムの添加剤
TBXP	合成ゴムの耐寒可塑剤、消泡剤
o,m,p-TCP	ポリ塩化ビニルの可塑剤、合成ゴムの難燃剤及び可塑剤、ガソリン及び潤滑油の添加剤

ステル濃度と、流量で、5、8、10、12月の年4回調査した(図1)。流量の測定はJISK0094の8(流量の測定)によった。事業所排水は機械器具製造業12、窯業2、金属鋳業4、化学工業5、食料品製造業3、下水処理場その他7事業所の計33事業所で調査し、有機リン酸エステル類の排出状況を把握した。

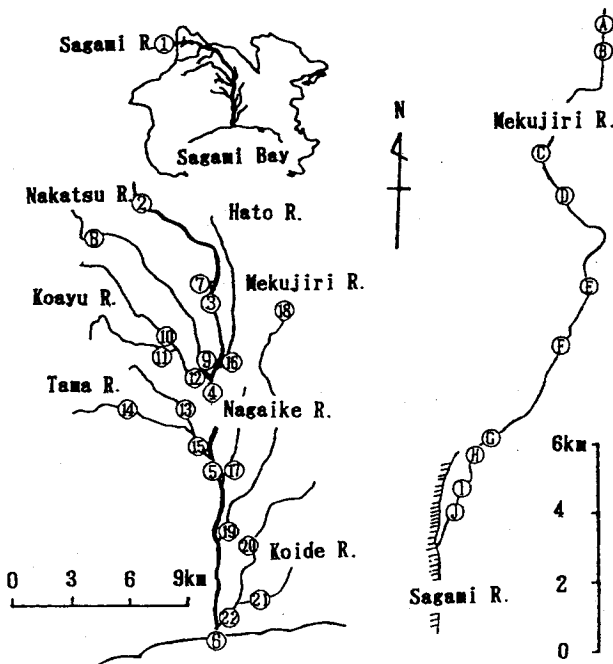


図1 調査地点

①~②②: 1993年の調査、A~J: 1994年の調査

1994年の調査は、1993年の調査結果から、他の支川より有機リン酸エステル類の濃度が高く河川流量が多かった、目久尻川を選び、季節変化を含め、詳細な調査を行った。上流から下流の10地点を6月1日、6月29日、8月8日の3回調査し、河川水の有機リン酸エステル類の濃度と流量および底質の有機リン酸エステル濃度と強熱減量について分析した。なお、負荷量は、濃度と流量の積として計算した。

2.3 分析

2.3.1 試薬

分析はTBP、TCEP、TDCPP、TPP、TBXP、o,m,p-TCPは市販の標準品を、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、メタノール、ヘキサンは市販の残留農薬試験用を使用した。固層カートリッジとしてSep-Pakt C18、Sep-Pakフロリジル(共にウオーターズ社製)およびドライカートリッジとしてハイドロカラム(ユニフレックス社製)を使用した。

2.3.2 分析方法

水試料250mlをメタノールと精製水でコンディショニングしたSep-Pakt C18に減圧下で通水させ、3000rpmで5分間遠心分離した後、ジクロロメタン6mlで溶出した。これを、窒素気流下で乾固した後、アセトンで0.25mlにし、GC-FTDで定量した。なお、河川水と排水の試料は溶存態と懸濁態を分けることなくそのまま通水した。

底質はろ紙で水分を取り除いた後2mm目のふるいにかけた。この20gをアセトニトリル20mlで10分間の振とう抽出を3回繰り返し、ろ液を合わせ、ロータリーエバポレーターで1ml以下に濃縮して、ヘキサン1mlに転溶した。これを、ハイドロカラムに通して脱水し、Sep-Pakフロリジルでクリーンアップし、アセトニトリル3mlに転溶し、これを精製水250mlに懸濁させた後、水質試料と同様の方法で分析した。

また、必要に応じてGC-MSで各有機リン酸エステルを確認した。

3. 調査結果と考察

3.1 相模川水系の概要調査

3.1.1 有機リン酸エステル類の検出状況

有機リン酸エステル8物質の中では、TBP、TCEP、TDCPP、TBXPが本川も支川も含めて上流から下流にわたり広範囲に検出された。しかし、他の物質は検出頻度が低く、検出された物質についても濃度は低

かった。これら4物質の検出濃度範囲を表3に示し、詳細な生データは文末に表6として示した。1993年の環境庁の化学物質環境調査結果ではTBPが<0.011~0.26 μg、TCEPが<0.05~1.2 μg、TBXPが<0.5~2.8 μgであった。これらと比較すると、本調査のTBP、TCEP、TBXPの濃度は環境庁調査の全国平均と同程度であり、未規制物質の環境への広がりが認められた。なかでも、市街地を流れ、事業所排水も多く流入している目久尻川、小出川では相模川水系の他の支川よりも有機リン酸エステルの濃度が高かった。また、目久尻川においては流量も多かった。

3.1.2 相模川本川の有機リン酸エステル類の濃度及び負荷量と流量との関係

本川における有機リン酸エステル4物質の濃度および負荷量と流量について直線回帰計算をし、表4にまとめた。相関はみられなかったが、TCEP、TDCPP、TBXPの負荷量はXの係数がほとんど正となり、流量が増えると負荷量が増える傾向が認められた。TBPについては、Xの係数が不規則で流量に伴う負荷量の変化の傾向はみられなかった。また、福島^{6),10)}は地表面堆積物や河川水など、陸上と水中における有機リン酸エステルの存在状態の比較を行い、TBXPが路上堆積物

表3 相模川水系における有機リン酸エステル類の検出濃度範囲(1993年)

本川・支川名	TBP(μg/l)	TCEP(μg/l)	TDCPP(μg/l)	TBXP(μg/l)
相模川本川	0.006~0.28	0.06~0.39	<0.01~0.03	<0.01~0.45
中津川	0.002~0.045	0.07~0.37	<0.01~0.01	0.02~0.17
小鮎川	0.008~0.090	0.04~0.36	<0.01~0.02	0.01~0.75
玉川	0.009~0.068	<0.05~0.50	<0.01~0.05	0.06~0.21
目久尻川	0.021~0.30	<0.05~0.57	<0.01~0.19	0.09~2.3
小出川	0.011~0.069	0.10~0.68	0.01~0.05	0.03~1.1
定量下限	0.005	0.05	0.01	0.01

表4 相模川本川の有機リン酸エステル濃度及び負荷量と流量の関係

	地点	Y切片		X切片(*10 ⁻⁴)		相関係数	
		濃度	負荷量	濃度	負荷量	濃度	負荷量
TBP	1	-0.17	-650	0.83	3200	0.61	0.61
	2	0.11	98	-0.24	-61	0.88	0.32
	3	0.044	26	-0.040	190	0.71	0.77
	4	0.043	60	-0.070	-4	0.90	0.26
	5	0.049	58	-0.080	-6	0.81	0.08
	6	0.10	180	-0.19	-260	0.86	0.81
TCEP	1	-0.17	-1000	1.3	5900	0.86	0.88
	2	0.36	250	-0.58	770	0.87	0.68
	3	0.13	-44	-0.05	1300	0.89	0.57
	4	0.37	450	-0.68	-120	0.70	0.07
	5	0.11	-39	0.03	1300	0.06	0.85
	6	0.27	310	-0.25	860	0.59	0.69
TDCPP	1	0.00	-29	0.04	220	0.86	0.92
	2	0.01	6	0.00	68	0.12	0.85
	3	0.00	-17	0.03	160	0.94	0.95
	4	0.00	-15	0.01	130	0.28	0.78
	5	0.00	-15	0.01	130	0.31	0.84
	6	0.02	2	0.00	190	0.13	0.84
TBXP	1	-0.21	-790	0.11	4000	0.68	0.67
	2	0.13	140	-0.16	260	0.51	0.33
	3	0.06	-1	0.09	910	0.30	0.76
	4	0.12	140	-0.14	230	0.30	0.22
	5	0.14	150	-0.21	120	0.72	0.30
	6	0.57	900	-0.98	-770	0.89	0.61

* X:流量(m³/min)、Y:濃度(μg/l)及び負荷量(mg/min)とし、Y=aX+bの直線回帰計算をした。

から顕著に検出されたことおよび降雨により、河川水濃度や負荷量が上昇したと報告している。TCEP、TDCPP、TBXPは主に流量の増減に大きく寄与している雨水によって河川に運ばれ、TBPは雨水による河川への影響が少ないものと考えられる。

3.1.3 事業所排水の調査結果

相模川流域の調査対象事業所には有機リン酸エステルを製造したり、原材料として使用している事業所がほとんどなかった。さらに、有機リン酸エステルを製造したり、原材料として使用している事業所でもその工程排水を河川に流している事業所はみられなかった。しかし、事業所排水を調査した結果、TBPが $<0.005\sim 0.90\mu\text{g}$ 、TCEPが $<0.05\sim 2.1\mu\text{g}$ 、TDCPPが $<0.01\sim 2.5\mu\text{g}$ 、TBXPが $<0.01\sim 9.7\mu\text{g}$ の範囲でそれぞれ検出された。

現在のプラスチックパイプ生産量の大半は硬質及び軟質塩化ビニル樹脂で占められており、塩化ビニルの二次可塑剤としてTCEPは使われている¹⁴⁾。これは事業所や雨水の排水管などの配管に広範囲に使われているものである。また、TBPはプラスチックの難燃剤、可塑剤等様々な用途があるほか、溶媒や触媒などの用途でも使用されている。有機リン酸エステルが明確な使用実態がみられないものの、これら広範囲にわたる用途のため排水に混入し、検出されたものと考えられる。

3.2 相模川支川の目久尻川における調査

3.2.1 有機リン酸エステル類の検出状況

1994年の目久尻川の調査においては、河川水と底質で主にTBP、TCEP、TDCPP、TPP、TBXPが検出された。各地点におけるこれら5物質の検出状況を表5に示した。TCEPは河川水の濃度、底質の濃度とも高かった。TBXPは河川水で濃度が高かったが、底質の濃度は低かった。また、有機リン酸エステル類の底質の濃度と底質中の有機物含量との関係を見るため、各有機リン酸エステルの底質濃度と強熱減量との相関関係をみたが、相関係数が $0.025\sim 0.30$ と相関はみられなかった。

3.2.2 流下過程による河川水の流量、有機リン酸エステルの河川水濃度、負荷量、底質濃度の変化

多雨時の増水による有機リン酸エステルの消長をみるため、6月1日、6月29日、8月8日の3回と、梅雨の時期をはさんで調査したが、1994年は例年と異なる異常な気象が観測されたため、梅雨時の降雨量が少なかった。目久尻川流域の6、7月の月間雨量は130mmであった。

流下過程による河川水の流量変化を図2に示した。流量は下流に行くほど、わずかに上昇する傾向がみられた。

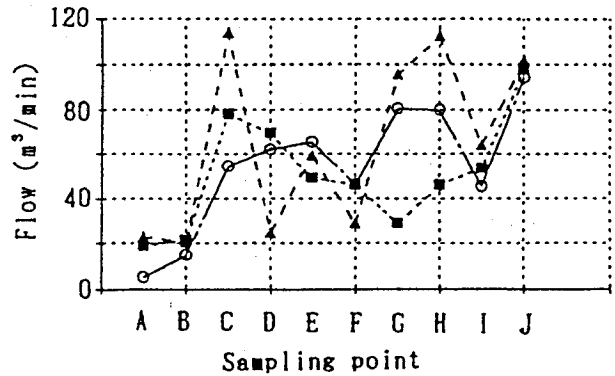


図2 目久尻川の流下過程における流量変化

■: 6/1、▲: 6/29、○: 8/8

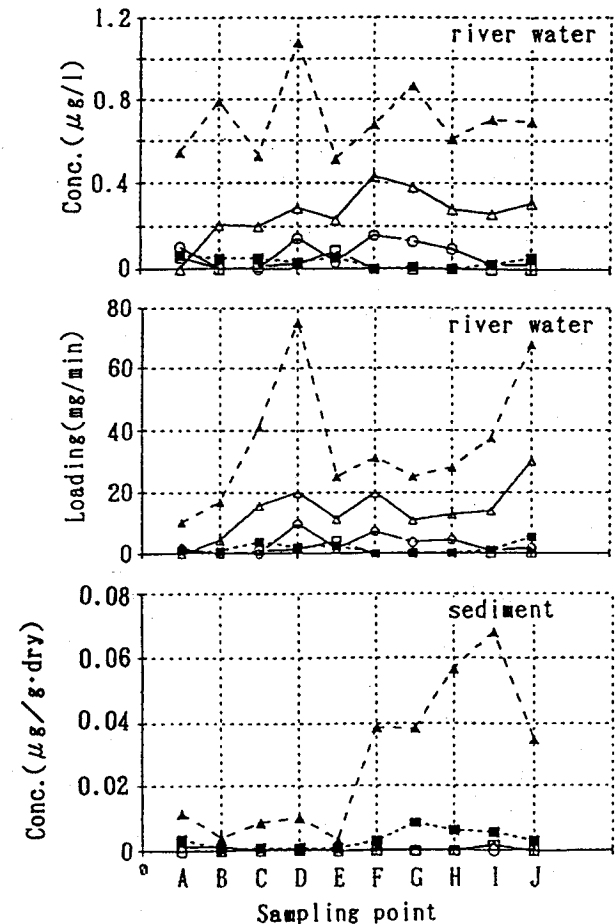


図3 目久尻川の流下過程における有機リン酸エステル類の河川水濃度、負荷量及び底質濃度の変化

■: TBP、▲: TCEP、○: TDCPP、□: TPP、△: TBXP

河川の流下過程による有機リン酸エステルの河川水濃度、負荷量および底質濃度の変化は図3のとおりになった。河川水濃度は全体的に変化が少ないが、負荷量は流量の

表5. 目久尻川における有機リン酸エステル類の検出状況(1994年)

地点	流量(m ³ /min)		TBP		TCEP		TDOPP		TPP		TBXP		SS(mg/ℓ)	水分含量(%)	強熱減量(%)	SS(mg/ℓ)	水分含量(%)	強熱減量(%)								
	6/1	6/29	8/8	6/1	6/29	8/8	6/1	6/29	8/8	6/1	6/29	8/8							6/1	6/29	8/8					
A	19	23	5	河川水濃度(μg/ℓ)	0.066	0.11	0.37	0.54	0.57	1.1	0.10	-	0.11	0.69	0.11	0.53	0.11	0.69	0.11	0.53	0.11	0.69	2.8	13	23	
				負荷量(mg/min)	1	3	2	10	13	6	2	1	2	4	-	0.004	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	21	13	11
				底質濃度(μg/g·dry)	0.004	0.005	0.006	0.011	0.019	0.019	-	0.002	0.001	-	-	0.002	0.001	-	-	-	-	-	-	-	5.8	6.0
B	22	21	15	河川水濃度(μg/ℓ)	0.050	0.12	0.30	0.79	3.0	1.0	-	0.27	0.10	-	0.20	0.44	0.20	1.6	0.93	1.1	0.90	14	17	11	11	11
				負荷量(mg/min)	1	3	5	17	63	15	-	6	2	-	-	4	7	5	33	14	17	17	17	17	17	17
				底質濃度(μg/g·dry)	-	0.005	0.005	0.003	0.012	0.014	-	0.001	-	-	-	0.005	0.004	0.001	0.003	-	-	-	-	-	6.0	6.6
C	78	110	55	河川水濃度(μg/ℓ)	0.050	-	0.11	0.53	0.64	0.60	-	-	0.061	0.097	0.21	0.20	0.11	0.38	0.38	1.2	1.6	5.0	6.8	4.8	17	17
				負荷量(mg/min)	4	-	6	41	74	33	-	-	-	-	3	1	11	12	16	12	21	21	21	3.2	2.9	4.0
				底質濃度(μg/g·dry)	-	0.002	-	0.008	0.006	0.011	-	-	-	-	-	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-	-	3.5	6.0
D	70	25	62	河川水濃度(μg/ℓ)	0.029	0.018	0.20	1.1	0.26	0.70	0.14	0.11	0.075	0.023	0.055	0.20	0.29	0.22	0.50	3.5	6.0	11	19	11	11	11
				負荷量(mg/min)	2	-	13	75	7	43	10	3	5	2	1	13	20	6	31	6	31	19	11	11	11	11
				底質濃度(μg/g·dry)	-	0.002	0.005	0.010	0.007	0.017	-	-	-	-	-	0.064	0.086	-	-	-	-	-	-	-	4.3	2.9
E	49	59	66	河川水濃度(μg/ℓ)	0.055	0.12	0.18	0.51	0.37	0.86	0.035	-	0.064	0.086	-	0.29	0.23	0.37	1.1	3.2	2.6	16	7.5	5.4	10	10
				負荷量(mg/min)	3	7	12	25	22	56	2	-	4	4	-	4	4	-	-	-	-	-	-	3.0	2.0	2.4
				底質濃度(μg/g·dry)	-	0.002	-	0.003	0.009	0.011	-	0.001	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-	-	-	5.5	20
F	46	29	46	河川水濃度(μg/ℓ)	-	0.075	0.18	0.68	-	0.47	0.16	-	0.064	-	0.018	0.18	0.43	0.42	0.35	5.5	20	29	13	6.1	11	11
				負荷量(mg/min)	-	2	8	31	1	22	7	-	3	-	1	8	20	12	16	16	16	13	6.1	11	11	
				底質濃度(μg/g·dry)	0.002	-	0.002	0.038	0.011	0.022	-	0.001	0.001	-	-	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-	3.3	3.0	2.7
G	29	96	81	河川水濃度(μg/ℓ)	0.011	0.046	0.073	0.87	0.85	0.59	0.13	-	0.34	-	0.017	0.18	0.38	0.24	0.34	9.0	10	7.0	25	23	12	12
				負荷量(mg/min)	-	4	6	25	81	48	4	-	28	-	-	-	2	14	11	23	27	25	23	25	23	12
				底質濃度(μg/g·dry)	0.008	-	-	0.038	0.034	0.016	-	0.002	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-	-	-	6.2	6.9	2.9
H	46	110	80	河川水濃度(μg/ℓ)	0.004	0.069	0.13	0.61	0.33	0.55	0.096	-	0.30	-	0.021	0.18	0.28	0.15	0.33	47	30	45	18	14	7.4	7.4
				負荷量(mg/min)	-	8	11	28	37	44	4	-	24	-	2	14	13	17	17	26	26	18	14	14	18	14
				底質濃度(μg/g·dry)	0.006	-	0.005	0.056	0.013	0.063	-	0.001	0.001	-	-	0.001	0.002	-	-	-	-	-	-	3.2	4.4	2.5
I	54	64	45	河川水濃度(μg/ℓ)	0.024	0.025	0.11	0.70	0.38	0.55	0.020	-	0.65	-	0.015	0.18	0.26	0.19	0.24	13	13	9.0	14	14	10	10
				負荷量(mg/min)	1	2	5	37	24	25	1	-	29	-	-	-	1	8	14	12	11	14	14	14	14	10
				底質濃度(μg/g·dry)	0.005	-	-	0.067	0.019	0.004	-	0.001	0.001	-	-	0.001	0.002	0.001	-	-	-	-	-	-	3.2	3.7
J	98	100	94	河川水濃度(μg/ℓ)	0.055	0.029	0.14	0.69	0.054	0.24	0.020	-	0.057	-	0.17	0.31	0.14	-	-	25	34	28	25	34	28	28
				負荷量(mg/min)	5	3	13	68	6	23	2	-	5	-	-	5	-	16	30	15	-	-	-	11	9.4	8.3
				底質濃度(μg/g·dry)	0.003	-	-	0.034	0.010	0.004	-	0.001	0.001	-	-	0.002	0.001	-	-	-	-	-	-	-	1.0	3.0
河川水濃度定量化下限(μg/ℓ)				0.005		0.05		0.01		0.01		0.01		0.01		0.01		0.01		0.01		0.01		0.01		
底質濃度定量化下限(μg/g·dry)				0.002		0.002		0.001		0.001		0.001		0.001		0.001		0.001		0.001		0.001		0.001		

* -: 定量化下限 * * 流量及び負荷量の定量化下限値は 1 (m³/min) 及び 1 (mg/min) とした。

表6. 相模川水系における有機リン酸エステル類の検出状況(1993年)

地点	名称	流量(m ³ /min)			TBP			TCEP			TDCPP			TBXP				
		5月	8月	10月	12月	5月	8月	10月	12月	5月	8月	10月	12月	5月	8月	10月	12月	
1		濃度(μg/ℓ)	3,800	3,300	1,800	3,800	0.28	0.020	0.008	0.078	0.39	0.15	0.10	0.35	0.02	0.01	0.01	0.01
		負荷量(mg/min)	1,100	1,100	1,500	1,300	1,500	500	180	1,300	63	32	13	51	370	240	—	—
2		濃度(μg/ℓ)	970	4,400	3,300	2,400	0.10	0.021	0.012	0.037	0.33	0.15	0.10	0.23	0.01	0.01	0.01	0.01
		負荷量(mg/min)	100	94	40	89	320	660	340	540	7	31	31	30	86	230	160	360
3	相模川	濃度(μg/ℓ)	1,100	3,500	4,200	2,700	0.038	0.019	0.027	0.037	0.16	0.20	0.10	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
		負荷量(mg/min)	40	67	110	100	180	700	440	—	5	40	58	18	53	220	390	400
4	本川	濃度(μg/ℓ)	1,200	4,200	2,600	2,200	0.029	0.006	0.027	0.029	0.27	0.09	0.11	0.34	0.01	0.01	—	0.01
		負荷量(mg/min)	34	27	70	64	310	360	280	760	10	47	—	14	82	200	120	380
5		濃度(μg/ℓ)	1,400	4,700	2,500	1,800	0.048	0.012	0.025	0.023	0.08	0.13	0.06	0.19	0.01	0.01	—	0.01
		負荷量(mg/min)	66	55	63	42	110	620	150	350	14	50	—	6	150	220	110	250
6		濃度(μg/ℓ)	1,900	5,200	3,700	2,400	0.084	0.010	0.028	0.037	0.17	0.14	0.18	0.28	0.03	0.02	0.02	0.01
		負荷量(mg/min)	160	49	100	87	330	700	670	670	55	97	78	23	850	630	420	710
7	小沢灌漑排水路	濃度(μg/ℓ)	12	8	3	1	0.046	0.091	0.029	0.061	0.53	0.73	0.29	0.56	0.01	0.04	0.01	0.05
		負荷量(mg/min)	1	1	—	—	6	6	1	4	—	—	—	—	—	—	—	—
8		濃度(μg/ℓ)	110	520	610	210	0.021	0.002	0.006	0.045	0.07	0.09	0.09	0.37	0.01	0.01	—	0.01
		負荷量(mg/min)	2	1	3	9	8	45	52	78	1	4	—	2	8	10	21	16
9	中津川	濃度(μg/ℓ)	44	470	750	380	0.035	0.003	0.010	0.032	0.36	0.21	0.23	0.24	0.01	0.01	0.01	0.01
		負荷量(mg/min)	2	2	8	12	16	98	170	89	—	5	5	2	7	36	26	21
10		濃度(μg/ℓ)	4	7	39	18	0.090	0.009	0.027	0.042	0.25	0.10	0.14	0.23	0.01	0.01	—	0.01
		負荷量(mg/min)	—	—	1	1	1	1	6	4	—	—	—	—	—	—	—	—
11	小鮎川	濃度(μg/ℓ)	3	250	47	22	0.053	0.008	0.023	0.019	0.04	0.14	0.11	0.23	0.01	0.01	—	0.02
		負荷量(mg/min)	—	—	2	1	—	34	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—
12		濃度(μg/ℓ)	63	340	100	55	0.042	0.020	0.023	0.023	0.36	0.18	0.06	0.08	0.02	0.01	—	0.01
		負荷量(mg/min)	3	7	2	1	23	61	6	5	1	3	—	—	—	—	—	—
13		濃度(μg/ℓ)	46	120	68	10	0.031	0.045	0.020	0.012	0.04	0.31	0.31	0.05	0.01	0.05	0.01	0.02
		負荷量(mg/min)	1	6	1	—	2	39	21	1	1	6	1	—	—	—	—	—
14	玉川	濃度(μg/ℓ)	2	70	35	33	0.045	0.035	0.009	0.017	0.04	0.50	0.10	0.06	0.01	0.03	—	0.01
		負荷量(mg/min)	—	—	2	—	—	35	3	2	—	—	—	—	—	—	—	—
15		濃度(μg/ℓ)	35	220	43	44	0.068	0.030	0.014	0.019	0.28	0.37	0.15	0.10	0.03	0.02	0.00	0.01
		負荷量(mg/min)	2	6	1	1	10	79	6	4	1	4	—	—	—	—	—	—
16	鳩川	濃度(μg/ℓ)	10	31	3	1	0.11	0.028	0.014	0.066	0.15	0.29	0.38	0.41	0.02	0.01	0.09	0.02
		負荷量(mg/min)	1	1	—	—	2	9	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	永池川	濃度(μg/ℓ)	51	180	35	110	0.064	0.017	0.054	0.13	0.05	0.45	0.41	0.89	0.01	0.01	0.03	0.05
		負荷量(mg/min)	3	3	3	19	14	82	14	99	1	2	1	6	12	91	11	200
18	目久尻川	濃度(μg/ℓ)	23	31	30	34	0.30	0.076	0.035	0.072	0.57	0.48	—	0.46	0.11	—	0.00	0.19
		負荷量(mg/min)	7	2	1	2	13	15	—	16	2	—	—	—	—	—	—	—
19		濃度(μg/ℓ)	120	220	200	180	0.036	0.021	0.048	0.032	0.27	0.13	0.19	0.21	0.04	0.03	0.03	0.03
		負荷量(mg/min)	4	5	9	8	33	29	38	33	4	6	5	4	51	130	74	180
20		濃度(μg/ℓ)	30	64	36	32	0.043	0.011	0.042	0.060	0.16	0.10	0.19	0.68	0.02	0.01	0.02	0.05
		負荷量(mg/min)	1	1	2	2	5	6	7	21	0	1	1	2	12	10	10	31
21	小出川	濃度(μg/ℓ)	61	69	18	38	0.027	0.049	0.050	0.055	0.12	0.11	0.12	0.19	0.01	0.02	0.01	0.04
		負荷量(mg/min)	2	3	1	2	7	8	2	7	1	1	—	—	—	—	—	—
22		濃度(μg/ℓ)	90	210	90	98	0.046	0.013	0.060	0.069	0.22	0.08	0.14	0.41	0.02	0.01	0.04	0.39
		負荷量(mg/min)	4	3	5	7	20	17	13	40	2	4	1	4	43	81	19	3
		定流量下限				0.005				0.05				0.01				0.01

*一：定流量下限 **流量及び負荷量の定流量下限値は1(m³/min)及び1(mg/min)とした。

微増に伴って下流になるにつれわずかに多くなる傾向があった。底質では下流のE点をすぎるとTCEPが若干上昇する傾向が見られたが、これについての原因は分からなかった。

4. まとめ

プラスチックの難燃剤、可塑剤として使われている有機リン酸エステル類の環境中の広がり注目し、相模川水系の河川水、底質および事業所排水中の濃度を調査しその概況を明らかにした。その結果は次のとおりである。

- 1) 相模川水系では、TBP、TCEP、TDCPP、TBXPが河川水で広範囲に検出された。それらの濃度は全国レベルであった。とくに、市街地を流れ、事業所排水も多く流入している目久尻川、小出川では有機リン酸エステルの濃度が高かった。
- 2) 使用実態は認められなかったが、事業所排水において有機リン酸エステル類が検出された。
- 3) 目久尻川の調査においては、TBP、TCEP、TDCPP、TPP、TBXPが検出された。河川水と底質における検出状況を比較すると、TCEPは河川水と底質に、TBXPは河川水に高く検出された。

本報告では、相模川水系における河川水と底質中の有機リン酸エステル類の検出状況を記述するにとどまったが、さらに、これら物質の用途に基づく実態調査や、懸濁態と溶存態の存在比とオクタノール/水分配係数(Pow)や溶解度との関係等について検討することによりこれら有機リン酸エステルの用途や物性による挙動の違いを把握し、水環境中での挙動解明をすることを今後の検討課題としたい。

参 考 文 献

- 1) 三島聡子, 飯田勝彦: 第28回日本水環境学会年会講演集, 388-389 (1994) .
- 2) 安部明美, 飯田勝彦, 小倉光夫, 浜村哲夫, 杉山英俊, 伏脇裕一, 三島聡子: 神奈川県環境科学センター研究報告, 16, 28-36 (1993) .
- 3) 環境庁環境保健部保健調査室: 化学物質と環境, 化学物質環境調査, 日本環境協会 (1994) .
- 4) 曹 慶鎮, 坂田洋満, 滝本和人, 岡田光正: 第27回日本水環境学会年会講演集, 110-111 (1993) .
- 5) 福島実, 川合真一郎, 山口之彦: 第25回水質汚濁学会講演集, 196-197 (1991) .
- 6) 福島実, 小田國雄, 東海明宏, 川合真一郎: 第23回水質汚濁学会講演集, 297-298 (1989) .
- 7) 福島実, 川合真一郎: 生態化学, 8(4), 13-24 (1986) .
- 8) 石川精一, 重住研一, 安田和彦, 重森伸康: 水質汚濁研究, 8(8), 529-535 (1985) .
- 9) S. Ishikawa, M. Taketomi, and R. Shinohara: Water Res., 19(1), 119-125 (1984) .
- 10) 福島実, 川合真一郎, 千頭聡, 盛岡通: 大阪市環境科学研究所報告調査研究年報第49集, 11-20 (1986) .
- 11) 石川精一, 重住研一, 安田和彦, 重森伸康: 水質汚濁研究, 8(12), 799-807 (1985) .
- 12) 環境庁環境化学物質研究会編: 環境化学物質要覧, 丸善, (1988) .
- 13) 11892の化学商品, 化学工業日報社 (1992) .
- 14) 大阪市立工業研究所, プラスチック読本編集委員会, プラスチック技術協会編: プラスチック読本, プラスチックス・エージ (1992) .