

有機スズ化合物汚染のその後

常政 典貴 中富 光信 馬部 文恵 小中ゆかり
 佐伯 彩路 橋本 和久 関川 恵子*¹ 尾川 健
 今村 光徳 世良 勝利*²

水質担当では、平成6年度に広島湾東部の海域を中心に、有機スズ化合物の分布調査を行った。その結果、金輪島の船舶ドック付近の底質からトリブチルスズ(TBT)化合物、トリフェニルスズ(TPT)化合物が、周辺より高い値で検出された。今回、同じ海域を再調査し、その後の濃度推移について調査した。

その結果、水質ではTBTは今回の方が高く、TPTは前回の方が高かった。また底質については、水平分布調査ではほとんど差が認められなかった。鉛直分布調査では、表層付近の濃度はほとんど差がなかったものの、より深い部分の濃度は著しく減少していた。

キーワード : 有機スズ化合物, 船舶ドック, 底質柱状試料

はじめに

有機スズ化合物は、防汚、殺菌等の作用を有することから、昭和30年代半ば頃から船底塗料、魚網防汚剤等に使用されてきた¹⁾。

わが国においては、その毒性と蓄積性を考慮し、有機スズ化合物含有塗料の使用を平成2年から禁止し、環境省によるTBT及びTPTに関する全国的な環境調査(水質・底質・生物)が行われている。その結果、汚染レベルはおおむね横ばい、もしくは改善の傾向が続いているとの見方がなされている。

この度、平成6年度に調査した金輪島周辺海域において再度調査を実施したので、その濃度推移について報告する。

調査方法

1 調査地点

調査地点は図1のとおりで、平成6年度に行った調査地点5地点の内、3地点で実施した。

2 調査試料

(1) 水質試料

3地点でそれぞれ表層水、底層水(海底からおおむね50cm程度)を1l採取した。底層水の採取には、バンドーン採水器を用いた。

(2) 底質試料

3地点でそれぞれ水平分布調査用と鉛直分布調

査用の試料を採取した。水平分布調査用の試料は、エックマンバージ式採泥器で、鉛直分布調査用の試料は不攪乱柱状採泥器により採取した。さらに、鉛直分布調査用の試料は、5cmごとに分取して試料とした。

3 調査項目

(1) 水質試料

水温、ブチルスズ化合物3種類(MBT, DBT, TBT)、フェニルスズ化合物3種類(MPT, DPT, TPT)について行った。



図1 調査地点

* 1 現 環境局環境保全課

* 2 現 安佐南区厚生部

(2) 底質試料

泥温, pH, ORP, 含水率, 強熱減量, プチルスズ化合物 3 種類 (MBT, DBT, TBT), フェニルスズ化合物 3 種類 (MPT, DPT, TPT) について行った。

4 分析方法

有機スズ化合物の分析は, 平成 9 年度化学物質分析法開発調査報告書に記載してある, 北九州市環境科学研究所の方法で行った²⁾。

分析に際して, 変更した点及び特に注意した点は以下のとおり。また, GC/MS の測定条件は表 1 に示すとおり。

(1) 水質試料

a 変更した点

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液の添加量を 2ml から 20ml に, 2%水素化ほう素ナトリウムの添加量を 0.5ml から 2ml に, 水素化ほう素ナトリウム添加時の振とう時間を 10 分から 15 分に, ヘキサンを加えた後の振とう時間を 10 分から 15 分にそれぞれ増やした。

b 特に注意した点

窒素ガスで 0.2ml 以下に濃縮する際, 乾固しないように気をつけた。

(2) 底質試料

a 特に注意した点

表 1 GC/MS の測定条件

| | |
|---|----------------------|
| 使用機種 : GC HP5890 II, MS Automass50 | |
| カラム : J&W DB-5ms 30m×0.25mm 0.25 μm | |
| 昇温条件 : 70℃(1min)—30℃/min—130℃ --10℃/min—280℃(2min) | |
| キャリアーガス : He, 1ml/min | |
| 注入法 : スプリットレス(1 分後ページ) | |
| 注入量 : 1 μl | |
| 注入口温度 : 250℃ | |
| インターフェイス温度 : 250℃ | |
| イオン源温度 : 210℃ | |
| イオン化エネルギー : 70eV | |
| SIM モニターイオン | |
| MBT : 235 (233) | MPT : 253 (255) |
| DBT : 261 (263) | DPT : 303 (301) |
| TBT : 263 (261) | TPT : 351 (349) |
| MBT-d9 : 244 (242) | MPT-d5 : 260 (258) |
| DBT-d18 : 279 (281) | DPT-d10 : 313 (311) |
| TBT-d27 : 318 (316) | TPT-d15 : 366 (364) |
| TeBT-d36 : 318 (316) | TePT-d36 : 366 (364) |

表 2 調査地点の概要

| 調査年月日 | 平成 13 年 12 月 19 日 | | |
|-----------|-------------------|-------|-------|
| 時刻 | 10:10 | 11:00 | 11:20 |
| 地点名 | K3 | K1 | K9 |
| 水深 (m) | 11 | 16 | 24 |
| 透明度 (m) | 5 | 7 | 7 |
| 表層水温 (°C) | 14.0 | 14.2 | 14.1 |
| 底層水温 (°C) | 15.0 | 14.8 | 15.5 |

1M 塩酸-メタノール/酢酸エチル混合液で抽出後, 窒素気流下で酢酸エチル臭がほとんどなくなるまで十分に濃縮した。

Sep-PakFlorisil カラムでクリーンアップする際, 負荷時に流出する液も回収した。

結 果

1 調査地点

調査地点の概要は表 2 のとおりで, 湾から沖にでるほど水深も深く, 透明度も良かった。

2 底質の性状

(1) 水平方向の性状

水平方向の底質の性状を調べた結果は表 3 のとおりで, 湾の奥になるほど強熱減量が高く, 逆に含水率は湾の沖の方が高かった。このことから, 湾の奥に行くほど有機物の堆積が進んでいるものと思われる。また底質の還元性を表す ORP の値は, 湾の沖の方が高かった。

(2) 鉛直方向の性状

鉛直方向の底質の性状を調べた結果は表 4 のとおりで, 含水率・強熱減量ともに鉛直方向に深くなるほど値が高くなった。このことから, より深

表 3 底質(表層泥)の性状

| 調査年月日 | 平成 13 年 12 月 19 日 | | |
|----------|-------------------|-------|-------|
| 時刻 | 10:10 | 11:00 | 11:20 |
| 地点名 | K3 | K1 | K9 |
| 泥温 (°C) | 15.5 | 15.0 | 15.0 |
| p H | 8.7 | 8.5 | 8.4 |
| ORP (mv) | -240 | -310 | -310 |
| 含水率 (%) | 40.5 | 45.3 | 55.5 |
| 強熱減量 (%) | 30.3 | 23.0 | 23.0 |

表4 底質 K1 (鉛直方向) の性状

| 深さ (cm) | 含水率 (%) | 強熱減量 (%) | ORP (mv) |
|---------|---------|----------|----------|
| 0~7 | 56.6 | 11.6 | -340 |
| 7~12 | 58.9 | 12.0 | -340 |
| 12~17 | 59.1 | 12.3 | -330 |
| 17~22 | 59.1 | 12.5 | -330 |
| 22~30 | 57.9 | 12.6 | -340 |

くなるほど有機物が多いものと思われる。また ORP の値はほとんど変わらなかった。

3 水質試料分析結果

各地点の水質試料を分析した結果は、表5、表6のとおりであった。

(1) ブチルスズ化合物の調査結果

平成6年度には検出されていなかったが、今回の調査ではすべての地点で検出された。物質別では、各地点ともほぼ DBT が最も高く、続いて MBT、TBT の順であった。表層との比較では、底層の方が高い傾向となった。

(2) フェニルスズ化合物の調査結果

平成6年度には底層から DPT、TPT が検出されていたが、今回の調査ではすべての地点で検出されなかった。

4 底質試料分析試料

(1) 水平分布調査結果

底質の水平分布を調査した結果は、表7のとおりであった。

いずれの地点とも TBT が最も高く、続いて DBT、MBT の順であった。平成6年度の結果と比べてみると、TBT、DBT は、いずれの地点においても今回の調査の方が高い値となった。

フェニルスズ化合物についても分析を行ったが、分析時に添加したサロゲート化合物の回収率が悪かったので、今回の調査結果からは削除した。

(2) 鉛直分布調査結果

調査地点 K1 の底質の鉛直分布調査を行った結果は、図2のとおりであった。

いずれの地点とも TBT が最も高く、続いて DBT、MBT の順であった。平成6年度の結果と比べてみると、表面近くの値はさほど変わっていなかったが、深くなるほど値の差は大きくなった。特に前回、20~25cm の TBT の値が非常に高かったが、今回は低い値となった。

フェニルスズ化合物についても分析を行ったが、分析時に添加したサロゲート化合物の回収率が悪かったので、今回の調査結果からは削除した。

考 察

今回、平成6年度に調査した金輪島周辺海域において、再度調査を実施した。その結果、水質試料では、フェニルスズ化合物がすべての地点で検出されず、減少の傾向が明らかとなった。一方ブチルスズ化合物は、すべての地点で検出され、横ばいもしくは改善の傾向とは言いがたい結果であった。

底質試料では、水平分布調査において、すべての地点で前回は上回る値を検出した。しかし、鉛直分布調査では、表面こそ前回と同程度の値であったが、深くなるほど値は減少した。

これらの結果から考えると、フェニルスズ化合物は使用量もブチルスズ化合物に比べて少なかったことから、ほとんどが分解・拡散されているものと思われる。一方ブチルスズ化合物は、水質試料こそ前回に比べて高いものの、底質試料が低い値を示したことから、底質から海水に溶出が進み、海水中への拡散及び微生物による分解が行われている段階と考えられる。海水中の濃度の減少は当分望めそうにないが、底質の値は次第に減少していくものと思われる。

表5 海水中のブチルスズ化合物調査結果 (μg/l)³⁾

| 調査地点 | 採取位置 | 平成6年度 | | | 平成13年度 | | |
|------|------|-------|-----|-----|--------|-------|-------|
| | | MBT | DBT | TBT | MBT | DBT | TBT |
| K1 | 表層 | N D | N D | N D | 0.003 | 0.010 | 0.004 |
| | 底層 | N D | N D | N D | 0.009 | 0.017 | N D |
| K3 | 表層 | --- | --- | --- | 0.015 | 0.024 | 0.004 |
| | 底層 | --- | --- | --- | 0.016 | 0.047 | 0.005 |
| K9 | 表層 | --- | --- | --- | 0.004 | 0.012 | 0.005 |
| | 底層 | --- | --- | --- | 0.013 | 0.031 | 0.003 |

表6 海水中のフェニルスズ化合物調査結果 ($\mu\text{g/l}$)³⁾

| 調査地点 | 採取位置 | 平成6年度 | | | 平成13年度 | | |
|------|------|-------|-------|-------|--------|-----|-----|
| | | MPT | DPT | TPT | MPT | DPT | TPT |
| K1 | 表層 | N D | N D | N D | N D | N D | N D |
| | 底層 | N D | 0.007 | 0.009 | N D | N D | N D |
| K3 | 表層 | — | — | — | N D | N D | N D |
| | 底層 | — | — | — | N D | N D | N D |
| K9 | 表層 | — | — | — | N D | N D | N D |
| | 底層 | — | — | — | N D | N D | N D |

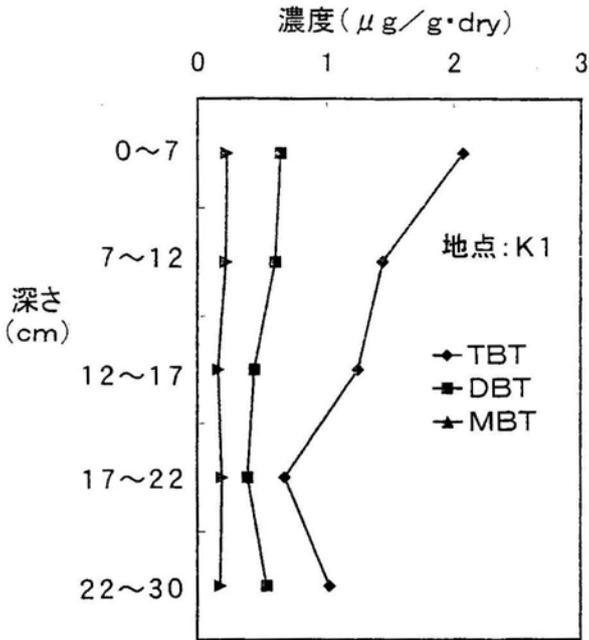


図2 底質中のブチルスズ化合物鉛直分布

表7 水平分布調査地点における底質分析結果³⁾
($\mu\text{g/g} \cdot \text{dry}$)

| 地点 | 平成6年度 | | | 平成13年度 | | |
|----|-------|------|------|--------|------|------|
| | MBT | DBT | TBT | MBT | DBT | TBT |
| K1 | 0.43 | 0.29 | 1.3 | 0.16 | 0.39 | 2.0 |
| K3 | — | — | — | 0.061 | 0.19 | 0.19 |
| K9 | 0.092 | 0.12 | 0.56 | 0.098 | 0.25 | 0.59 |

文 献

- 1) 里見至弘他：有機スズ汚染と水生生物影響，水産学シリーズ，92，恒星社厚生閣，(1992)
- 2) 環境庁環境保健部環境安全課：平成9年度化学物質分析法開発調査報告書 (1998)
- 3) 松室信宏他：広島湾底質中の有機スズ化合物分布調査，広島市衛研年報，14，74~79 (1995)