

土佐湾海域の有機スズ化合物

邑岡和昭・三宅教資^{*1}・河渕雅恵

1. はじめに

工業用有機スズ化合物には、主として R_3SnX 型化合物と R_2SnX_2 型化合物が生産されている。 R_3SnX 型化合物は、R 基にブチル基及びフェニル基を持つものが主に防カビ剤や防汚剤等に、 R_2SnX_2 型化合物は、R 基にブチル、オクチル基を持つものがプラスチック安定剤等として広範に用いられてきた。

R_3SnX 型化合物のトリブチルスズ (TBT) 及びトリフェニルスズ化合物 (TPT) は、船舶や漁網の防汚剤として広範に用いられ、海洋汚染と水生生物相への影響が懸念されてきた。また、環境中に放出されたこれらの有機スズ化合物の直接的な毒性のほか、環境中での分解のされかたなども興味深い。

本調査は、土佐湾沿岸海域周辺35地点における表層水中の TBT, TPT, オクチルスズ (OT) 化合物の分析により、土佐湾水域における汚染の分布状況とそれらの分解産物の調査定から分解過程を推測した。

2. 実験の方法

2.1 試料

試料は、平成3年4月～4年3月に土佐湾の沿岸部13地点及び内湾部22地点の合計35地点において採取した。採取方法は、ステンレスバケツを用いて表層部から3L採取し、褐色瓶に入れ実験室に持ち帰った。

2.2 分析方法

環境庁による平成元年度化学物質分析方法開発調査報告書¹⁾に準じた。すなわち、試料を塩酸酸性とし、0.1%トロポロンベンゼンにて抽出、n-プロピルマグネシウムブロマイドによるプロピル化の後、セップバックフロリジルカラムによる精製試料をGC/FPDで測定した。

なお、TBT及びTPT化合物は、TBTはビス(トリブチルスズ)オキシドに換算し、TPTは塩化物濃度で、その他の化合物はイオン濃度で表示した。

3. 結果と考察

TBTは調査した35地点の中34地点(検出率97.1%)から検出された。濃度範囲はnd～0.147 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、幾何平均値は0.010 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。測定結果を表1、表2に、分布を図1に示した。

調査地点を沿岸部(13地点)と内湾部(22地点)に分け、両水域におけるTBT濃度を比較すると、幾何平均値では沿岸部0.004 $\mu\text{g}/\text{l}$ に対し内湾部では0.031 $\mu\text{g}/\text{l}$ と内湾部が約8倍高い。このことは、TBT化合物が人為的或いは底質の巻き上げによる供給が依然継続していることを推測させた。

内湾部では栽培漁業が盛んに行われており、それからの由来も考えられる。過去(平成元年度)に宿毛湾及び須崎湾で実施した調査結果と比較した。宿毛湾の調査地点全体では、平成元年度の幾何平均値が0.011 $\mu\text{g}/\text{l}$ に対し今回は0.042 $\mu\text{g}/\text{l}$ と約4倍高い。同湾における同一地点を比較すると、0.010 $\mu\text{g}/\text{l}$ に対し0.014 $\mu\text{g}/\text{l}$ とほぼ等しかった。同様に須崎湾でみると、調査地点全体では0.024 $\mu\text{g}/\text{l}$ から0.053 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、同一地点では0.012 $\mu\text{g}/\text{l}$ に対し0.065 $\mu\text{g}/\text{l}$ と両者共に増加傾向にあった。

TBT化合物については調査地点間の濃度差が大きいものの、使用の自主規制が行われているにも拘らず、高濃度の残留が継続していることがうかがわれた。

国内の他の水域と比較した。環境庁保健調査室が実施した平成3年度の調査結果²⁾では検出頻度60/93、濃度範囲0.067～nd $\mu\text{g}/\text{l}$ 、幾何平均値0.0057 $\mu\text{g}/\text{l}$ であり、同年の土佐湾周辺海域は幾何平均値で約2倍高い。検出頻度は、環境庁における昭和63年度から平成3年度の調査¹⁻⁴⁾で常に70%前後で推移しているが、今回の調査ではそれよりも高かった。

環境庁はTBTに関する水質評価基準として、発生源から100m以内の水域で0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、それ以遠の水域では0.01 $\mu\text{g}/\text{l}$ としている。発生源との厳密な位置関係は測定していないが、土佐湾内湾部(評価基準0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ に仮定)では22地点中3地点(超過率13.6%)で、沿岸部(評価基準0.01 $\mu\text{g}/\text{l}$ に仮定)で13地点中2地

*1 環境対策課

表1 海水中有機スズ化合物分析結果

(μg/l)

調 査 場 所		含 有 量 (μg/l)							
水 域 地 点		MBT	DBT	TBT	MPT	MOT	DPT	DOT	TPT
室戸阿南	st-1	0.042	0.025	nd	nd	0.003	nd	nd	nd
	st-2	0.026	0.013	0.009	0.008	0.003	0.002	0.002	0.108
	st-6	0.022	0.007	0.001	nd	0.018	nd	nd	nd
	st-7	0.013	0.005	0.002	nd	0.003	nd	nd	nd
	st-8	0.018	0.020	0.062	nd	0.002	nd	0.001	nd
中土佐地先	st-1	0.034	0.034	0.003	nd	0.001	nd	0.001	nd
	st-2	0.016	0.020	0.029	nd	0.002	nd	nd	nd
	st-3	0.029	0.014	0.005	nd	0.002	nd	nd	nd
	st-4	0.052	0.027	0.009	nd	0.012	nd	0.001	nd
	st-5	0.078	0.016	0.009	nd	0.011	nd	0.001	nd
	st-9	0.083	0.176	0.154	0.016	0.004	nd	0.001	nd
	st-11	0.013	0.032	0.056	nd	0.002	nd	0.001	nd
	st-12	0.028	0.041	0.056	nd	0.003	nd	0.002	nd
	st-15	0.014	0.032	0.020	nd	0.002	nd	0.001	nd
	st-16	0.021	0.007	0.002	nd	0.005	nd	0.002	nd
	st-17	0.026	0.012	0.007	0.004	0.002	0.002	0.001	nd
	st-18	0.012	0.014	0.002	nd	0.001	nd	nd	nd
浦戸湾	st-101	0.053	0.052	0.085	nd	0.022	nd	0.001	0.003
須崎湾	st-1	0.055	0.067	0.081	nd	0.004	nd	0.002	nd
	st-2	0.043	0.042	0.065	nd	0.005	nd	0.002	nd
	st-3	0.053	0.061	0.111	nd	0.005	nd	0.002	nd
	st-9	0.068	0.061	0.114	nd	0.006	nd	0.002	nd
足摺宇和	st-1	0.116	0.056	0.002	nd	0.005	nd	0.001	nd
	st-2	0.011	0.006	0.003	nd	0.016	nd	0.001	nd
	st-3	0.001	0.006	0.002	nd	0.004	nd	0.003	nd
	st-4	0.013	0.008	0.001	nd	0.008	nd	nd	nd
足摺海中	st-1	0.006	0.009	0.008	nd	nd	nd	0.001	nd
	st-2	0.021	0.006	0.002	nd	0.017	nd	0.001	nd
	st-3	0.005	0.004	0.002	nd	0.002	nd	nd	nd
	st-5	0.005	0.005	0.002	nd	0.001	nd	nd	nd
宿毛湾	st-3	0.065	0.036	0.014	nd	0.014	nd	nd	nd
	st-4	0.021	0.008	0.012	nd	0.003	nd	nd	nd
	st-6	0.034	0.015	0.081	nd	0.002	nd	nd	nd
	st-8	0.039	0.025	0.104	nd	0.006	nd	nd	nd
	st-10	0.077	0.046	0.035	nd	0.001	nd	nd	nd

表2 土佐湾沿岸海域の有機スズ化合物濃度

(μg/l)

	沿 岸 部	MBT	DBT	TBT	MPT	DPT	TPT	MOT	DOT
沿岸部	検出頻度	13/13	13/13	12/13	1/13	1/13	1/13	13/13	6/13
	最大値	0.116	0.056	0.014	0.008	0.002	0.010	0.018	0.002
	最小値	0.011	0.006	nd	nd	nd	nd	0.002	nd
	幾何平均値	0.031	0.015	0.004	—	—	—	0.005	0.001
内湾部	検出頻度	22/22	22/22	22/22	2/22	1/22	1/22	21/22	14/22
	最大値	0.083	0.176	0.147	0.016	0.002	0.003	0.017	0.003
	最小値	0.001	0.004	0.002	nd	nd	nd	nd	nd
	幾何平均値	0.021	0.022	0.031	—	—	—	0.003	0.001
全体	検出頻度	35/35	35/35	34/35	3/35	2/35	2/35	34/35	21/35
	最大値	0.116	0.176	0.147	0.016	0.002	0.010	0.022	0.003
	最小値	0.001	0.004	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	幾何平均値	0.024	0.019	0.011	—	—	—	0.004	—

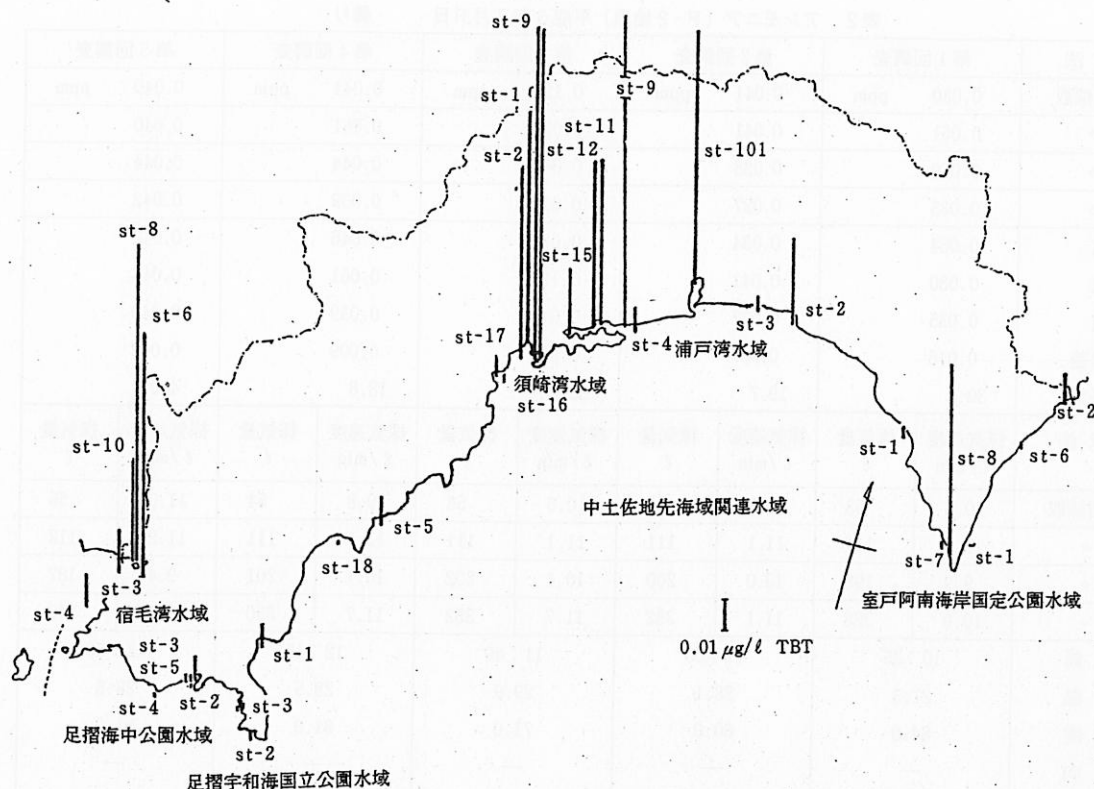


図1 トリブチルスズ化合物の分布

点（超過率15.4%）で水質評価基準を超過した。

魚類による蓄積量を推計した。TBT の濃縮係数は魚種にもよるが、最大値11000と云われている。この濃縮係数とTBT の測定値から土佐湾魚類の濃度レベルを推定すると、土佐湾沿岸部魚類で0.044mg/kg, 内湾部魚類で0.341mg/kg 程度となった。

ブチルスズ関連物質のうち、ブチルスズ (MBT) 及びジブチルスズ (DBT) の両物質は全地点から検出された。(表1) ブチル態スズの形態別存在量の幾何平均値は、MBT が $0.024 \mu\text{g/l}$, DBT が $0.019 \mu\text{g/l}$, BT が $0.011 \mu\text{g/l}$ であり、MBT > DBT > TBT の順に濃度が高い。それぞれの存在比は2.1 : 1.6 : 1.0であり、脱アルキル化の進行した化合物ほど高濃度であった。図2、図3に示すように、この傾向は内湾部よりも沿岸部で顕著であった。

DBT はその低毒性からPVC安定剤やシリコンゴム硬化剤などに大量かつ広範に使用されており、TBT 分解産物のみならずこれらからの由来も考えられた。そこで、MBT、DBT 及びTBT と全ブチル態スズとの相関関係を調べた結果、濃度相関係数 r はMBTでは0.753, DBTでは0.932, TBTでは0.878とそれぞれ高い相関性が得られた。(図4、図5、図6) 従って、このことからDBTのほとんどがTBTからの分解中間

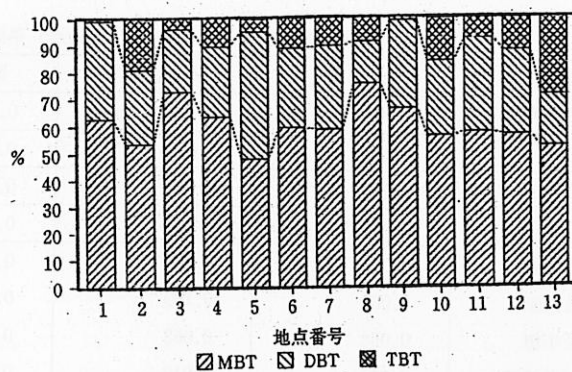


図2 沿岸部におけるブチル態スズ化合物の存在比

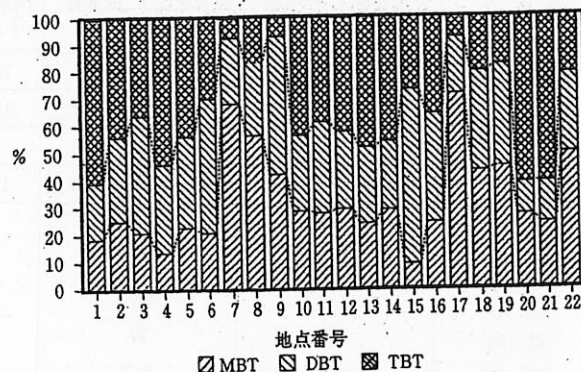


図3 内湾部におけるブチル態スズ化合物の存在比

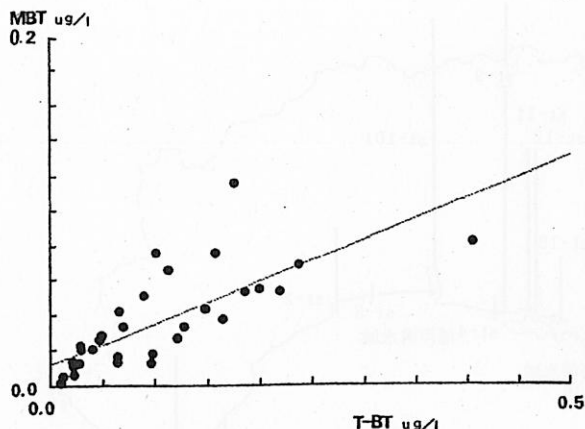


図4 MBTとT-BTとの相関図

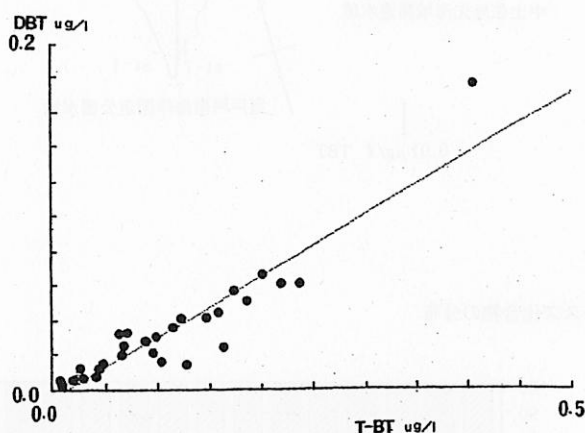


図5 DBTとT-BTとの相関図

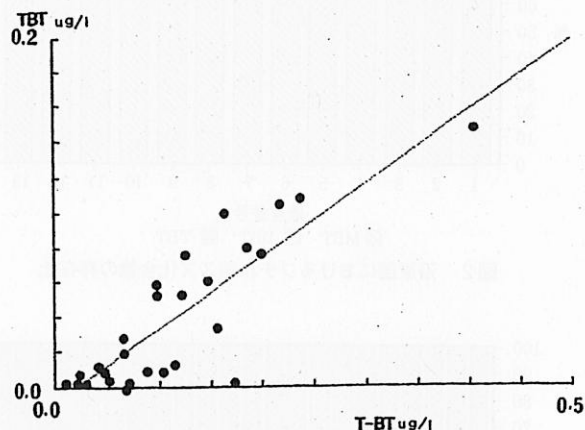


図6 TBTとT-BTとの相関図

体に由来すると推定された。

フェニルスズ化合物のうちTPTは35地点から2地点で最大値 $0.010 \mu\text{g/l}$ 、DPTについても同様に35地点から2地点、最大値 $0.002 \mu\text{g/l}$ 、MPTは3/35地点、最大値 $0.016 \mu\text{g/l}$ とTBTに比べ検出頻度、濃度とも

に低かった。環境庁保健調査室調査結果によると、昭和63年度調査³⁾では検出頻度66.6%であったものが、平成3年度調査²⁾では5.7%と漸減傾向にあり、フェニルスズ化合物の分解速度が比較的速やかなことを示唆している。このことと、県内における有機スズ化合物の使用量のほとんどがTBT化合物であることを考え併せると残留量は低いものと考えられる。

オクチルスズ化合物の検出頻度はMOT 59.1%、DOT 60.0%、最大値はそれぞれ $0.022 \sim 0.033 \mu\text{g/l}$ であった。OTの環境中の測定例は少なく、昭和59年度環境庁調査⁵⁾ではDOT、MOTともに調査点全ての21地点で $0.005 \sim 0.006 \mu\text{g/l}$ の検出感度で検出されていないことと比較すると高い結果となった。しかし、オクチルスズ化合物は毒性がほとんどないことやMOTとDOTの存在比から推定して、海中での分解が進行していることがうかがわれた。

4. まとめ

土佐湾沿岸のブチルスズ化合物の検出頻度はMBT、DBTが100%、TBTが97.1%であった。TBTの検出濃度は幾何平均値でみると沿岸部が $0.004 \mu\text{g/l}$ に対して内湾部が $0.031 \mu\text{g/l}$ と約8倍高かった。TBTの供給は人為的或いは自然的に供給が続いていると推察された。

ブチルスズ関連物質の存在比は $\text{MBT} > \text{DBT} > \text{TBT}$ の順に高く、この傾向は沿岸部でさらに顕著で脱アルキル化による分解の進行が認められた。

DBTの由来のほとんどがTBTの分解産物であると推測された。

フェニルスズ化合物は検出頻度、濃度ともに低かった。

オクチルスズ化合物はMOTが59.1%、DOTが60.1%の地点で検出されたが、その毒性から環境に対するインパクトは小さいものと推測される。

参考文献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室：平成元年度化学物質分析法開発調査報告書，1990
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質と環境，1992
- 3) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質と環境，1989
- 4) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質と環境，1991
- 5) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質と環境，1985