

川崎市内の河川，海域における化学物質濃度分布調査結果（1）

- 有機スズ化合物について -

Survey on Chemical Substance Concentration in the Water and Sediment at Kawasaki City (1)

- Organotin Compounds -

丸山 朝子	Asako	MARUYAMA
吉田 謙一	Ken-ichi	YOSHIDA
関 昌之	Masayuki	SEKI
柴田 幸雄	Yukio	SHIBATA
吉川 サナエ	Sanae	YOSHIKAWA

キーワード：有機スズ化合物， 海水， 河川水， 底質， GC/MS

Key words: organotin compounds, seawater, riverwater, sediment, GC/MS

1 はじめに

有機スズ化合物は，防汚塗料や農薬，防腐剤，プラスチックの添加剤などに利用されてきた化合物である。特に，1960年代半ばからは船底防汚塗料や漁網防汚剤として，船底や漁網などに貝が付着しないよう世界中で多量に使われてきた。日本では「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（以下，化審法。）」により使用が規制されているが，世界的にみるとアジアの発展途上国等多くの国で，現在も有機スズの使用が規制されていない。海外から有機スズを使った船が日本に来航することで，いまだに全国各地での汚染が深刻な状況である。また近年，生物のホルモンの働きを乱す内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）の一つとされている物質であり，巻き貝類に生殖異常を引き起こすことが示されてきている。^{1) , 2) , 3)}川崎市においては川崎港に多数の外来船が出入りしている⁴⁾ことから，市内河川，海域における有機スズ化合物による汚染濃度の現状を把握するための調査を行ったのでその結果を報告する。

2 方法

2.1 調査地点及び調査日

平成10年10月19日に，多摩川3地点，川崎港14地点の水質試料及び底質試料を採取した。試料採取地点を図1-1，図1-2に示す。

2.2 試料採取

水質はステンレスバケツにより，海水，河川水の表層水を船上から採取した。あらかじめ，1M塩酸-メタノール，蒸留水アセトンの順に洗浄した2リットルの共栓付ガラスビンに採取し，サロゲート物質を加えて，分析まで冷暗所（4）で保存した。

底質は船上からエックマンパージ型採泥器により，海底，河川底に堆積している汚泥を採取した。水質試料と同様の方法で洗浄した広口ガラスビンに入れて密栓し，分析まで冷暗所で保存した。

2.3 調査項目

ジブチルスズ（DBT），トリブチルスズ（TBT），モノフェニルスズ（MPT），ジフェニルスズ（DPT），トリフェニルスズ（TPT）の5つの有機スズ化合物について調査を行った。トリブチルスズとトリフェニルスズの構造式を図2に示す。

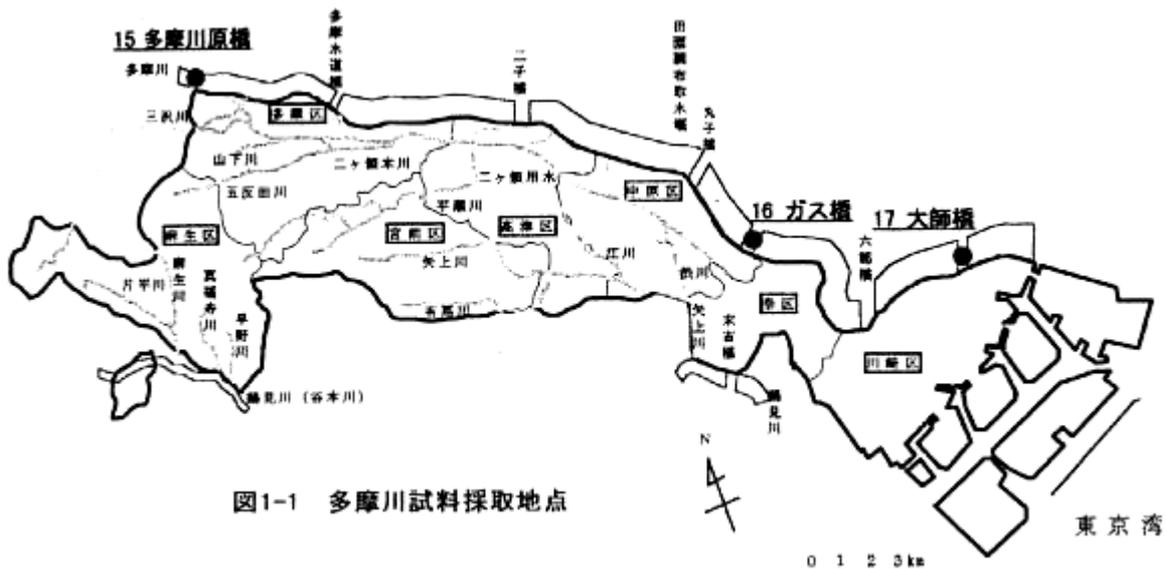


図1-1 多摩川試料採取地点

東京湾

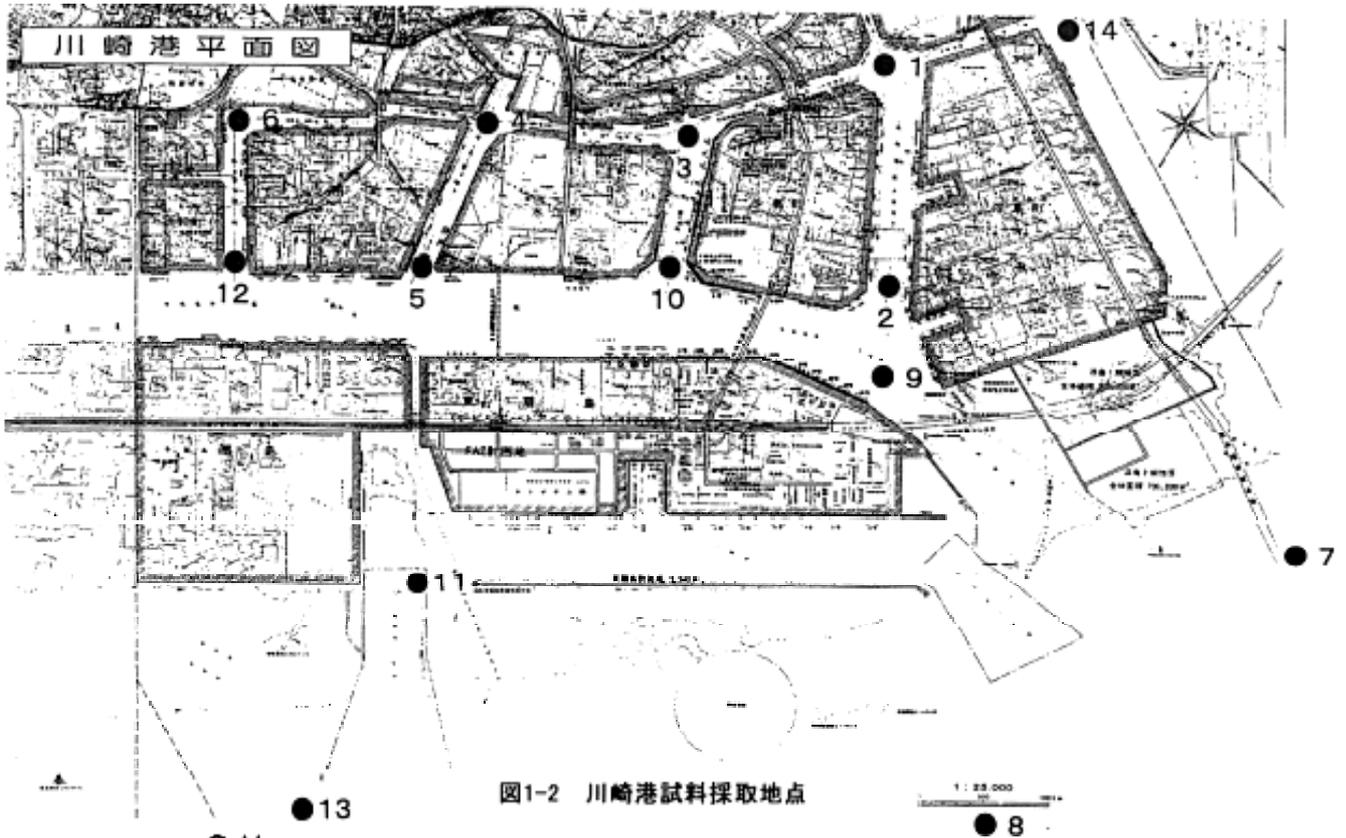
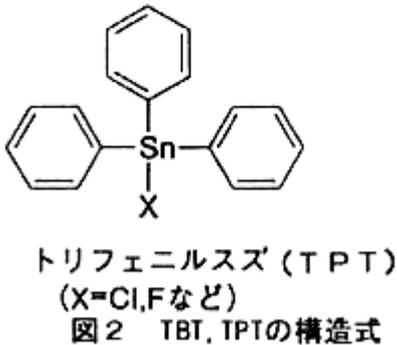
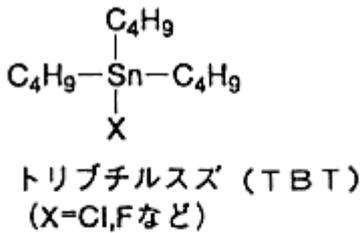


図1-2 川崎港試料採取地点



注入法：スプリットレス 注入量：1 μ l
 注入口温度：290 インターフェース温度：280
 イオン源温度：230 イオン化エネルギー：70eV
 定量限界値は、MPT：0.011, DTP:0020, DBT:0.0066,
 TBT：0.0090, TPT：0.0022 ug/mlであった。

2.4 分析方法

分析方法のフローチャートを図3に示す。分析は「環境庁公害防止等調査」委託により北九州市環境科学研究所の開発した方法⁵⁾により行った。

GC/MS測定条件は次のとおりである。

使用機種：日本電子Atomass 50

カラム：J&W DB-5ms30mX0.25mm, 0.25 μ m

カラム温度：160 (2min) 20 /min 130

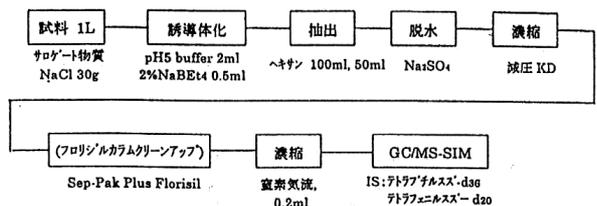
10 /min 210 5 /min 300 (2min)

キャリアー - ガス：He, 1ml/min

[分析法]

[フローチャート]

水質



底質

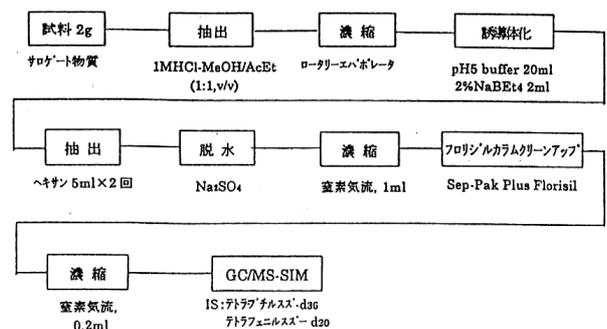


図3 有機スズ分析方法

3 結果及び考察

本調査で検出された各有機スズ化合物の検出濃度を表1に示す。水質試料ではTPT, DPTは検出されておらず、水質の最高値は地点No.3でのDBT0.046ug/lであった。水質におけるDBTは、No.3以外では、運河よりも外側の川崎港沖の地点(地点No.7 No.11 No.13)で高い値で検出された。このことは外航船舶の影響であると推測される。有機スズ化合物の使用を規制していない諸外国かたも大きな船舶が多数来航しており、その船底塗料からの溶出が考えられる。船底塗料としての有機スズの使用規制の国際的な取り組みが必要であろう。

底質試料においては、ほとんど全ての有機スズ化合物が川崎港から検出された。河川の底質においてはほとんど検出されていない(地点No.16,17)。底質における最高濃度は、地点No.3(川崎港内 夜光運河先)でTBTが1.2ug/g・dryであった。地点No.10(京浜運河千鳥町)においても同様に高い値でTBT0.76ug/g・dryが検出された。底質では水質とは対照的に、運河の外の川崎港沖での検出濃度は低かった。底質においては川崎港内の調査地点No.3とNo.10で有機スズ化合物が高い値を示しており、過去に使用した有機スズの蓄積がみられているものと思われる。わが国において化審法により有機スズの使用が禁止された後も、実際に環境が改善されるまでには年月を要する。

「多摩川及び川崎港における水質中有機スズ濃度分布」を図4に、「川崎港における底質中有機スズ濃度分布」を図5に示した。

なお、全国調査による有機スズ化合物の検出範囲と本調査の検出範囲を表2に示した。環境庁による化学物質に関する環境調査の結果⁶⁾では、水質におけるDBTの最高検出濃度は0.017ug/lであり、底質におけるTBTの最高検出濃度は0.730ug/g・dryである。

表2 有機スズ調査結果と全国調査結果比較
(平成10年度)

	水質(単位: $\mu\text{g/l}$)	
	川崎	全国
DBT	0.0075~0.046	0.003~0.017
MPT	ND	ND
DPT	ND	0.00037~0.0017
TBT	ND~0.013	ND~0.0080
TPT	ND~0.00084	ND~0.0015

	底質(単位: $\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$)	
	川崎	全国
DBT	0.0051~0.52	0.0020~0.27
MPT	0.0018~0.053	0.016~0.76
DPT	0.0003~0.078	0.00079~0.21
TBT	0.0020~1.2	ND~0.73
TPT	ND~0.013	ND~0.065

表1 有機スズ化合物検出濃度

試料濃度($\mu\text{g/l}$)
水質試料1l→0.2ml

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
DBT	0.019	0.022	0.046	0.021	0.011	0.012	0.035	—	—
TBT	0.0035	0.0073	0.013	0.012	0.0037	0.0026	0.0030	—	—
TPT	0.00049	0.00053	0.00056	0.00046	0.00042	0.00047	ND	—	—
MPT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
DPT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—

	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17
DBT	0.016	0.043	0.028	0.040	0.010	0.0075	0.0077	0.019
TBT	0.0056	0.0027	0.0067	0.0021	ND	0.0019	ND	0.0035
TPT	0.00084	0.00013	0.00054	0.00022	ND	ND	ND	0.00069
MPT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

底質試料2g→試験溶液0.2ml 試料濃度($\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$)=試験溶液濃度($\mu\text{g/ml}$)×0.2ml/2g(1-水分)

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
DBT	0.032	0.038	0.52	0.068	0.053	0.079	0.012	0.013	0.018
TBT	0.023	0.067	1.2	0.17	0.077	0.075	0.013	0.016	0.020
TPT	0.0017	0.0020	0.035	0.0020	0.0069	ND	0.0012	0.0010	0.0014
MPT	0.0040	0.0091	0.053	0.0074	0.011	0.0099	0.0024	0.0028	0.0032
DPT	0.0024	0.0025	0.078	0.0056	0.018	0.0078	0.0019	0.0011	0.0019

	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17
DBT	0.27	0.013	0.046	0.017	0.011	—	ND	0.0051
TBT	0.76	0.015	0.044	0.015	0.0020	—	ND	ND
TPT	0.024	0.0011	0.0022	0.0014	ND	—	ND	ND
MPT	0.053	0.0018	0.0062	0.0040	ND	—	ND	ND
DPT	0.053	0.00075	0.0033	0.0017	0.00027	—	ND	ND

注 —はデータ欠測

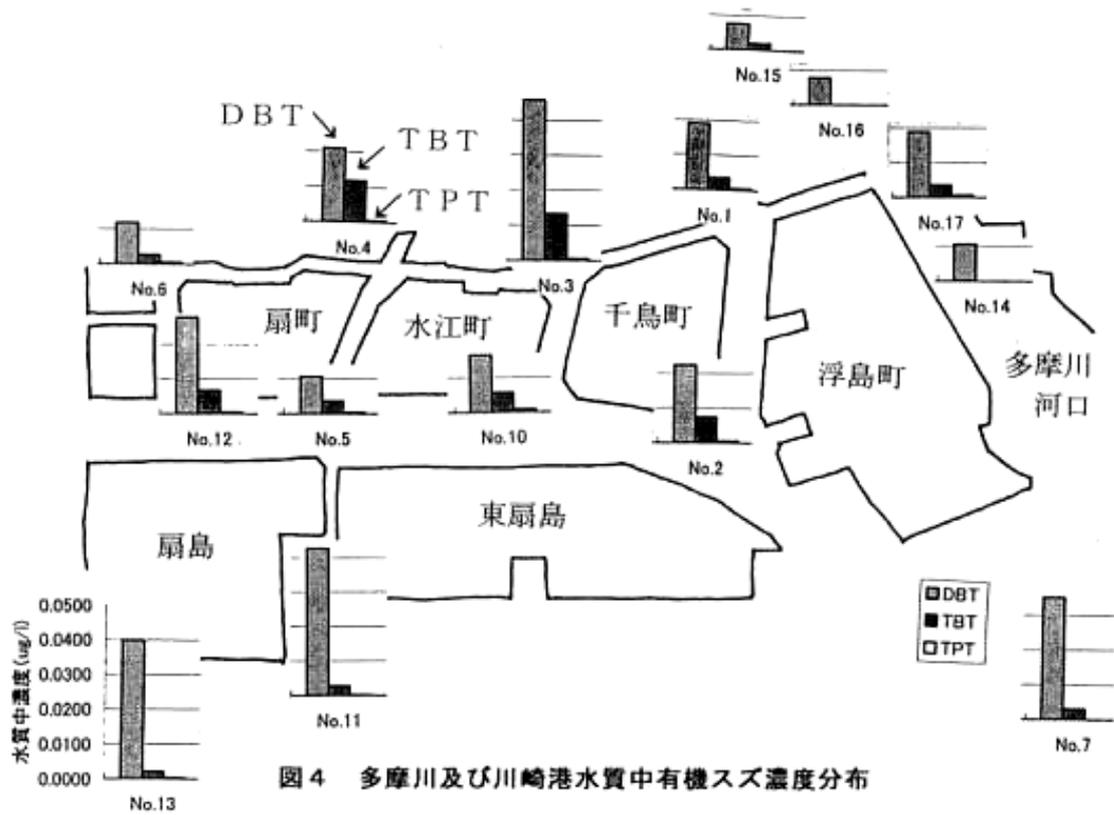


図4 多摩川及び川崎港水質中有機スズ濃度分布

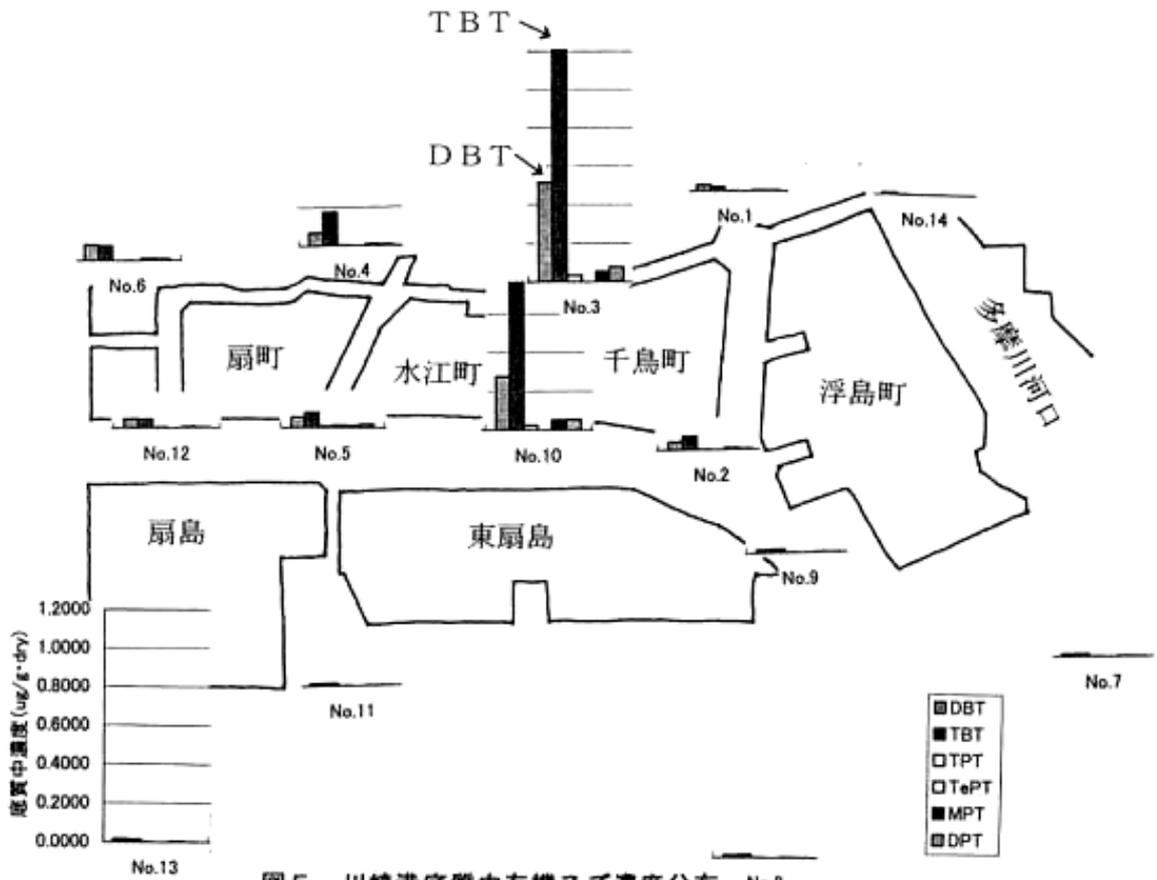


図5 川崎港底質中有機スズ濃度分布

環境省が昭和60年より実施している有機スズ化合物の環境調査のうち、平成3年～10年(全国36地点)の水質、底質のTBTとTPTについての調査結果を表3に示した。⁶⁾

表3 全国有機スズ化合物調査結果(平成3年～平成10年)

	水質($\mu\text{g/l}$)	底質($\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$)
T B T	ND~0.084	ND~1.6
T P T	ND~0.044	ND~0.34

調査結果については、「トリブチルスズ化合物は環境中に広範囲に残留しており、その汚染レベルは底質においては概ね横ばい、生物及び底質において、横ばいしないし改善の傾向にある。現在の汚染レベルが特に危険な状況にあるとは考えられないが、引き続き環境汚染対策を推進するとともに環境汚染状況を監視していく必要がある。トリフェニルスズ化合物は、環境中に広範囲に残留しており、その汚染レベルは、近年では水質については改善、生物及び底質については横ばいの傾向にある。現在のトリフェニルスズ化合物の生産状況を考慮すれば、汚染状況は更に改善されていくものと期待されるが、今後も引き続き、環境汚染対策を推進するとともに環境汚染状況を監視していく必要がある。」と評価している。

5 まとめ

川崎市内の河川や海域での有機スズ化合物による汚染実態を把握するために、川崎港14地点、多摩川3地点の水質および底質について、ジブチルスズ(DBT)、トリブチルスズ(TBT)、モノフェニルスズ(MPT)、ジフェニルスズ(DPT)、トリフェニルスズ(TPT)の調査を行った。その結果、水質においては多くの有機スズが不検出であったが、底質においては上記全ての有機スズが検出された。なお、最高値は、水質がDBTの0.046 $\mu\text{g/l}$ 、底質がTBTの1.2 $\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$ であり、いずれも川崎港内夜光運河先において検出された。今後も有機スズ化合物の環境汚染状況を監視していく必要があると思われる。

文献

- 1) 別冊化学 環境ホルモン&ダイオキシン、話題の化学物質を正しく理解する、化学同人 p 90~94
有機スズ化合物による巻貝類のインポセックス (1998) 堀口 敏広
- 2) T.Horiguchi et al., Mar. Pollut. Bull., 31, 402 (1995)
- 3) T.Horiguchi et al., Environ. Pollut., 95, 85 (1997)

- 4) 川崎市港湾局港湾振興部企画振興課：川崎港統計年報 平成10年
- 5) 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(増補・改訂版) 1998年6月
- 6) 環境庁環境保健部環境安全課：平成11年11月「化学物質と環境」について