

# 報告

## 神奈川県の沿岸海域における有機スズ化合物汚染実態調査

小倉光夫, 飯田勝彦, 鷺山亨志\*  
(水質環境部, \*現大気環境部)

### Note

### Study on Organotin Compounds in Coastal Area of Kanagawa Prefecture

Mitsuo OGURA, Katsuhiko IIDA, Takashi SAGIYAMA\*  
(Water Quality Division, \*present Air Quality Division)

キーワード：トリブチルスズ化合物, トリフェニルスズ化合物, 水質汚濁, 底質, 魚介類

## 1. 緒言

有機スズ化合物（トリブチルスズTBT、トリフェニルスズTPP）は船底塗料や漁網防汚剤などの用途で広く世界的に使用されてきた。しかし、これらは水中で数ppt (ng/l) の濃度レベルでも生物に影響を及ぼすことが報告<sup>1)2)</sup>されていることから、環境中での水生生物に対する影響が懸念されている。昭和57年にはフランスで有機スズ含有塗料の暫定的使用規制法が成立して以降各国で使用が制限されてきており、我が国でも昭和62年全国漁業協同組合連合会等が漁網防汚剤を全面的に使用禁止する決定を行った。また、平成2年ビス（トリブチルスズ）=オキシド（TBT-O）が化学物質審査規制法に基づく第1種特定化学物質に、さらにTBT-O以外のトリブチルスズ化合物13物質及びトリフェニルスズ化合物7種が同年第2種特定化学物質に指定され製造及び輸入が規制されるに至った。

環境庁は水質、底質及び生物試料中の有機スズ化合物の全国的モニタリング調査を昭和60年から行ってきた。その結果、TBTは未だ検出されているものの低減の傾向がみられ、TPP濃度は減少していることが明らかになってきた<sup>3)</sup>。

神奈川県では昭和63年TBT化合物の製造工場及びそ

の周辺水域、平成元年TPP化合物使用工場及び周辺水域の調査を行った。また平成2年からは、沿岸海域での定期的調査を始めると共に、環境庁の全国的生物モニタリング調査の一環として横須賀市久里浜でもムラサキイガイを用いた環境調査を行ってきた。本報告は平成2年から5カ年間の沿岸海域における有機スズ化合物（TBT、TPP）による環境汚染の調査結果をとりまとめたものである。更に、前記生物モニタリング調査のため採取し凍結保存しておいた試料を用いて、昭和56年から平成元年までの9年間の有機スズ化合物濃度を追跡調査することによって、14年間にわたる同化合物の久里浜における経年変化も併せて報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料及び調査

試料は、主として港湾内の水及びムラサキイガイを用い、その他底質及び魚類（ボラ）も使用した。それらの採取地点を図1に示した。調査は1)生物モニタリング調査、2)環境モニタリング調査及び3)環境科学センター調査の3種類について行った。1)は環境庁が、2)は県環境部水質保全課が、3)は当センターが企画したものである。調査期間は1)及び2)は、平成2～6年度、3)は同2～3

年度に実施した。また4年度は2)の中で真鶴港内外5地点で精密調査を行った。

試料の採取は、原則として8月下旬～9月に行い、一部地点では10～1月にも行った。



図1 試料採取地点

## 2.2 試料の調製方法

底質は採取後、小石、貝片や異物を取り除いて分析試料とした。ムラサキイガイは、約30～50個をむき身にし、篩上に約30分間放置して水分を除去後ホモジナイザーで均一化し、分析試料とした。生物モニタリング調査では、ムラサキイガイの貝の大きさから5段階に区分し、大きい順に検体1、2～5とした。魚類(ボラ)は、可食部をホモジナイザーで均一化し分析試料とした。これらはいずれも試料調製後、分析時まで凍結保存した。

## 2.3 分析方法

TBT及びTPPTの分析方法は環境庁法<sup>4)</sup>に準拠した。その分析フローの概要を図2に示した。結果の表示は、

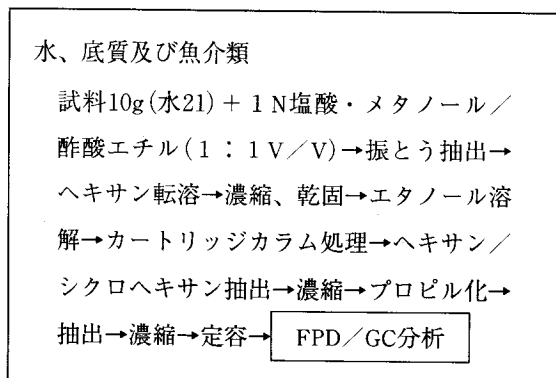


図2 有機スズ化合物の分析方法フロー

TBTはビス(トリブチルスズ)＝オキシド(TBTO)に換算し、TPPTはトリフェニルスズクロリドとした。

## 2.4 試薬

塩化トリブチルスズ、塩化トリフェニルスズは関東化学製試薬を用いた。ヘキシルトリブチルスズ(内部標準物質)は、塩化トリブチルスズをヘキシルマグネシウムプロミド(アルドリッチケミカルカンパニー製)と反応させて調製した。エタノール、メタノール、ヘキサン、酢酸エチルは残留農薬試験用試薬を用いた。プロピルマグネシウムプロミド(テトラヒドロフラン溶液)は、東京化成工業製を用いた。塩酸、硫酸は有害金属測定用を使用した。

## 2.5 装置

ガスクロマトグラフは島津製GC-14A型に、同社製FPD(スズフィルタ付き)を装備したものを用了。その装置条件を以下に示した。

カラム: 30m×0.25mm

液相: DB-1, 膜厚0.1μm

カラム温度: 80℃(2分間)～10℃/分～250℃(8分間)

注入量: 2μl

注入口温度: 290℃

検出器温度: 280℃

水素ガス: 120ml・min<sup>-1</sup>

空気: 60ml・min<sup>-1</sup>

キャリアー: 窒素ガス 42ml・min<sup>-1</sup>

カートリッジカラムはTOSOH製TOYOPAK IC-SPM及び同DEAE Mを用いた。

## 3. 結果と考察

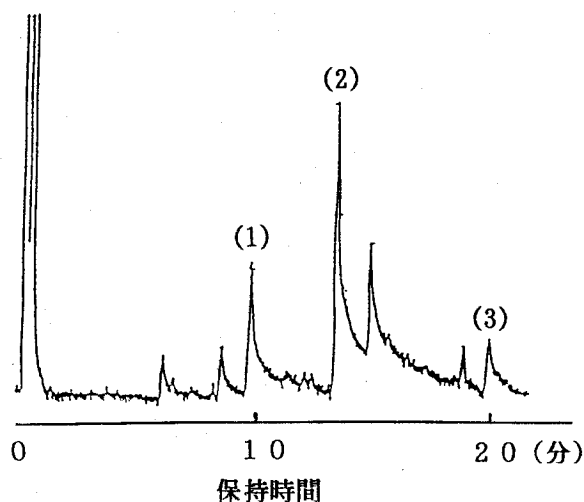
### 3.1 生物モニタリング調査結果

平成2～6年度の調査結果を表1に示した。またムラサキイガイ試料で得られたクロマトグラムの例を図3に示した。大きさによって5段階に区分した検体1～5の平均濃度はTBT, TPPTともに経年的に減少しており、特にTPPTは平成5～6年度では定量限界以下となった。これは、TPPTが生物への蓄積性が低い<sup>5)</sup>ことと3.5で述べるようにTPPTを含む塗料等の使用量の推移を反映しているものと考えられる。また、いずれの年度でも大きさによる濃度の差は少なかったが、これはムラサキイガイは世代交代が2年と短いためであると推察される。この結果は、PCBや総クロルデン濃度などについての飯田らの報告<sup>6)</sup>と同様であった。

表1 生物モニタリング調査結果(平成2～6年度)

	2年度	3年度	4年度	5年度	6年度
検体1					
TBT*	0.069	0.070	0.041	0.016	0.010
TPT**	0.11	0.059	0.053	<0.02	<0.02
検体2					
TBT	0.088	0.065	0.032	0.021	0.007
TPT	0.11	0.063	0.042	<0.02	<0.02
検体3					
TBT	0.067	0.051	0.043	0.016	0.011
TPT	0.086	0.061	0.042	<0.02	<0.02
検体4					
TBT	0.077	0.087	0.045	0.025	0.017
TPT	0.086	0.052	0.040	<0.02	<0.02
検体5					
TBT	0.079	0.059	0.054	0.026	0.016
TPT	0.093	0.049	0.043	<0.02	<0.02
平均					
TBT	0.076	0.066	0.043	0.021	0.012
TPT	0.097	0.059	0.044	<0.02	<0.02

\*:ビス(トリブチルスズ)=オキシド換算  
 \*\*:トリフェニルスズクロリド表示  
 定量限界 TBT 0.05 μg/g·wet TPT 0.02 μg/g·wet



(1) ; トリブチルスズ化合物  
 (2) ; 内部標準物質  
 (3) ; トリフェニルスズ化合物

図3 ムラサキガイ試料のクロマトグラム例

### 3.2 環境モニタリング調査結果

平成2～6年度の5カ年間の調査結果を表2に示した。また、諸磯湾における水及び魚介類中のTBT, TPT濃度の経年変化を図4に示した。

水質についてみると、TBTは真鶴港及び江の島港で0.1 μg/l (環境庁で、船舶ドックなど発生源の近傍あるいは港湾、漁港など発生源が存在する水域での水質評価の目安値と設定した濃度)を超えた年度が続いたが、5年度以降はこれを全地点で下回り、全体的にみると減少

傾向となっている。一方、TPTは諸磯湾で続いて検出されたが、6年度は全地点とも定量限界以下となった。環境庁による全国34水域での水質調査結果<sup>3)</sup>(平成元年～5年度)では幾何平均濃度(μg/l)はTBT 0.011(元年度)、0.0088(2年度)などから0.0032(5年度)と低減の傾向がみられ、またTPTも0.0076(元年度)、0.0034(2年度)から0.0026(5年度)と低減していると報告しているが、今回の調査結果は類似した傾向となった。

底質の調査は2～4年度の3カ年のみであったが、真鶴港では4年度のみしか採取できなかった。TBTは4年度に真鶴港において、江の島港では2～4年とも、他

表2 環境モニタリング調査結果

		水質 (μg/l)	底質 (μg/g·dry)	ムラサキガイ (μg/g·wet)	ボラ (μg/g·wet)
真鶴港					
TBT	2年度	0.16	—	0.71	0.10
	3年度	0.17	—	0.59	0.22
	4年度	0.26	2.2	0.47	0.065
	5年度	0.036	—	0.092	0.034
	6年度	0.024	—	0.10	0.039
	TPT	2年度	<0.015	—	0.17
3年度		<0.015	—	0.10	0.077
4年度		<0.015	0.11	0.21	0.052
5年度		<0.015	—	0.039	0.012
6年度		<0.015	—	<0.0075	<0.0075
江の島港					
TBT	2年度	0.19	0.60	0.18	0.019
	3年度	0.13	0.88	0.26	0.036
	4年度	0.032	0.91	0.18	0.007
	5年度	0.034	—	0.14	0.022
	6年度	0.018	—	0.10	0.014
	TPT	2年度	<0.015	0.11	0.072
3年度		<0.015	0.26	0.085	0.016
4年度		<0.015	0.11	0.32	<0.0075
5年度		<0.015	—	0.042	<0.0075
6年度		<0.015	—	<0.0075	<0.0075
諸磯湾					
TBT	2年度	0.024	0.23	0.28	0.045
	3年度	0.10	0.063	0.26	0.13
	4年度	0.059	0.14	0.13	0.072
	5年度	0.053	—	0.14	0.021
	6年度	0.010	—	0.18	0.024
	TPT	2年度	<0.015	0.062	0.051
3年度		0.019	<0.0075	0.21	0.11
4年度		0.022	0.012	0.14	0.058
5年度		0.025	—	0.050	<0.0075
6年度		<0.0015	—	<0.0075	<0.0075
小網代湾					
TBT	2年度	<0.005	0.059	0.46	0.037
	3年度	0.026	0.051	0.25	0.065
	4年度	0.028	0.081	0.30	0.064
	5年度	0.042	—	0.16	0.018
	6年度	0.030	—	0.22	—
	TPT	2年度	<0.015	<0.0075	0.14
3年度		<0.015	<0.0075	0.094	0.14
4年度		0.016	0.22	0.022	0.097
5年度		<0.015	—	0.055	0.019
6年度		<0.015	—	<0.0075	<0.0075

定量限界 水質 TBT 0.005 μg/l TPT 0.015 μg/l  
 底質及び魚介類 TBT 0.0025 μg/g TPT 0.0075 μg/g

の2水域と比べ高濃度となっていた。環境庁による全国34水域での底質中の有機スズ調査(平成5年度)によると<sup>3)</sup>、TBTはnd~1.6 $\mu\text{g/g}$ (幾何平均0.012 $\mu\text{g/g}$ )、

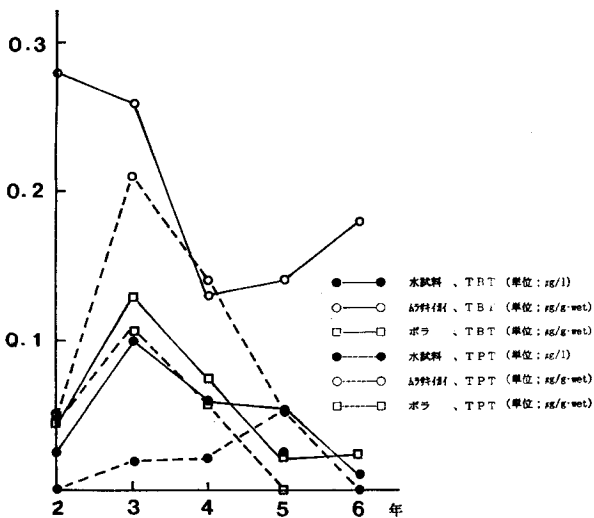


図4 諸磯湾における水、魚介類中のTBT、TPT濃度の経年変化

TPTはnd~0.15 $\mu\text{g/g}$ (幾何平均0.0015 $\mu\text{g/g}$ )であったが、これと比較すると平成4年度の真鶴港のTBT濃度は、高濃度レベルにあると言える。

ムラサキイガイでは経年変化の傾向はやや不明瞭であるが、全体的にみるとTBT、TPTとも減少傾向を示しており、特にTPTでは平成6年度においては定量限界以下となった。TBT濃度も平成2年度と比較すると6年度はほとんどの地点で半減した結果となった。しかしながら、3.1の調査結果と比べると4水域とも依然高濃度を示しており、これはこれらの調査地点が閉鎖性水域であるため水の入れ替えが少ないこと、底質からの溶出が未だ続いていることによるものと思われる。

一方、ボラでは経年変化は不明瞭であるが、いずれの地点でもTBT、TPTとも平成3年度が最も高濃度で検出され、それ以降は減少傾向を示している。また、TPTは全地点とも6年度は定量限界以下となった。今回のボラの調査結果は、厚生省の勧告による1日許容摂取量ADI値(TBT1.6、TPT0.5 $\mu\text{g/kg/日}$ )と国民栄養調査による魚介類摂取量(最大値109.9 $\text{g/日}$ )から算出した体重60 $\text{kg}$ の人の許容濃度TBT0.73、TPT0.24 $\mu\text{g/g}$ と比較していずれも下回っていた。

### 3.3 環境科学センター調査

この調査は、3.2以外の港湾での有機スズ化合物の汚染状況を把握するため行ったもので、その調査結果を表3に示した。なお、逗子湾の調査地点は田越川河口部とした。この中で3.1の調査では久里浜港はムラサキイガイ

イのみを調査対象としたため、本調査では水及び底質を対象に加えた。

本調査結果を3.2と比較すると、水試料では概ね同一濃度レベルかそれ以下であり、全地点とも環境庁が示した水質評価の日安値を下回っていた。しかし、底質では早川、大磯、長井及び浦賀港ではTBTまたはTPTが、3.2で高濃度であった真鶴港などと同一またはそれ以上の濃度レベルを示した。特に浦賀港では、TPTが12 $\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$ と非常に高濃度を示した。またムラサキイガイでも3.2と比較して高い濃度を示す例が多く見られた。

表3 環境科学センター調査結果

	水質 ( $\mu\text{g/l}$ )	底質 ( $\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$ )	ムラサキイガイ ( $\mu\text{g/g}\cdot\text{wet}$ )
<b>早川港</b>			
TBT 2年度	0.048	18	0.60
3年度	0.076	8.9	0.75
TPT 2年度	<0.015	0.080	0.12
3年度	0.015	0.015	0.11
<b>大磯港</b>			
TBT 2年度	0.013	6.4	0.17
3年度	0.071	7.6	1.0
TPT 2年度	<0.015	0.071	0.057
3年度	<0.015	0.16	0.11
<b>逗子湾</b>			
TBT 2年度	0.030	0.015	0.17
3年度	0.055	0.012	0.30
TPT 2年度	<0.015	<0.0075	0.12
3年度	<0.015	<0.0075	0.20
<b>久里浜港</b>			
TBT 2年度	0.012	0.025	0.076(平均)*
3年度	0.0079	0.10	0.066(平均)*
TPT 2年度	<0.015	0.012	0.097(平均)*
3年度	<0.015	0.029	0.059(平均)*
<b>長井漁港</b>			
TBT 3年度	<0.005	21	0.72
TPT 3年度	<0.015	—	0.14
<b>三崎港</b>			
TBT 3年度	<0.005	—	0.78
TPT 3年度	<0.015	—	0.25
<b>浦賀港</b>			
TBT 3年度	<0.005	3.4	0.97
TPT 3年度	<0.015	12	0.52

\*: 生物モニタリング調査結果 定量限界は表2と同じ。

3.1~3.3の結果から、全調査地点11水域のいずれの地点からもTBT及びTPTが検出された。このことは有機スズ化合物が船底塗料や漁網防汚剤などの目的で広く使用されて環境中に放出されてきた実態を示しているものと考えられる。しかし、3.1,3.2の結果及び環境庁の

調査結果<sup>3)</sup>から、TBT及びTPT濃度はいずれも減少傾向にあることが明瞭にうかがえるため、汚染状況は今後改善していくことが期待される。

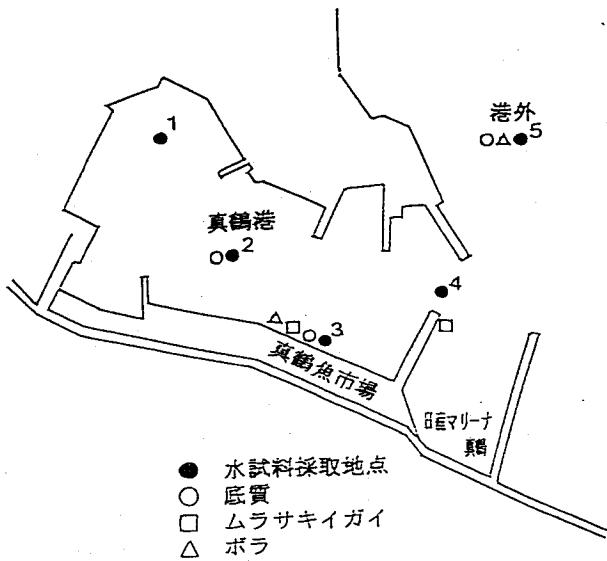


図5 真鶴港内精密調査地点

3.4 真鶴港精密調査

3.2で述べたように平成2年～4年度真鶴港においてTBTが、環境庁が示した水質評価の目安値を超え、またムラサキガイでも高濃度であった。そこで、平成4年度に同港内外での汚染の広がり把握するため、5地点(図5)で精密調査を実施した。その結果を表4に示した。本調査における調査地点3は、3.2の真鶴港の調査地点に対応している。水質のTBT濃度は1～4の港

表4 真鶴港精密調査結果

調査地点No	水質 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	底質 ( $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ )	ムラサキガイ ( $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{wet}$ )	ボラ ( $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{wet}$ )	
1	TBT	0.27	8.8	—	—
	TPT	<0.015	0.12	—	—
2	TBT	0.15	1.9	—	—
	TPT	<0.015	0.12	—	—
3	TBT	0.26	2.2	0.47	0.065
	TPT	<0.015	0.11	0.21	0.052
4	TBT	0.12	—	0.23	—
	TPT	<0.015	—	0.10	—
5	TBT	0.013	0.045	—	0.0096
	TPT	<0.015	<0.0075	—	<0.0075

定量限界は表2と同じ。

内地点で $0.12\sim 0.27\mu\text{g}/\text{l}$ と環境庁が示した水質評価の目安値 $0.1\mu\text{g}/\text{l}$ をいずれも上回っていた。一方、TPTはいずれも不検出であった。底質では、採取できた港内3地点ともTBTが $1\mu\text{g}/\text{g}$ を超える濃度となり、港入口より内部では比較的広い範囲で高濃度区域が存在しているものと推定された。しかし、港外ではTBT、TPTとも低濃度で、有機スズ汚染は港内に留まっているものと考えられた。

ボラについて港内外で比較すると、港外では港内と比べTBT濃度は約7の1程度となっており、このことはボラへのTBTの蓄積は港内に限定されているものと思われる。

3.5 生物モニタリング試料による有機スズ化合物経年変化

生物モニタリングによる有機スズ化合物汚染実態調査はTBTは昭和60年度から、TPTは平成元年度から全国的に実施されてきた。3.1では、平成2年から6年度までの5カ年間について述べた。この間有機スズ化合物の分析方法は、元年度までは水素化後ECD/GC法<sup>7)</sup>、

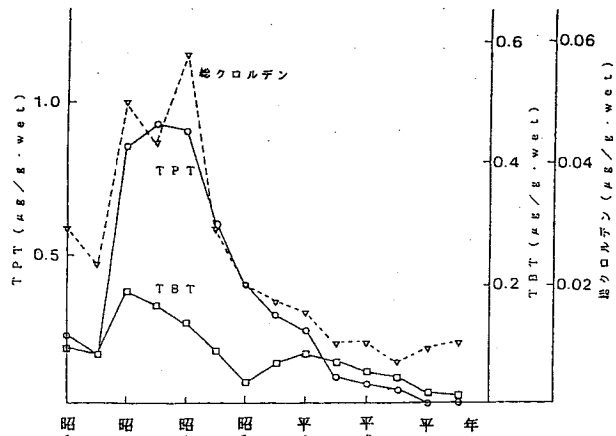


図6 TBT、TPT、総クロルデン濃度の経年変化

2年度からはアルキル化後FPD/GC法と変わっており、測定感度が異なることなどから一律に分析値を比較することは難しい。そこで、生物モニタリング調査のため採取し凍結保存しておいた、昭和56年～平成元年度の9年間の試料(主として検体3を使用)も2.3の方法で分析し、14年間のTBT及びTPT濃度の経年変化を調べることにした。その結果を図6に示した。また併せて調査開始後使用が制限(昭和61年9月第1種特定化学物質に指定)されたクロルデン(総クロルデン:昭和56年～平成6年度生物モニタリング調査結果)の経年変化も示した。TBT濃度は昭和58年に最高値を示し、その

後昭和62年まで減少傾向を示したが、平成元年度にやや増加してその後は再び徐々に減少傾向となった。T P Tは昭和59年に最高値を示し、61年からは急激に減少し、平成5年度から定量限界値以下となった。一方、総クロロルデンは昭和60年をピークにその後は急激に減少し、最近5カ年は横ばい状態となっている。クロロルデンは昭和61年に第1種特定化学物質に指定され、その使用が制限されたことが経年変化にそのまま反映された結果となっている。これに対し、T B T Oは昭和60年全漁連は使用量半減を申し合わせていることを公表し、61年には水産庁が有機スズ系漁網防汚剤の使用自粛通達(47年4月)の確認通達を出し、前述のとおり62年には全漁連、全国かん水養魚協会が有機スズ系漁網防汚剤の全面的な使用禁止を決定した。また、運輸省や通産省は63年日本塗料工業会、日本造船工業会等に対しT B T化合物の環境への放出抑制を要請するなど使用現場への取り組みがなされてきた。T B T Oは第1種特定化学物質に、トリフェニルスズ化合物7物質も同時に第2種特定化学物質に指定され、使用が制限されることとなった。神奈川県における有機スズ化合物を含む塗料等の使用量は不明であるが、日本におけるT B T化合物の製造・輸入量は昭和60年以降毎年増加し、平成元年にピークに達し、平成2年度以降減少に転じた<sup>8)</sup>。一方、T P Tを含む塗料は昭和58年以降毎年減少しており、平成元年には業界が自主的に製造・販売を停止し事実上使用が中止された。

このような背景の中で、T B T及びT P Tは昭和58～59年に最高濃度を示し、使用自粛などにもなって徐々に減少する傾向となったものと思われる。

総クロロルデン濃度とT B T、T P T濃度は相関が高い(それぞれ相関係数0.839, 0.923)ことが報告<sup>9)</sup>されているが、これはこれら3物質が似たような使用、使用自粛、特定化学物質指定による制限という経過をたどってきたことによるものと推察される。

#### 4. まとめ

神奈川県内の沿岸海域における有機スズ化合物(T B T及びT P T)による環境汚染について11水域(港湾)で水、底質及び魚介類(ムラサキイガイ、ボラ)試料を用いて調査した。その結果、次のことがわかった。

- 1) 横須賀市久里浜で採取したムラサキイガイを用いた生物モニタリング調査(平成2～6年)ではT B T、T P T濃度は経年的に減少しており、特にT P Tは定量限界値以下まで低下した。
- 2) 真鶴港、江の島港、諸磯湾及び小網代湾で水、底質及び魚介類の調査を平成2年～6年に行った。その結果、水質は真鶴及び江の島港で2～4年までは環境庁

が設定した水質評価のための目安値(0.1 $\mu$ g/l)をT B Tが超えていたが、5年からは下回り、T B T及びT P Tとも全体的に減少傾向が認められた。また、ムラサキイガイ及びボラでもT B T、T P Tともに減少傾向にあることが判明した。しかしながら、ムラサキイガイ中のT B T濃度は1)の生物モニタリング調査結果と比較して高濃度を示していた。底質では、真鶴港でT B T濃度が高い区域が港内に広がっていることがわかった。

- 3) 平成2～3年に実施した1)及び2)以外の5水域の調査では、水質評価の目安値を上回る水域はなかったものの、早川、大磯、長井及び浦賀港でT B TまたはT P Tが底質やムラサキイガイで高濃度で検出された。
- 4) 調査した11水域のいずれの地点からもT B T及びT P Tが検出され、このことは有機スズ化合物が広く使用されて環境中に放出されてきたことを反映しているものと考えられる。しかし、1)～2)の結果から、T B T及びT P T濃度は減少傾向にあることがうかがえ、今後は汚染状況が改善されていくものと期待される。
- 5) 久里浜で採取したムラサキイガイ中の14年間の有機スズ化合物の経年変化を調べたところ、T B T濃度は昭和58年、T P T濃度は59年に最高値を示し、その後は徐々に減少してきていることが判明した。この傾向は総クロロルデン濃度の経年変化と類似しており、その原因として特定化学物質への指定による使用制限が大きな要因となっているものと考えられた。

#### 参 考 文 献

- 1) B.S.Smith, J: Appl. Toxicol., **1**, 22 (1981)
- 2) Bryan, G. W., P. E. Gibbs et al, J: mar. biol. Ass. U.K., **66**, 611-640 (1986)
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課：化学物質と環境, 211-227, 平成6年12月
- 4) 環境庁環境保健部保健調査室：昭和63年度化学物質分析法開発調査報告書, 80-100
- 5) 環境庁環境保健部環境安全課：化学物質対策の最近の動向について、平成6年度化学物質環境汚染実態調査ブロック別打合せ会議資料, 平成6年9月1日
- 6) 飯田勝彦：神奈川県公害センター研究報告, **9**, 46-52, (1987)
- 7) 竹内正博, 水石和子, 山野辺秀夫, 渡辺四男也：分析化学, **36**, 38-142 (1987)
- 8) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質と環境, 180, 平成2年12月など
- 9) 飯田勝彦, 小倉光夫：神奈川県環境科学センター研究報告, **16**, 45-48 (1993)