

# VIII 調 査 報 告

## 港湾地域における有機スズ化合物のモニタリング調査

鈴木雄二

### (要旨)

平成4年から6年度にかけて、秋田県内の港湾域との地先海域において、水質や底質のTBT化合物、TPT化合物による汚染状況について調査を行った。調査の結果、TPT化合物は各調査地点の水質から検出されなかった。TBT化合物は、平成4年度に港湾域やその地先海域の水質から $<0.003\sim 0.031\mu\text{g}$ の範囲で検出されたが濃度レベルは年々低下し、水質は改善されてきている。主要港湾の水質や底質からMBT、DBT化合物が検出されTBT化合物の分解もみられるが、底質には、まだ高い濃度でTBT化合物が残留している。

### 1 はじめに

トリブチルスズ化合物(TBT化合物)やトリフェルスズ化合物(TPT化合物)は、防汚、殺菌等の作用を有することから、船底塗料、漁網防汚剤等に使用されてきた。しかし、TBT化合物、TPT化合物は、難分解性であることから、これら化合物による海洋汚染が全国的に問題となり、船底塗料や漁網防汚剤への使用禁止等の措置がとられている。

TBT化合物、TPT化合物は、平成2年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の特定物質に指定されて、平成3年に水質評価の目安値が設定されている。秋田県では、

平成4年度から、これら化合物による公共用水域(海域)の汚染状況を把握するため、県内の主要港湾とその地先海域の水質について調査を行ってきた。

本報告では、平成4年から6年度にかけて実施した水質のTBT化合物、TPT化合物のモニタリング調査結果と平成6年度に実施した秋田港における水質や底質のTBT化合物とその関連物質の調査結果について報告する。

### 2 調査方法

#### 2.1 試料の採取

調査地点の位置とその概略図は図1のとおりである。水質モニタリング調査の調査地点は、平成4年度に主要港湾である秋田港、船川港、能代港及びレジャー船舶停泊地である本荘港と秋田港、八森漁港、象潟漁港の地先海域の7地点とし、平成5年度と6年度は、秋田港、船川港及びその地先海域の4地点に限定した。

調査は、各年度とも、天候の安定している9月から10月にかけて行い、調査地点の表層水を採取して水質試料とした。

また、底質試料は、エックマンバージ採泥器を用い、平成6年度に秋田港で採取した。

#### 2.2 分析方法

水質モニタリングの調査では、TBT化合物及びTPT化合物の分析には、平成3年11月17

No.	調査地点名	調査位置	
1	八森沖 2 km	北緯40°22'00"	東経139°59'40"
2	能代港内	北緯40°12'38"	東経139°59'45"
3	船川港内	北緯39°52'20"	東経139°51'50"
4	船川沖 2 km	北緯39°51'11"	東経139°52'10"
5	秋田港	北緯39°45'24"	東経140°03'03"
6	秋田港西 2 km	北緯39°45'15"	東経140°01'38"
7	本荘港内	北緯39°23'17"	東経140°00'55"
8	象潟大間沖 2 km	北緯39°12'05"	東経139°52'23"

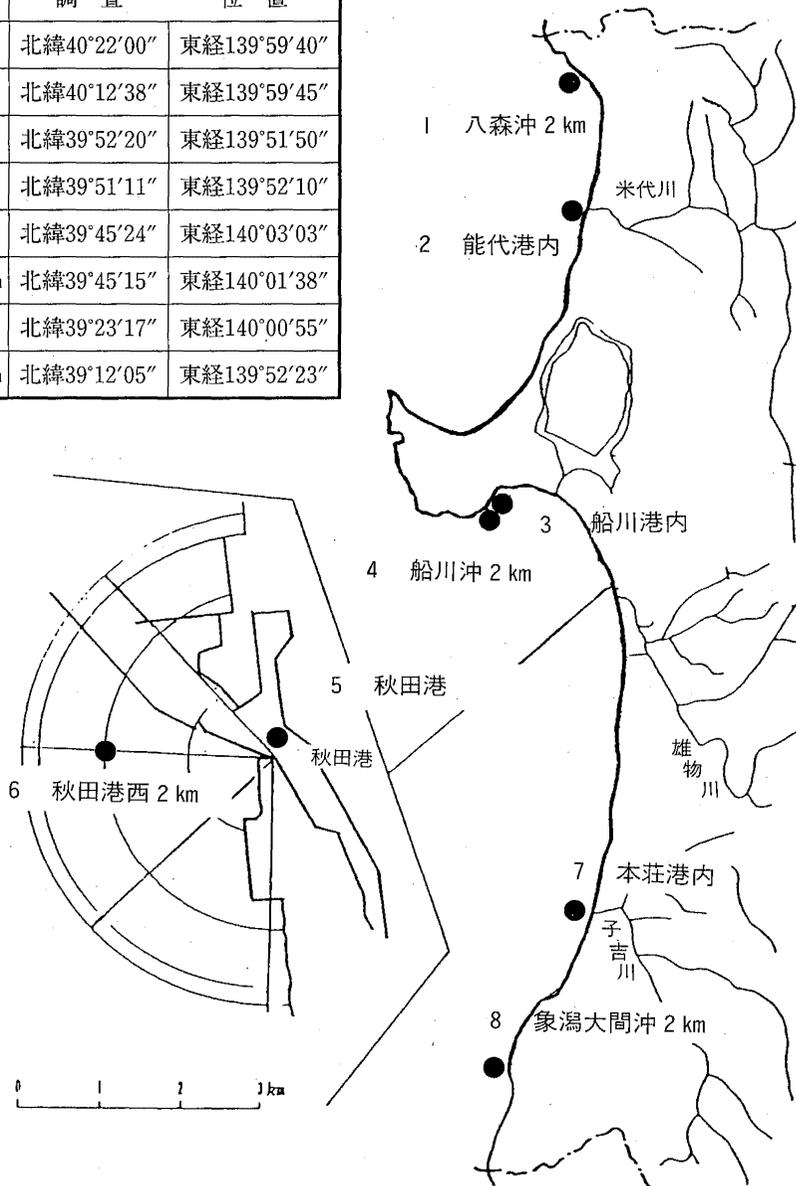


図1 調査地点の概要

日付け環境庁水質保全局長通知<sup>1)</sup>に基づき行った。

すなわち、試料1 lに内部標準物質を添加後塩酸性にして、ヘキサンにより抽出を行

い、脱水後濃縮してn-プロピルマグネシウムブロミドによりプロピル化の後、セップパックフロリジルカートリジで精製してGC/FPDにより測定し、測定結果を塩化物濃度で

示した。

平成6年度の秋田港におけるTBT化合物とその関連物質の調査では、水質及び底質のモノブチルスズ化合物 (MBT化合物)、ジブチルスズ化合物 (DBT化合物)、TBT化合物の分析は、環境庁の平成元年度化学物質環境調査分析法開発法調査報告書<sup>2)</sup>に準じて行った。

すなわち、水質試料については、試料1 lに塩化ナトリウムを加え、1 N塩酸酸性下、0.1%トロポロン含有ベンゼンで抽出した。抽出液を濃縮後、n-プロピルマグネシウムブロミドによりプロピル化を行い、セップパックフロリジルカートリッジで精製してGC/FPDにより測定した。測定結果は塩化物濃度

表1 装置及び測定条件

装置	Hewlett Packard 社製 HP5890A
カラム	DB-1(30m×0.32mmID, 0.25µm)
カラム温度	80°C (1分) - 8°C/分 - 290°C (10分)
注入法	スプリットレス方式
注入口温度	290°C
検出器	FPD(スズ用フィルター付き)
検出器温度	300°C

表2 水質のTBT・TPT化合物の添加回収試験結果

	T B T 化合物		T P T 化合物	
	8	40	24	120
添加量 ng	8	40	24	120
回収率 %	98	97	110	111
変動係数 %	2.8	3.8	2.8	3.4

n : 4

表3 ブチルスズ化合物の添加回収試験結果

物質名	M B T 化合物		D B T 化合物		T B T 化合物	
	水質	底質	水質	底質	水質	底質
対象	水質	底質	水質	底質	水質	底質
添加量 µg	0.2	2	0.2	2	0.2	2
回収率 %	85	68	78	96	79	85

で示した。

底質試料は、試料10 gを1 N塩酸メタノール/0.1%トロポロン含有ベンゼン (1/1) で抽出し、有機層に30%塩化ナトリウム水溶液を加えて、0.1%トロポロンベンゼンに転溶する。ベンゼン抽出液を硫酸水素テトラブチルアンモニウム、亜硫酸ナトリウムにより脱硫黄処理し、水質試料と同様にプロピル化、フロリジルクリーンアップの操作を行いGC/FPDで測定した。測定結果は塩化物濃度で示した。

測定装置及び条件は表1のとおりである。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 添加回収試験

水質試料のTBT・TPT化合物の添加回収試験結果を表2に示した。蒸留水1000mlにエタノール溶液にした塩化トリブチルスズ、塩化トリフェニルスズを添加して、添加回収試験を行ったところ、TBT化合物の回収率は、97~98%、TPT化合物の回収率は110~111%で変動も少なく良好な結果がえられた。

平成6年度の秋田港の調査では、TBT化合

物とその関連物質であるMBT化合物、DBT化合物も調査対象としたため、環境庁通知による方法では溶媒に対する溶解度が異なることから、これら化合物を同時分析することができず、操作も煩雑となる。また、底質試料も調査対象にすることから、環境庁の平成元年度化学物質環境調査分析法開発法調査報告書に準じた分析方法を採用した。添加回収試験は、蒸留水1000ml及び底質10gにエタノール溶液にした三塩化ブチルスズ、二塩化ジブチルスズ及び塩化トリブチルスズを添加して行った。水質と底質の添加回収試験結果は表3のとおりである。水質試料で78~85%と各物質ともほぼ良好な結果が得られた。底質試料では、MBT化合物が68%と回収率が低かったが、DBT化合物、TBT化合物は85~96%

と良好な回収率が得られた。

### 3.2 調査結果

平成4年から6年度までのTBT化合物、TPT化合物の調査結果は表4のとおりである。TPT化合物は、平成4年から6年度の調査では各調査地点で検出されなかった。

TBT化合物は、平成4年の調査で、能代港では検出されなかったが、秋田港で0.031mg/l、船川港で0.015mg/l、本荘港で0.004mg/lと調査した他の港湾で検出されており、船舶の航行量が多い秋田港や船川港で濃度が高い傾向を示した。また、八森港や象潟港の地先海域では検出されなかったが、港内で濃度が高かった秋田港の地先海域では0.008mg/l 検出された。平成5年度には、秋田港で0.011mg/l とまだ検出されているが、船川港や秋田港と

表4 水質中のTBT化合物、TPT化合物濃度

単位：μg/l

No.	調査地点名	調査年月日	TBT化合物	TPT化合物
1	八森沖2km	H04. 09. 01	<0.003	<0.008
2	能代港内	H04. 09. 01	<0.003	<0.008
3	船川港内	H04. 10. 02	0.015	<0.008
		H05. 10. 28	<0.003	<0.005
		H06. 10. 18	0.003	<0.005
4	船川沖2km	H05. 10. 28	<0.003	<0.005
		H06. 10. 18	<0.003	<0.005
5	秋田港内	H04. 10. 02	0.031	<0.008
		H05. 10. 28	0.011	<0.005
		H06. 10. 18	<0.003	<0.005
6	秋田港西2km	H04. 10. 02	0.008	<0.008
		H05. 10. 28	<0.003	<0.005
		H06. 10. 18	<0.003	<0.005
7	本荘港内	H04. 09. 08	0.004	<0.008
8	象潟大間沖2km	H04. 09. 04	<0.003	<0.008

表 5 秋田港のブチルスズ化合物濃度

単位：水質 $\mu\text{g}/\text{l}$  単位：底質 $\mu\text{g}/\text{g}$

No.	調査地点名	調査対象	調査年月日	MBT化合物	DBT化合物	TBT化合物
5	秋田港	水質	H06. 10. 18	0.005	0.014	<0.003
		底質	H06. 10. 18	0.014	0.020	0.051

船川港の地先海域からは検出されず、TBT化合物の濃度は、平成4年に比較し低下した。平成6年には、これまで濃度が高かった秋田港でTBT化合物が検出されなくなったが、船川港では $0.003\text{mg}/\text{l}$ と微量ながら検出されている。

TBT化合物に係る水質評価基準は、発生源から100m以内の水域で $0.1\mu\text{g}/\text{l}$ 、その以外の水域では $0.010\mu\text{g}/\text{l}$ としている。調査した各港湾やその地先海域では、この水質評価基準を満足している。しかし、平成4年、5年度の秋田港における水質のTBT濃度は、環境庁環境安全課で実施した全国調査<sup>3)</sup>の主要港湾の水質と比べると比較的高い濃度レベルにあると考えられる。

これまで水質からTBT化合物が検出されていた秋田港における平成6年度の水質及び底質のTBT化合物とその関連物質の濃度を表5に示した。TBT化合物は、水質試料からは検出されなかったが、底質試料から $0.051\mu\text{g}/\text{g}$ と検出され、これまで船舶等から海水中に溶出したTBT化合物が、底質にまだ残留している。

秋田港の底質の濃度レベルは、平成4年、5年の全国調査<sup>3)</sup>と比較すると大阪港や横浜港より濃度は低い、小名浜港や名古屋港とほぼ同じ濃度レベルにある。

一般にTBT化合物は、海水中や底質中で光や微生物等により分解を受け、脱アルキル化が起り、無機化するとされている。秋田

港の水質や底質でもDBT化合物、MBT化合物が検出され、TBT化合物の分解がみられる。水質と底質の各ブチルスズ化合物の存在比は、水質では $\text{DBT} > \text{MBT} > \text{TBT}$ の順に濃度が高く、底質では $\text{TBT} > \text{DBT} > \text{MBT}$ の順に高くなっている。張野等<sup>4,5)</sup>や巴岡等<sup>6)</sup>の報告したブチルスズ化合物の存在比と比較すると、秋田港はDBT化合物の割合が多い傾向にある。DBT化合物は、TBT化合物の分解由来のほか、ポリ塩化ビニール安定剤として広範囲に使用されており、この影響も考えられる。今後、有機スズ化合物のモニタリング調査の実施にあたっては、底質に残留しているTBT化合物のほかDBT化合物やMBT化合物についても留意する必要がある。

#### 4 まとめ

主要港湾とその地先海域の水質試料からはこれまでTPT化合物は検出されなかった。

TBT化合物は、平成4年度に港湾域やその地先海域の水質から $<0.003\sim 0.031\mu\text{g}$ の範囲で検出されたが、水質評価基準を超える地点はなかった。濃度は、船舶行量の多い秋田港や船川港で高い傾向を示したが、濃度レベルは年々低下し、水質は改善されてきている。主要港湾の水質や底質からMBT、DBT化合物が検出されTBT化合物の分解もみられるが、底質にはTBT化合物がまだ高い濃度で残留している。このため、今後も底質試料を中心にブチルスズ化合物のモニタリングを行う

必要がある。

## 5 参考文献

- 1) 環境庁水質保全局長通知：環水管第155号  
環水規322号平成3年11月18日
- 2) 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)
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課：化学物質と環境，(1994)
- 4) 張野宏也ほか：第24回水質汚濁学会講演要旨集，195—196，(1990)
- 5) 張野宏也ほか：大阪市立環境科学研究所報告第53集，20—25，(1990)
- 6) 巴岡和昭ほか：高知県公害防止センター所報8，53—56，(1991)