洞海湾底質中の有機スズ化合物の分布と挙動

久保田 昌 子* 篠 原 亮 太** 城 戸 浩 三*

Distribution of Organotins in Sediment Samples from Dokai Bay

Masako KUBOTA*, Ryota SHINOHARA** and Kozo KIDO*

* Kitakyushu Municipal Institute of Environmental Health Science, 1-2-1 Shin-ike, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804 Japan

** Environmental Conservation Department, Environmental Bureau, Kitakyushu City Office, 1-1, Jonai, Kokura kita-ku, Kitakyushu-shi 803 Japan

Abstract

The concentrations of tributyltin (Bu_3Sn^+), triphenyltin (Ph_3Sn^+) and their degraded products including dibutyltin ($\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$), butyltin (BuSn^{3+}), diphenyltin ($\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$) and phenyltin (PhSn^{3+}) in the inside and in the outside of Dokai Bay were measured to investigate their distributions and behavior by GC-FPD.

No organotins were detected in the sediment samples taken from the outside of Dokai Bay. The highest concentrations of Bu_3Sn^+ and Ph_3Sn^+ were 0.42 and $0.29\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dry}$ in the inside of Dokai Bay, respectively. Relatively high concentrations of Bu_3Sn^+ and Ph_3Sn^+ were found in the areas of heavy shipping traffic, shipyards and docks, where they are used as antifouling agents in paints for boats and ships. Coefficients of sediment-water partition of organotins were also calculated as the ratio of the concentration of organotins in the sediment to those in the water column just above it. Coefficients of the range of partition of BuSn^{3+} , $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$, Bu_3Sn^+ , PhSn^{3+} , $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ and Ph_3Sn^+ were in the range of 10^2 to 10^3 . By using the dendrograms based on concentration ratio of butyltin homologues, we attempted to estimate the persistent periods of butyltins in water environments.

Key words : sediment, organotin, environmental survey

1. 緒 言

有機スズ化合物は、従来から合成樹脂安定剤等に広く用いられてきたが、中でもトリブチルスズ化合物(以下 TBTs と略記する)やトリフェニルスズ化合物(以下 TPTs と略記する)は、昆虫、細菌、藻類などの生物に毒性が強く、木材防腐剤、船底防汚剤、養殖用漁網防汚剤、あるいは農薬として広範囲に使用されている。このように有機スズ化合物は、開放系で使用、消費されていることから、環境中における残留、蓄積、

分解などの動態が注目されている。

TBTs および TPTs の毒性を考慮し、米国では、1988年有機スズ防汚塗料規制法により、船底塗料からの有機スズ化合物の溶出速度(有機スズ $4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 以下であれば使用可)、塗布される船の大きさ等を規制している。また英国では、1987年食品環境保護法により、有機スズ化合物を含む船底塗料の販売前の承認・登録を義務づけている。わが国では、TBTs のうち TBTO (ビス(トリブチルスズ)オキシド)は1990年1月「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法

* 北九州市環境衛生研究所 〒804 北九州市戸畑区新池1丁目2-1

** 北九州市環境局環境保全部 〒803 北九州市小倉北区城内1番1号

律」に基づく第1種特定化学物質に、TBTOを除くTBTs(13物質)は1990年9月第2種特定化学物質に指定されている。TPTs(7種)は、1990年1月に第2種特定化学物質に指定されている。これら指定された化学物質については、製造・輸入・使用の禁止または製造・輸入量について事前の届出を義務づけている。1988年、わが国におけるTBTsの製造量3,732トン、輸入量502トン、TPTsの製造量680トンのうち、船底塗料原料および漁網防汚原料として使用されたTBTs量は2,581トン、同様にTPTs使用量は282トンであった¹⁾。

北九州重化学工業地帯の中心に位置する洞海湾は、工業生産活動の進展に伴い多数の貨物船が往来し、1951年には特定重要港に指定されている。ちなみに、洞海地区における1989年度の入港船舶は22,869隻、取扱貨物量は約3,400万トンであった²⁾。このように船舶活動の著しい洞海湾は、防汚剤に由来する有機スズ化合物によって影響を受けていると予想される。本調査は、船底塗料、漁網防汚剤あるいは農薬として利用され、生態系への影響が強く懸念されている有機スズ化合物のうち、TBTsおよびTPTsの洞海湾底質中の濃度レベルを把握するものである。また、TBTsおよびTPTsは水環境中でそれぞれブチル基³⁾またはフェニル基⁴⁾を脱離し、ジブチル、ジフェニルあるいはモノブチル、モノフェニルスズに移行していくことが明らかにされている。そこで、これらの化合物について

分析し、トリブチル、トリフェニルスズとの濃度比を求めることによって環境での残留・挙動および放出源の推定を試みた。

2. 調査地域の概況

関門海峡の西口に位置する洞海湾は、長期にわたる埋立の結果、細長い形態となり、湾幅は湾口部約1.2km、湾奥部0.3km、奥行き約13km、沿岸部の総延長約54km、水域面積約10km²の細長い半閉鎖的な湾である。航路部水深は約9mで、湾奥部に大潮干潮時に干出する浅い水域もある。湾岸は、コンクリート護岸の人工海岸がほとんどであるが、一部自然海岸が残っている。潮流については、1969年に湾内4地点で実施された潮流調査の結果によって、湾奥から湾口に向かう恒流が明らかにされている⁵⁾。湾内には多数の中小河川が流入しているが、一級河川2本、二級河川2本が主な河川で、これら4河川からの流入量は20~30万m³・d⁻¹と推定されている。湾の周辺には多数の工場・事業場が立地し、北九州工業地帯を形成している。また近年、一部の湾岸には商業地域や住宅地域が形成されている。

3. 調査方法

3.1 調査地点および試料の採取

今回の試料採取地点をFig. 1に示した。底質試料

Fig. 1 Sampling sites around Dokai Bay

Table 1 Operating conditions for GC-FPD

Instrument model	HEWLETT PACKARD HP5890 SERIES II
Column	J & W SCIENTIFIC DB1 (0.53mm ϕ ×15m)
Column temperature	60°C-8°C/min-260°C
Liquid phase	100% methyl polysiloxane, 1.5 μ m
Method of injection	Splitless
Detector	FPD (filter: 610nm) H ₂ : m/·min ⁻¹ ; ari: 100m/·min ⁻¹
Carrier gas	He: 10m/·min ⁻¹
Make-up gas	N ₂ : 10m/·min ⁻¹

は、1990年5月、洞海湾内21地点 (St.1~21)、湾外5地点 (St.22~26) および湾中央部3点 (St.A~C) の計29地点について、エクマンバージ型採泥器 (15×15=225cm²) およびスミスマッキングタイヤー型採泥器 (22×22=484cm²) を用い、同地点で2~3回底質表層を採取し、アセトン洗浄したガラス瓶に入れてよく混合した後冷蔵庫に保存した。

3.2 実験方法

3.2.1 分析法

TBTs, TPTs およびそれらの分解生成物の分析は、張野ら⁶⁾の方法に準じて試料を調製し、内標準を添加

して GC-FPD で行った。底質試料は、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、脱イオウ処理、誘導体化、フロリジカラムによる精製を経て、GC-FPD 用試料溶液とした。

GC-FPD の測定条件を Table 1 に示す。

3.2.2 有機スズ標準物質

モノブチルスズトリクロライド、モノフェニルスズトリクロライドおよびジフェニルスズジクロライドは Aldrich 社製、ジブチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライドおよびトリフェニルスズクロライドは東京化成工業社製のものをを用い、それぞれ酢酸エチル/エタノール (1/1) に溶解し、有機スズイオンとして 2,000mg/l⁻¹ の標準原液を調製した。内標準として用いたヘキシルトリブチルスズクロライドは、トリブチルスズクロライドをヘキシルマグネシウムブロマイド (Aldrich 社製) でアルキル化して単離せず溶液のまま使用した。

4. 結果および考察

4.1 底質試料中の有機スズ化合物の分布

底質試料中の有機スズ濃度を Table 2 に示す。今回の分析結果は、すべて有機スズイオン濃度として表わした。また引用したデータについても、すべて有機ス

Table 2 Concentration of Bu₃Sn⁺ and Ph₃Sn⁺ in sediment samples from Dokai Bay

Sampling sites	Bu ₃ Sn ⁺ (mg·kg ⁻¹ dry)	Ph ₃ Sn ⁺ (mg·kg ⁻¹ dry)	Sampling sites	Bu ₃ Sn ⁺ (mg·kg ⁻¹ dry)	Ph ₃ Sn ⁺ (mg·kg ⁻¹ dry)
1	0.052	0.0017	17	0.19	0.074
2	0.14	0.033	18	0.24	0.12
3	0.23	0.017	19	0.19	0.031
4	0.13	0.026	20	0.084	0.014
5	0.21	0.062	21	0.026	0.078
6	0.061	0.082	22	nd	nd
7	0.031	0.025	23	nd	nd
8	0.14	0.058	24	nd	nd
9	0.35	0.29	25	nd	nd
10	0.42	0.19	26	nd	nd
11	0.18	0.11	27	15	1.2
12	0.14	0.054	28	27	2.2
13	0.068	nd	29	11	0.93
14	nd	0.030	30	56	4.6
15	0.20	nd	31	0.21	0.052
16	0.15	0.15			

nd=not detected.

Detection limit: Bu₃Sn⁺, 0.0008mg·kg⁻¹dry; Ph₃Sn⁺, 0.001mg·kg⁻¹dry

Recovery: Bu₃Sn⁺, 56.5%; Ph₃Sn⁺, 66.8%

Relative standard deviation: Bu₃Sn⁺, 9.2%; Ph₃Sn⁺, 16.8%

ズイオン濃度に換算して比較検討した。

洞海湾内 (St. 1~21) では、トリブチルスズイオン (以下 Bu_3Sn^+ と略記する) は21地点中20地点で、トリフェニルスズイオン (以下 Ph_3Sn^+ と略記する) は19地点で検出され、それらの最高濃度は Bu_3Sn^+ $0.42\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ (St.10), Ph_3Sn^+ $0.29\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ (St.9) であった。これに反し、湾外 (St.22~26) では、これらの2化合物およびそれらの分解生成物はすべて検出されなかった。このことから、洞海湾内は湾外と比較して、有機スズ化合物の蓄積濃度が高いことが分かる。ちなみに、1989年関門海峡底質を調査したところ、 Bu_3Sn^+ $0.029\sim 0.037\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$, Ph_3Sn^+ $0.015\sim 0.033\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ であった。このように、関門海峡の底質から低濃度ではあるが Bu_3Sn^+ , Ph_3Sn^+ が認められたことは、湾外であっても船舶の往来が激しい場所では有機スズの蓄積があることを示している。

洞海湾内で、 Bu_3Sn^+ が比較的高濃度 (平均濃度 $0.16\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ 以上の濃度) で検出された地点は、St. 3, 5, 9, 10, 15, 18であり、 Ph_3Sn^+ が比較的高濃度 (平均濃度 $0.076\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ 以上の濃度) で検出された地点は、St. 9, 10, 11, 16, 18, 21であった。これらの地点の多くは、船の係留地等船舶活動の盛んな場所に位置していることから、船底防汚剤として使用されている TBTs や TPTs が底質に移行し、蓄積したことが考えられる。Maguire⁷⁾ や Renaud⁸⁾ は、 Bu_3Sn^+ が港や造船所の近在する地点で高濃度に検出されたと報告しており、この調査結果と一致している。今回の調査における Bu_3Sn^+ の検出最高濃度は St.10 の $0.42\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ であるが、これは Maguire⁷⁾ が、カナダの Toronto 港および Kingston 港で検出した $0.54\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ および $0.41\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ とほぼ同じ濃度レベルであった。

国内では環境庁が、1984年度⁹⁾に TBTs, 1988年度¹⁰⁾に TPTs, 1989年度¹¹⁾にモノフェニルスズ化合物およびジフェニルスズ化合物について環境調査を行っている。その結果、TBTs は底質試料中では138検体中32検体において検出され、その検出範囲は、 $0.0058\sim 0.88\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ であった。この調査で、洞海湾と同じ濃度レベルであった東京湾隅田川河口、広島県呉港底質中における TBTs の最高濃度は、それぞれ $0.34, 0.33\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ であった。TPTs の全国調査では、底質試料129検体から99検体が検出されており、その範囲は $0.00091\sim 1.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ であった。この調査では、三重県鳥羽沖底質中において最高 0.37 、広島県呉港で最高 $0.2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ の TPTs が検出されており、洞海湾で検出された濃度とほぼ同じレベルであった。モノフェニルスズ化合物およびジフェニルスズ化合物の全

国調査では、底質試料中よりモノフェニルスズイオン (以下 PhSn^{3+} と略記する) は55検体中28検体、ジフェニルスズイオン (以下 $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ と略記する) は53検体中31検体において検出された。その検出範囲は、 PhSn^{3+} $0.019\sim 1.1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$, $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ $0.007\sim 0.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ であった。 PhSn^{3+} は神戸港、鳥羽沖、呉港、隅田川河口では $1.1, 0.45, 0.32, 0.14\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$, $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ については、鳥羽沖、神戸港、大阪港、呉港で、 $0.40, 0.14, 0.14, 0.13\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ 検出されており、洞海湾の PhSn^{3+} , $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ とほぼ同じ濃度レベルであった。すなわち洞海湾底質から得られたデータと環境庁のデータを比較すると、有機スズ化合物が比較的高濃度に検出された地域は、港など船舶活動の盛んな地域であるといえる。

一方、洞海湾の若戸大橋以西の海域では1951年以来、漁業権が放棄されている¹²⁾が、1983年から再開されたクルマエビ漁のみが、刺し網を用いて行われているに過ぎない¹³⁾。したがって、有機スズ化合物による洞海湾底質への蓄積は、漁業活動の実態から判断して、漁網防汚剤由来とは考え難く、主に船底塗料に起因するものと考えられる。

4.2 高濃度蓄積地域調査

今回の調査で、St. 9, 10において Bu_3Sn^+ および Ph_3Sn^+ が高濃度に検出されたため、これらの地域について詳細に検討を行った。その調査地点 (St.27~31) を Fig. 1 に、分杯結果 Table 2 に示した。これによると St.30において最高濃度の Bu_3Sn^+ $56\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ および Ph_3Sn^+ $4.6\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ が検出されている。これは、St.30は造船所の作業場内であり、船底塗料として使用された TBTs および TPTs の影響を大きく受けていると推定される。St.27, 28, 29もまた造船所付近であるために、St.30に次いで高濃度の Bu_3Sn^+ および Ph_3Sn^+ が検出されたと推定される。St.31は5地点中では造船所から最も離れており、他に工場等も近在しないため、 Bu_3Sn^+ $0.21\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ および Ph_3Sn^+ $0.052\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$ と最も低い値になったと考えられる。また、St. 9 と St.30は互いに非常に近い距離にあるにもかかわらず、St. 9 の底質中の Bu_3Sn^+ は St.30 の約 $1/160$, Ph_3Sn^+ は約 $1/16$ の低い値を示している。このことから、TBTs および TPTs による底質への高濃度の蓄積は、局所的なものであり、また、それらの底質中での移動・拡散はゆるやかなものと考えられる。

4.3 有機スズ同族体の濃度比を用いた有機スズ化合物の残留・挙動

今回の調査では、 Bu_3Sn^+ , Ph_3Sn^+ の分解生成物であるジブチルスズイオン (以下 $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ と略記する), $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$, モノブチルスズイオン (以下 BuSn^{3+} と略記

する), PhSn^{3+} 濃度についても分析を行った。この結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示した。

Fig. 2 に示した各地点におけるブチルスズ同族体の総濃度が相対的に高濃度 (平均濃度 $0.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dry}$ 以上の濃度) となる地点は, St. 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 51, 16, 17, 18, 19 であり, また, フェニルスズ同族体の場合 (Fig. 3), その総濃度が平均濃度 ($0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dry}$) 以上となる地点は St. 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18 であった。これらの地点は, トリブチルおよびトリフェニルスズの濃度が比較的高濃度で検出された地点 (4.1 参照) とほぼ一致しており, これはトリブチルおよびトリフェニルスズが高い値で検出される地点では, 有機スズ同族体濃度の総和が高い値となる傾向にあることを示している。

次に, 各有機スズ同族体組成を用いて放出源の推定を試みた。解析手法として同族体濃度の総和に対する各同族体の濃度比を特性値としたクラスター分析¹⁴⁾を行い, デンドログラムを作成した。クラクター分析は, 標準ユークリッド距離に基づいて distance index を計算し, 群平均法によって各地点をクラスター化した。Fig. 4 のデンドログラムに示したように, ブチルスズ同族体の場合, 試料採取地点をグループ I (St. 1, ~5, 9~11, 18, 19), II (St. 6~8, 12, 13, 15~17, 20, 21), III (St. 14) に分けることができる。グループ I は $\text{Bu}_3\text{Sn}^{3+}$ が 50% 以上を占める地点であり, グループ II では 20~30% となっている。また, グループ III では St. 14 のみ分類されているが, これは St. 14 において,

Fig. 2 Comparison of the concentration of BuSn^{3+} , $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ and Bu_3Sn^+ in sediment samples from Dokai Bay
■: BuSn^{3+} , ▨: $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$, □: Bu_3Sn^+
No butyltins were detected in St. 22 to St. 26

$\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ だけが検出されているという特異的検出パターンに起因していると考えられる。また, グループ II の中で St. 6 と 13 は, 他の地点と比較して Bu_3Sn^+ は同濃度レベル検出されているが, $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ は約 3% 以

Fig. 3 Comparison of the concentration of PhSn^{3+} , $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ and Ph_3Sn^+ in sediment samples from Dokai Bay
■: PhSn^{3+} , ▨: $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$, □: Ph_3Sn^+
No phenyltins were detected in St. 22 to St. 26

Fig. 4 Clustering of sampling sites expressed by concentration ratio of butyltin homologues

下（その他の地点では20%以上）でやや異なった濃度組成を示している。

Maguire³⁾は、Toronto 港の海水と底質を用い、20°C で Bu_3Sn^+ の分解・挙動を調査した。その結果、底質中の Bu_3Sn^+ は、海水が共存した系では、段階的な脱ブチル化により最終的に無機スズになり、その半減期は約4ヵ月であったと報告しており、 Bu_3Sn^+ は、約1年をかけてその大部分が無機スズに分解してきくと推定される。すなわち、実際環境中における Bu_3Sn^+ の残留量は、 Bu_3Sn^+ の放出量とその分解量との差によって決定されるといえる。このことより、グループ I の地点は、 Bu_3Sn^+ の供給が比較的に新しい時期まで継続して起こってきたと推定され、また、グループ II の地点では、①過去において一過性の放出があった、②継続的放出が停止してからかなりの時間的経過があった、③放出源から離れた位置にあり、分解が優先して起こっていることなどが推定される。特に、St.15, 17においては、 Bu_3Sn^+ 濃度は低く、総有機スズイオン濃度が高いことから、これらの地点は他の地点と比較して、過去において高濃度の TBTs が放出・蓄積されたものと推定される。また、グループ I のうち、St. 2, 3, 5, 10, 19 は船溜り、St. 9 は造船所、St.11 は貯木場、St.18 は渡船の発着場近くに位置している。すなわち、これらの地点では、 Bu_3Sn^+ の供給が現在まで継続的に続いており、また供給量が分解量を大きく上回っていると推定される。なお、St. 1 と 4 については現在のところ明確な帰属をすることはできなかった。

一方、フェニルスズ同族体についてもブチルスズ同族体と同様にクラスター分析を行い、デンドログラムを作成した (Fig. 5)。これによると試料採取地点は I ~ IV グループまで分類されるが、各分類地点はブチルスズのものとほとんど一致していない。この理由として Soderquist ら⁴⁾が、TPT-OH の水溶解度・加水分解性調査において、 Ph_3Sn^+ は 32°C で 30 日間安定に存在するが、 $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ はいずれの pH でも不安定で、その半減期は 2 ~ 3 日であったと述べているように、 $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ の分解速度が極めて速く Bu_3Sn^+ の分解挙動ときわめて異なっているためと考えられる。また、洞海湾内のほとんどの調査地点において、 $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ の占める割合が低かったという事実は、 $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ が環境中で不安定であることとよく一致する。また、Soderquist⁴⁾は、 $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ を中性溶液中暗所に放置すると、 Ph_4Sn 、 PhSn^{3+} 、 Sn^{4+} ではなく有機溶媒では抽出できない有機スズポリマーが形成されると報告しているが、全回の調査結果では比較的高濃度の PhSn^{3+} が湾底質より検出されており、彼らの報告と一致しない。この理由としては、マトリックスとしての底質の複雑な生物学的

Fig. 5 Clustering of sampling sites expressed by concentration ratio of phenyltin homologues

あるいは物理学的作用因子が影響していると考えられる。

いずれにしても、トリフェニルスズ化合物は、底質中で複雑な分解過程をとるものと予想され、この同族体濃度比を用いて放出源の推定をすることは適さないと考えられる。

4.4 洞海湾における有機スズ化合物の水・底質分配係数

Maguire ら⁷⁾は、水と底質が共存した系において、TBTs は 11 ヶ月以上水からは揮発せず、化学的变化は非常に遅いと報告している。また彼らは、Toronto 港の底質とその上部水間の Bu_3Sn^+ の分配を調べるために、4 日間これらを振とうし、底質層と水層中の Bu_3Sn^+ を分析した結果、 Bu_3Sn^+ の底質層への吸着係数は $(2.18 \pm 0.35) \times 10^3$ で、多くの Bu_3Sn^+ が底質に吸着されていたと報告している。

洞海湾中央部の St.A, B, C の 3 点（各地点間距離 50m）の底質およびその直上の中層海水（海底 + 3 ~ 4 m, 浮遊物質を含む）を同時に採取し、これらのすべての検体について分解生成物濃度を求めた。また、得られたデータを用い、水・底質間の有機スズ化合物の分配係数（底質中濃度（乾重ベース）/水中濃度）を求め、Table 3 に示した。 BuSn^{3+} 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ 、 Bu_3Sn^+ の分配係数は、それぞれ $(0.65 \sim 4.0) \times 10^3$ 、 $(0.55 \sim 3.3) \times 10^3$ 、 $(2.9 \sim 5.1) \times 10^3$ 、また、 PhSn^{3+} 、 $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ 、 Ph_3Sn^+ では、それぞれ $(2.3 \sim 3.1) \times 10^3$ 、 $(0.22 \sim 2.3) \times 10^3$ 、 $(1.2 \sim 2.1) \times 10^3$ であった。いずれの有機スズ化合物も分配係数の変動範囲は 10 倍以内であった。しかし、水質試料中の Bu_3Sn^+ 、 Ph_3Sn^+ およびその分解生成物

Table 3 Concentration of BuSn^{3+} , $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$, Bu_3Sn^+ , PhSn^{3+} , $\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$ and Ph_3Sn^+ in water and sediment samples from Dokai Bay and their partition coefficients

Sampling site	BuSn^{3+}			$\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$			Bu_3Sn^+		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Water ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.048	0.051	0.057	0.050	0.044	0.040	0.048	0.029	0.049
Sediment ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$)	0.19	0.037	0.037	0.12	0.024	0.13	0.17	0.085	0.25
Partition coefficient ($\times 10^3$)	4.0	0.73	0.65	2.4	0.55	3.3	3.5	2.9	5.1
Sampling site	PhSn^{3+}			$\text{Ph}_2\text{Sn}^{2+}$			Ph_3Sn^+		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Water ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.046	0.035	0.036	0.053	0.051	0.053	0.047	0.041	0.048
Sediment ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$)	0.11	0.11	0.082	0.12	0.011	0.042	0.056	0.077	0.099
Partition coefficient ($\times 10^3$)	2.4	3.1	2.3	2.3	0.22	0.80	1.2	1.9	2.1

Partition coefficient=concentration of organotin in the sediments ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dry}$)/concentration of organotin in the water columns ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Detection limit, recovery and relative standard deviation of organotin except Bu_3Sn^+ and Ph_3Sn^+ are referred to reference 6).

の濃度は同一レベルにあるが、底質試料では約10倍の変動幅が認められた。このことから、分配係数の変動幅は底質中濃度の変動幅に強く影響されていると考えられる。なお、Unger¹⁵⁾は、Chesapeake 湾の Hampton Roads において、水質と底質中の TBTs 濃度を分析した結果、分配係数は $10^3\sim 10^4$ であったと報告している。洞海湾における分配係数は、彼らの結果とほぼ一致している。

5. 結 論

洞海湾底質中の有機スズ化合物について調査を行い、次のことが明らかになった。

1) 洞海湾内は、湾外と比較して有機スズ化合物濃度が高く、特に造船所、船着場、船の係留地等付近で比較的に高濃度の有機スズ化合物が検出された。しかし、その蓄積は局所的なものであった。

2) TBTs による洞海湾底質の濃度レベルは、カナダの Toronto 港、Kingston 港のそれとほぼ同じであった。また国内では、東京湾隅田川河口、広島県呉港および三重県鳥羽沖底質とほぼ同じであった。

3) TPTs による洞海湾底質の濃度レベルは、三重県鳥羽沖および広島県呉港底質とほぼ同じであった。

4) 洞海湾底質中の TBTs および TPTs の分解生

成物についても分析し、その濃度比を用いてクラスター分析を行い、放出源の推定を試みた結果、トリブチルスズ同族体の濃度比は放出源の推定に有効であった。

謝 辞 本論文の執筆にあたり、貴重なご意見をいただいた新潟県衛生公害研究所水質科学課長故尾崎邦雄氏に深謝いたします。

(原稿受付 1991年3月29日)

(原稿受理 1992年1月30日)

参 考 文 献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室 (1990) 水質環境基準検討調査 (TPT 化合物に関する文献調査), 平成元年度環境庁委託業務結果報告書, 13-14.
- 2) 北九州市環境衛生研究所 (1990) 平成元年度洞海湾総合調査報告書 I 魚, エビ・カニ類, 4.
- 3) Maguire, R.J. and Richard, J.T. (1985) Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **33**, 947-953.
- 4) Soderquist, C.J. and Grosby, D.G. (1980) Degradation of triphenyltin hydroxide in water, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **28**, 111-117.
- 5) 矢野雄幸 (1972) 海域における排水の希釈混合計算について—水域分割による混合モデル—, 用水と廃水, **14** (1), 18-28.

- 6) 環境庁環境保健部保健調査室 (1990) ブチルスズおよびフェニルスズ化合物の分析法, 平成元年度化学物質分析法開発調査報告書, 127-137.
- 7) Maguire, R.J. (1984) Butyltin compounds and inorganic tin in sediment in Ontario, *Environmental Science and Technology*, 18, 291-294.
- 8) Renaud, L., Raoul, P. and Michel, A. (1989) Organotins in sediments and mussels from the Sado estuarine system (Portugal), *Environmental Pollution*, 57, 149-166.
- 9) 環境庁環境保健部保健調査室 (1985) 昭和60年度版化学物質と環境.
- 10) 環境庁環境保健部保健調査室 (1989) 平成元年度版化学物質と環境.
- 11) 環境庁環境保健部保健調査室 (1990) 平成2年度版化学物質と環境.
- 12) 経済企画庁国民生活局 (1970) 洞海湾水域の概況
- 13) 山田真知子 (1990) 洞海湾の水質汚濁の進行と水質回復途上における生物相の変遷, 瀬戸内海科学, 4, 52-58.
- 14) 田中豊, 垂水共之, 脇本和昌 (1984) パソコン統計解析ハンドブックII多変量解析編, 共立出版, pp.226.
- 15) Unger, M.A. (1988) Sorption behavior of tributyltin on estuarine and fresh water sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, 907-915.