フェリー利用による瀬戸内海海水中の有機スズ化合物のモニタリング

田尾博明*，RAMASWAMY Babu Rajendran*，長縄竜一*，
中里哲也*，宮崎章*，功刀正行**，原島省**

* 資源環境技術総合研究所
**国立環境研究所

要約：大阪～別府間のフェリーを利用して採取した海水中の有機スズ化合物を $NaBEt_4$ によりエチル化後、ガスクロマトグラフィー／誘導結合プラズマ質量法により測定した。9 種類の有機スズ化合物の瀬戸内海における分布を、1 ng Sn/L 以下の濃度レベルで初めて明らかにした。トリブチルスズ(TBT)及びトリフェニルスズ(TPhT)の濃度は各々、0.21～1.02 ng Sn/L、0.021～0.096 ng Sn/L であった。3 種類の未同定化学種が各々モノー、ジー、トリーオクチルスズ化合物であると同定し、プラスチック安定剤起源の汚染が進行していることを明らかにした。ブチルスズ化合物及び TPhT 以外のフェニルスズ化合物は溶存態として、ジー，トリーオクチルスズ化合物は懸濁態として存在することを明らかにした。更に、化学種の濃度データを主成分分析することにより、各海域を汚染形態 (船底塗料起源の汚染又はプラスチック安定剤起源の汚染)により分類できることを示した。

1．序

トリブチルスズ化合物（TBT）及びトリフェニルスズ化合物（TPhT）は、長年船底塗料や魚網防汚剤として使用されてきたが、海洋生物に対する悪影響が懸念されたことから、1982年にフランスで25 m以下の小型船舶への使用が禁止されたのをはじめ、1987年以降米国、英国等多くの国で同様の措置がとられた（丸山, 1992[1]）。我が国でも、1990年以降は化審法による規制のため殆ど使用されていない。このため環境庁の調査でも、水質に関しては1993年以降かなり改善されており、法律改正の効果が反映されていると考えられる。しかし、これらの調査で分析された試料は魚類を除いて殆どが港湾又は沿岸で採取されていることから、沿岸域での汚染実態は把握できても、海域全般の汚染実態に関しては殆ど分かっていないのが現状である。これは日本だけの問題ではなく、世界的に見ても海水中の有機スズ化合物が測定されているのは殆ど港湾に限られている。

有機スズによる汚染実態の解明が進まない原因としては、現在用いられている分析法（GC-FPD）の検出限界が TBTO 換算で 3 ng/L と高いことがあげられる。しかし、1 ng/L の TBT を含む海水中でメスのイボニシを飼育すると三ヶ月で正常なメスの 9 割に異常が発生するという報告を考慮すると（Horiguchi, 1995[2]）、1 ng/L 以下の濃度を正確に求めることが重要である。筆者らは GC と ICP-MS (誘導結合プラズマ質量法) を結合させた GC-ICP-MS 法により、サブ pg/L の有機スズ化合物を定量できることを示した（Tao, 1999[3]）。本研究では、この方法を瀬戸内海の海水に適用し、今後の環境対策を検討する上で基礎となる、瀬戸内海全般にわたる有機スズ化合物の分布を明らかにすることを目的とした。なお、元素のスペシエーションという観点から、本論文中では有機スズ化合物の濃度は原則として

Sn に換算した値を用いたが、文献値では TBT 又は TBTO 換算値も用いられているので、それらを引用するときには注意書きを施した。

2．実験方法

2.1 試料採取方法

試料は 1999 年 1 月 28～29 日に、大阪南港から別府港に向かう関西汽船のフェリーを利用して、航路上 12 地点で行った。各採水地点を表 1 に示す。海水はフェリー後部、海面下約 3 m の位置に設置されたステンレス鋼製パイプを通してポンプにより連続的に船内に供給されたものをガラス製保存容器に採水した。各採水地点で 2 試料ずつ採取し、1 試料は直ちに孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター (Millipore 社製、HA 型) でろ過して溶存態分析用とし、もう 1 試料はろ過せず全量分析用とした。懸濁態量は全量から溶存態量を差し引いて求めた。水温、電気伝導度、pH、溶存酸素量、クロロフィル量は航路上で連続的に測定した。各採水地点における値を Table 1 に示す。

Table 1　Sampling station and sample conditions

station	latitude	longitude	temperature (℃)	conductivity (mS/cm)	pH	DO (mg/L)	chlorophyl (ppb)
1	34, 36.15'	135. 16.51'	9.86	47.69	8.48	7.89	17.2
2	34. 35.00'	134. 53.27'	10.22	49.83	8.32	6.43	2.5
3	34. 28.30'	134. 33.50'	10.12	50.25	8.34	5.77	2.3
4	34. 25.58'	134. 10.82'	10.30	51.09	8.32	5.46	5.5
5	34. 20.97'	133. 44.09'	11.08	51.16	8.31	5.44	5.1
6	34. 16.16'	133. 27.97'	12.18	51.12	8.33	5.40	6.3
7	34. 08.14'	133. 07.04'	12.26	51.10	8.32	5.64	4.8
8	34. 02.27'	132. 46.55'	13.14	51.35	8.37	5.67	8.6
9	33. 46.96'	132. 27.82'	13.37	51.50	8.38	5.73	7.2
10	33. 36.49'	132. 10.85'	13.16	51.54	8.36	5.78	5.2
11	33. 27.43'	131. 55.46'	14.91	52.08	8.36	5.76	4.4
12	33. 20.11'	131. 40.36'	11.56	51.47	8.31	6.05	5.3

2.2 試料処理

有機スズ化合物の容器壁への吸着による分析誤差を少なくするため、試料の移し替えはせず、採取容器を前処理容器として使用した。試料処理は5試料に対して1つのブランクを同時に処理した。マグネティックスターラーで攪拌しながら、約1 Lの海水 (ブランクの場合は純水) にCH_3COOH (1+1) を0.40 mL (ブランクには添加せず) 、1 M CH_3COOH－NH_4CH_3COO緩衝液を2 mL添加しpHを約5に調製した。内標準としてTPrT-Cl (5 μg Sn/L) を100 μL、5% $NaBEt_4$を2 mL、ヘキサンを30 mL順次添加した後30分間攪拌した。約20分間静置後ヘキサン層を遠沈管に移し、2 gの無水Na_2SO_4を添加して1分間振とうし、2000 rpmで2分間遠心分離して脱水した。ヘキサン層は25℃窒素気流下で1 mLに濃縮した。このうち25 μLを1回の分析に供した。

2.3 分析装置

GC は PTV (Programmed Temperature Vaporization)注入口（セプタムレス型）を備えたHewlett Packard社製HP6890を、ICP-MSは横河アナリティカルシステムズ社製HP4500を使用した。GC と ICP-MS を結合するためのトランスファーラインは Tao, 1998[4]に、また GC/ICP-MS の操作条件は Tao, 1999[3]に記述してある。なお、試料処理におけるヘキサン層の蒸発濃縮には Zymark 社製 Turbo Vap II を使用した。

3．結果と考察

3.1 分析法の高感度化

GC/ICP-MSの感度を制限している原因の一つは、GCへの試料導入量が1μLと少ないことである。著者らは、低温で溶媒を揮散させる一方、分析対象成分である有機スズを保持することが可能な大量試料導入法（PTV法）を用いて、試料注入量を最大100μLまで増やし、100倍の感度向上が実現した。また、ICPの新しい測定モードとして、シールドトーチをホットプラズマ条件で運転することにより、ICP-MSのイオン透過率の向上に成功し、感度を更に50倍以上向上させた。更に、実際の分析では検出限界は装置の感度ではなく、試薬ブランクや試料前処理中の汚染により決定されることが多いが、この点に関してもブランク値の最大要因である$NaBEt_4$溶液の精製法を開発することにより、実際の検出限界をppq (pg Sn/L)以下にすることができた。本法の最適分析条件をTable 2に、また検出限界（3σ）と繰り返し再現性をTable 3に示す。Table 3の検出限界でinstrumentalとあるのは装置の検出限界であり、methodとあるのが全ての分析前処理中のコンタミネーション等を含めた方法検出限界で現実の検出限界と考えられる。内標準法を用いると1.1～5.4%の繰り返し再現性で分析が可能である。このとき得られるクロマトグラムをFig.1に示す。

3.2 瀬戸内海における有機スズ化合物の分布

Table 4 に示した分析結果を基に瀬戸内海におけるブチルスズ及びフェニルスズ化合物の分布図を作成した(Fig.2)。これより、TBT 濃度は大阪湾(St1)から別府湾(St12)に向かうにつれて徐々に低下することが分かる。各海域の TBT 濃度は、1) TBT 含有塗料を用いている外国船舶の通航量、及び 2)外洋水との交換量等により決められる。

上記のうち 1)に関しては、外国船舶量に関する詳しいデータは見つからないが、瀬戸内海の港湾貨物取扱量は年間 16 億トンでわが国全体の 48%を占めていること（中西, 1996[5]）、及びわが国の貿易貨物輸送に占める外国船籍の割合は輸出で 98.1%、輸入で 83.5%に上ること（日本国勢図会, 1999[6]）から、瀬戸内海における外国船舶量もかなり多いと推定される。また、瀬戸内海の港湾の入港船舶トン数(1996 年)は、多い順に神戸(2.7 億)、大阪(1.6 億)、水島(0.8 億)、堺泉北(0.8 億)、高松(0.6 億)、大分(0.6 億)、広島(0.5 億)と瀬戸内東部が多くなっている。

2)に関しては、水温及び電気伝導度から次のように推測される。水温は大阪湾の 9.9℃から西進するにつれて上昇し、豊予海峡に近い St11 で最高 14.9℃となり別府湾で再び 11.6℃と低下した。電気伝導度も同様のパターンを示した。これらは、温度と塩分濃度の高い外洋水が豊予海峡から瀬戸内海に流入していたことを示している。この流入量に関しては 0.23×10^8 m^3/day の値が報告されており、またモデルを用いた数値計算により伊予灘(St9-12)の海水は外洋水と速やかに交換することが解析されている（藤原, 1983[7]）。

Table 2 Optimum Operating Conditions for GC-ICP-MS

ICP-MS parameter	
Forward power (kW)	1.2
Ar plasma gas flow rate (L/min)	16.4
Ar auxiliary gas flow rate (L/min)	0.93
Ar makeup gas flow rate (L/min)	1.0
Sampling depth (mm)	5.8
Measured amu	120
Dwell time (ms)	100
Transfer line parameter	
Transfer line column	inactivated capillary column (1.5 m×0.32 mm)
Heater-1 (torch side) temp. (°C)	240
Heater-2 (GC side) temp. (°C)	280
GC parameter	
Injection mode	PTV solvent vent mode
Inlet temp. (°C) [hold time (min)]	-10 [1.5*, 4.1**] ~ 450 [4.0] ~ 250 [0]
Inlet temp. ramp rate (°C/min)	720 (-10 ~ 450), -60 (450 ~ 250)
He vent gas flow rate (mL/min)	100
Vent end time (min)	1.4*, 4.0**
He purge gas flow rate (mL/min)	50
Purge start time (min)	2.7*, 5.3**
Column	DB1, 30 m×0.32 mm×0.25 μm
Oven temp. (°C) [hold time (min)]	50 [2.8*, 5.4**] ~ 180 [0] ~ 220 [0] ~300 [2.7]
Oven temp. ramp rate (°C/min)	90 (50 ~ 180), 20 (180 ~ 220), 80 (220 ~ 300)
Sample volume (μL)	25 ~ 100
He carrier gas flow rate (mL/min)	2

* for 25 μL sample volume.
** for 100 μL sample volume.

Table 3 Detection Limits and Repeatability

	Instrumental detection limit (fg)	Method detection limit (fg)	RSD* without internal standard (%)	RSD* with internal standard (%)		
Sn	2.6	510	9.1	4.2		
MBT	1.4	50	9.0	1.1		
TPrT	0.9	4.5	9.0	-		
DBT	1.6	170	7.9	1.5		
MPhT	0.9	4.7	9.3	2.1		
TBT	0.7	3.8	8.3	1.1		
TeBT	1.3	3.5	7.1	2.6		
TPeT	1.8	35	6.2	4.3		
DPhT	1.5	3.3	6.6	4.3		
TPhT	1.4	3.0	6.0	5.4		
* relative standard deviation						

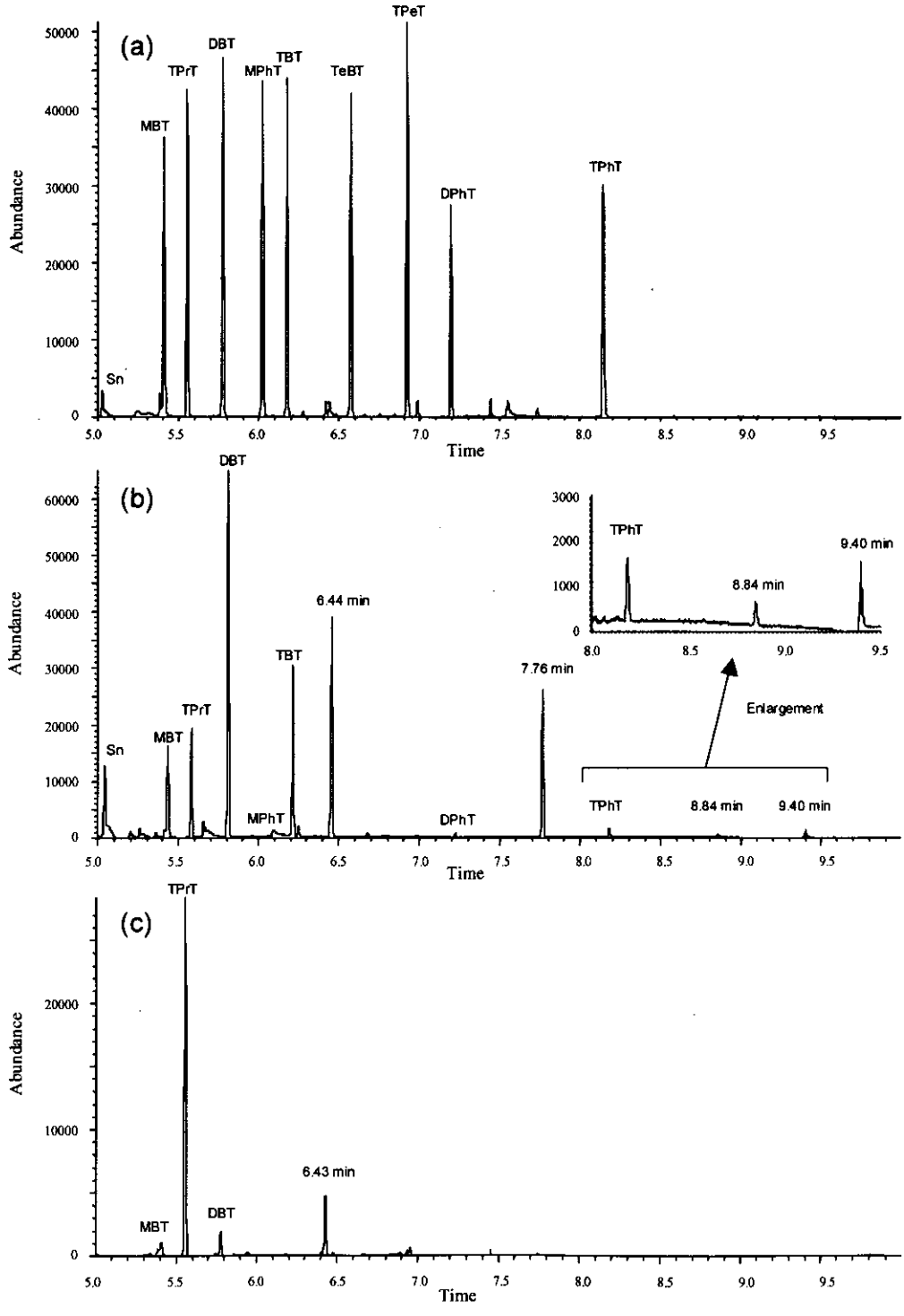


Fig. 1 Chromatograms of (a) a mixed standard, (b) a seawater sample (collected at St1), and (c) blank. The numbers on the map indicate the station number listed in Table 3.

Table 4 Concentrations of Organotins in Seawater (pg/g as Sn)

retention time (min)		5.04	5.42	5.80	6.02	6.20	6.44	7.22	7.76	8.17	8.84	9.12	9.40
station	species	inorg.Sn	MBT	DBT	MPhT	TBT	MOT	DPhT	DOT	TPhT	TOT	unknown	unknown
1	total	0.666	0.538	1.97	0.0144	1.015	1.18	0.0258	0.793	0.0479	0.0249	n.d.	0.0498
	dissolved	0.404	0.440	1.77	0.0160	1.090	0.693	0.0304	0.045	0.0514	0.0082	n.d.	0.0463
2	total	0.169	0.187	2.29	0.0070	0.590	2.72	0.0148	4.15	0.0750	0.120	n.d.	0.0694
	dissolved	0.070	0.215	2.53	0.0055	0.593	0.479	0.0138	0.035	0.0432	n.d.	n.d.	0.0149
3	total	0.137	0.259	1.60	0.0090	0.698	1.97	0.0146	2.41	0.0727	0.0954	n.d.	0.0438
	dissolved	0.128	0.358	1.61	0.0047	0.631	0.389	0.0116	0.022	0.0354	0.0035	n.d.	0.0146
4	total	0.154	0.159	1.13	0.0079	0.575	0.973	0.0164	0.641	0.0677	0.0268	n.d.	0.0173
	dissolved	0.104	0.228	1.12	0.0061	0.538	0.356	0.0158	0.018	0.0522	n.d.	n.d.	0.0067
5	total	0.189	0.183	0.929	0.0078	0.496	1.03	0.0152	0.683	0.0649	0.0302	n.d.	0.0124
	dissolved	0.144	0.207	0.911	0.0056	0.492	0.371	0.0115	0.020	0.0418	0.0015	n.d.	0.0025
6	total	1.16	0.215	0.833	0.0061	0.453	0.897	0.0098	0.963	0.0959	0.0375	n.d.	0.0021
	dissolved	2.52	0.200	0.768	0.0033	0.471	0.424	0.0074	0.023	0.0280	0.0026	n.d.	0.0004
7	total	3.09	0.185	0.811	0.0068	0.447	0.948	0.0106	1.29	0.0819	0.0617	0.0178	0.0005
	dissolved	0.098	0.110	0.858	0.0039	0.503	0.522	0.0090	0.035	0.0412	0.0013	n.d.	0.0067
8	total	0.091	0.060	0.773	0.0038	0.276	1.48	0.0073	1.16	0.0648	0.0702	n.d.	0.0346
	dissolved	0.169	0.069	0.823	0.0017	0.318	0.953	0.0048	0.039	0.0265	0.0019	n.d.	n.d.
9	total	0.212	0.061	1.15	0.0024	0.298	1.35	0.0069	0.875	0.0398	0.0493	0.0170	0.0007
	dissolved	0.164	0.085	1.32	0.0084	0.421	0.991	0.0063	0.029	0.0376	0.0015	n.d.	n.d.
10	total	0.197	0.032	1.22	0.0038	0.368	0.820	0.0061	0.428	0.0444	0.0409	0.0096	0.0007
	dissolved	0.144	0.100	1.27	0.0026	0.368	0.912	0.0056	0.051	0.0307	0.0053	n.d.	n.d.
11	total	0.299	0.076	0.698	0.0023	0.207	0.140	0.0024	0.121	0.0208	0.0126	0.0038	n.d.
	dissolved	0.258	0.070	0.796	0.0010	0.282	n.d.	0.0016	0.036	0.0193	0.0009	n.d.	n.d.
12	total	0.209	0.071	0.789	0.0021	0.223	0.656	0.0053	0.442	0.0257	0.0272	0.0093	n.d.
	dissolved	0.198	0.104	0.884	0.0017	0.293	0.448	0.0048	0.045	0.0170	0.0013	n.d.	n.d.
average of 5 blanks		0.022	0.056	0.035	<0.0001	0.0019	0.069	<0.0001	0.0022	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0004
standard deviation		0.020	0.029	0.012	<0.0001	0.0012	0.032	<0.0001	0.0013	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0006

n.d. = not detected

以上のことから、瀬戸内海の西側ほど TBT 濃度が低くなった主な原因としては、外国船舶からの溶出量が少ないこと、及び外洋水との交換量が多いことがあげられる。また、今回の調査で TBT の汚染が港に限定されたものではなく、広い海域に及んでいることが明らかとなった。大阪湾の海水の 50%が外洋に出ていく時間は約 0.1 年と非常に速いにもかかわらず（藤原, 1983[7]）、1 ng Sn/L の濃度が観測されたことは、船舶或いは底質からの溶出量がかなり大きいことを示唆している。

他のブチルスズ及びフェニルスズ化合物に関しては、St2 において DBT 濃度が高くなること、及び TPhT の全量分布が異なることを除けば、TBT とほぼ同じ分布パターンが得られた。DBT 濃度が St2 で高くなる原因に関しては 4.1.4 節で考察した。TPhT の全量分布が TBT の分布と大きく異なるにもかかわらず、TPhT の溶存態及び、TPhT の分解生成物である DPhT や MPhT の分布パターンは TBT と似ていた。これは DPhT や MPhT が溶存態の TPhT から生成され、懸濁態の TPhT からは生成されていないと考えると説明がつく。船底塗料の一部は微細な塗料片として存在する可能性があり、その中の有機スズ化合物は分解速度が遅いと言われているので（Stang, 1992[8]）、TPhT の懸濁態が塗料片由来と仮定すると上記の観測結果と一致するが、現時点ではフィルター上の懸濁物が塗料片であるのか、プランクトンや底質粒子であるのか区別できていない。TPhT の懸濁態が St6-8 で高くなる原因は不明である。

3.3　未知化合物の同定

有機スズ化合物による海洋汚染では、船底塗料由来のブチルスズ及びフェニルスズ化合物が問題とされ、他の有機スズ化合物には殆ど注意が払われて来なかった。しかし、今回の調査で最高濃度を示したのは、リテンションタイム 7.76 分の未同定化合物であった。このため、これらのピークの同定を試みた。検討した化合物は、モノオクチルスズ（MOT）、ジオクチルスズ（DOT）、トリオクチルスズ（TOT）、トリシクロヘキシルスズ、酸化フェンブタスズ、及び TBTO である。このうちオクチルスズ化合物はプラスチック安定剤として、トリシクロヘキシルスズと酸化フェンブタスズはダニ駆除剤として使用されており、酸化フェンブタスズを環境中で検出した例が報告されている（Stäb, 1993[9]）。

各化合物の混合標準液を試料と同様にエチル化したときのクロマトグラムを Fig.3 に示す。TBTO はエチル化すると TBT と同じ時間に現れることから、Sn-O の結合が切れて Sn-Et の結合が生成することが分かる。一方、エチル化せず直接 GC に導入すると 6.66 分にピークが現れるが、ピーク面積はエチル化した場合の 1/10 以下であり、かつ TBTO を注入した後では 4.66 分に未同定のピークがメモリーとして残ることから、GC 注入口でかなり分解していると考えられる。酸化フェンブタスズも TBTO 同様、エチル化すると Sn-O の結合が切れて Sn-Et が生成すると考えられる。

リテンションタイムから Fig.1 (b)の 6.44 分、7.76 分、8.84 分のピークは各々 MOT, DOT, TOT と同定された。9.40 分のピークは同定できなかった。また、トリシクロヘキシルスズ、酸化フェンブタスズは瀬戸内海では検出されなかった。リテンションタイムが遅いことは、分子量が大きく、疎水性が大きいことを示唆しており、実際 TOT 及び DOT は殆ど懸濁態として存在していた。MOT は St2-5 では懸濁態が多く、St7-10 及び St12 では溶存態が多かったが、この差が何に起因するかは不明である。

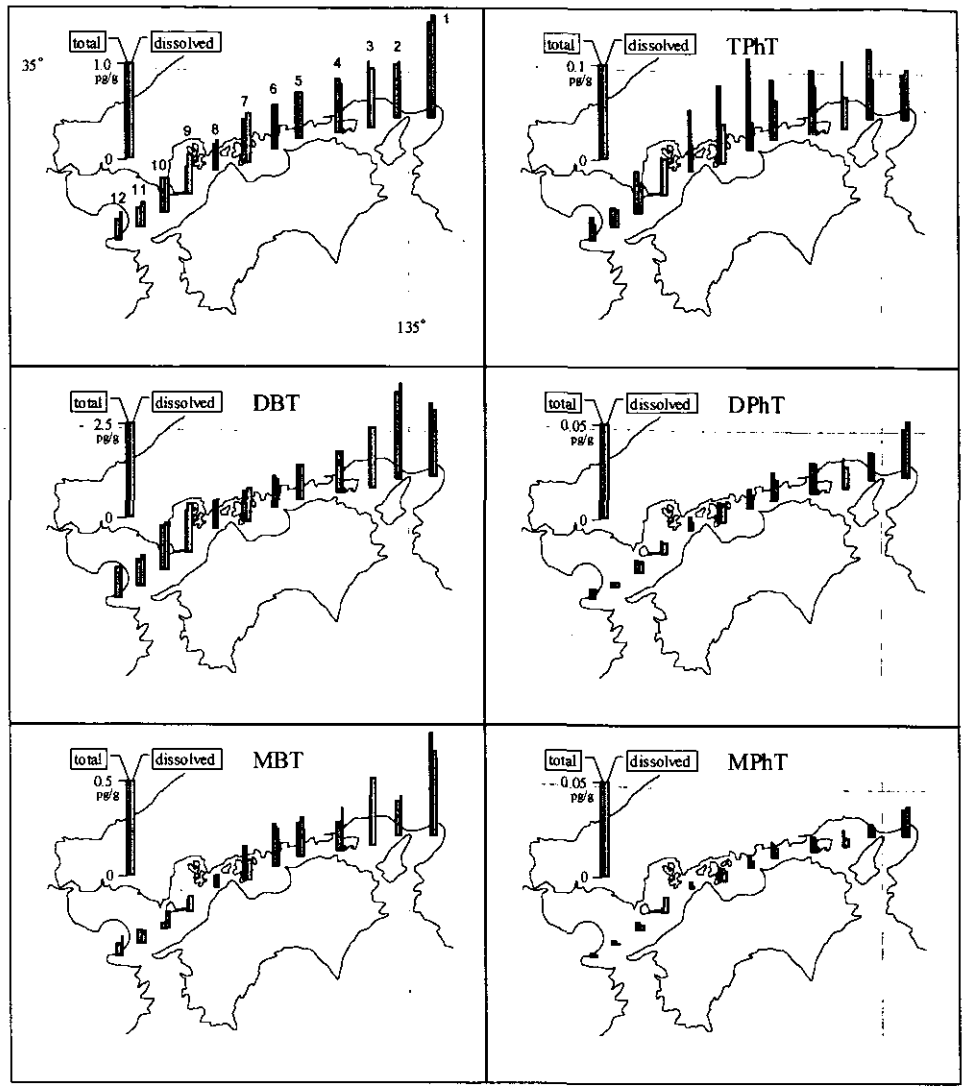


Fig. 2 Distribution of butyltin and phenyltin species in seawater of the Seto Inland Sea.

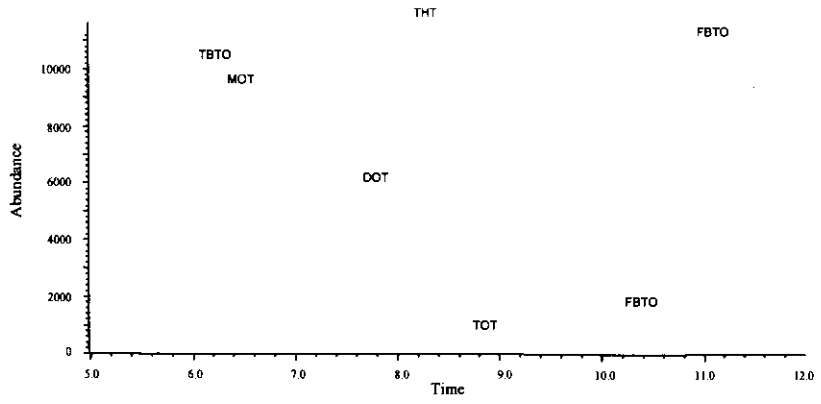


Fig. 3 Chromatogram of a mixed standard of octyltins, TBTO, THT and FBTO.

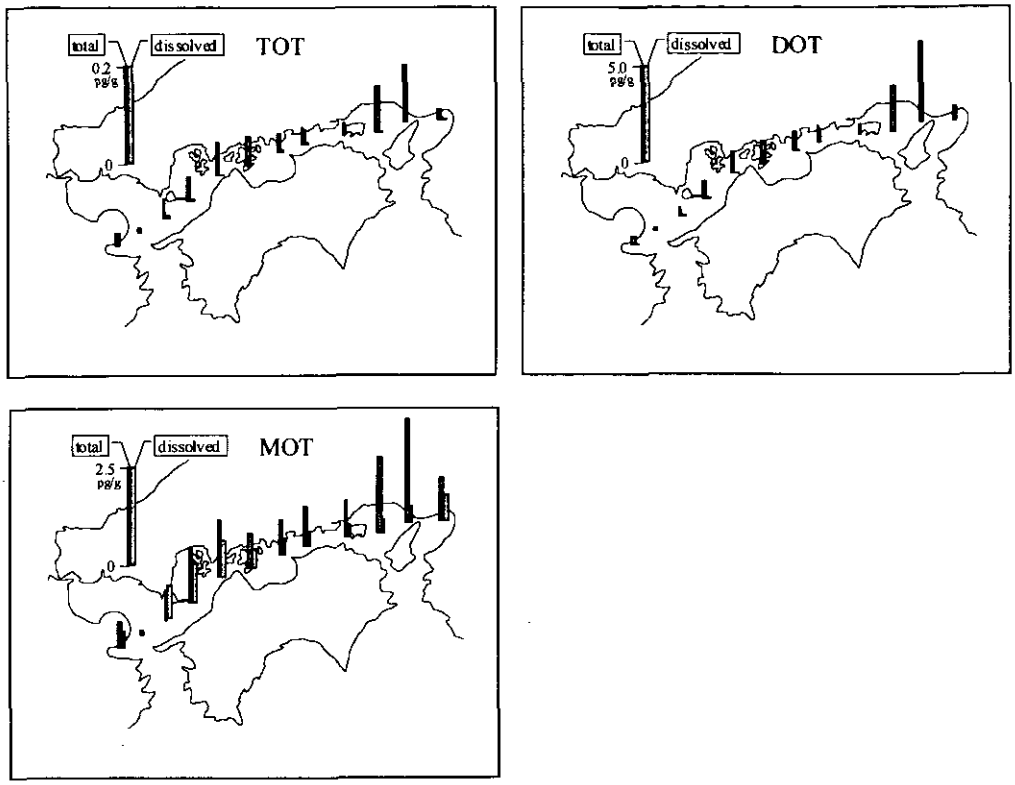


Fig. 4 Distribution of octyltin species in seawater of the Seto Inland Sea.

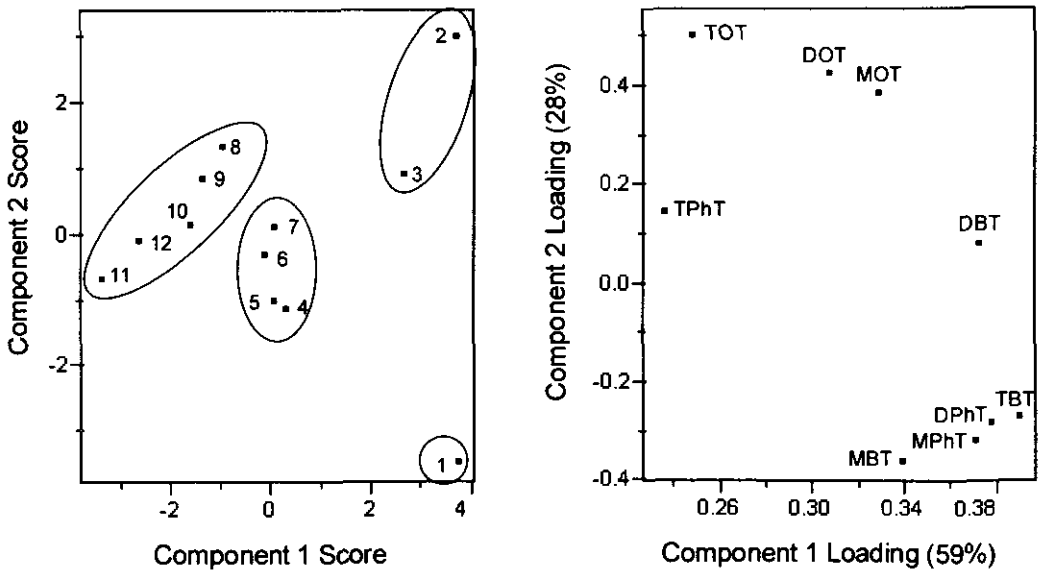


Fig. 5 Score plots and loading plots of principal components 1 and 2 derived from the concentrations of organotin species in seawater of the Seto Inland Sea.

三種類のオクチルスズ化合物の分布 (Fig.4) はいずれも、St2 で最大となり、かつ St7-9 で再び増加した。オクチルスズ化合物は主にプラスチック安定剤に使用されているため、その発生源は陸域と考えられるが、岸からかなり離れた St2-3 の海域で数 ng/L の濃度となることから、岸に近い海域ではより高濃度の汚染が懸念される。播磨灘(St3)の海水でも 3 ヶ月後には大阪湾に拡散すると計算されていることから（藤原, 1983[7])、St2 の汚染は容易に St1 に拡がると考えられるが、実際には St1 のオクチルスズ（特に TOC、DOT）濃度が低いままであったのは、これらが懸濁態として海水から底質へ沈降しているためかもしれない。一般に有機スズ化合物の哺乳動物に対する毒性は、トリ体が最も大きく、且つアルキル鎖が短いものほど大きいため、MOT や DOT の毒性は低いと考えられるが、比較的濃度が高いため今後モニタリングが必要であろう。

3.4 化学種パターンによる汚染形態の推定

TBT や TPhT は船底塗料に、オクチルスズ化合物はプラスチック安定剤に使用されている。DBT はプラスチック安定剤に使用される一方、TBT の分解生成物でもある。わが国で PVC の安定剤として使用されるスズの量は 1996 年、1997 年とも約 2500 トンと報告されている（日本国勢図会, 1999[6])。これまで TBT, DBT, MBT の比率からその起源を推定した報告があるが、本研究ではより多くの化学種が測定されたことから更に詳細な情報が抽出できると期待される。このため、各化学種の存在パターンから汚染形態を明らかにし、各 Station を分類するため、階層的クラスター分析 (HCA) と主成分分析 (PCA) を行った。Fig.5 には全量濃度に対する PCA のスコアープロットとローディングプロットを、また Fig.6 には HCA のデンドログラムを示す。第 1 主成分の寄与率は 59%で、ローディングプロットから

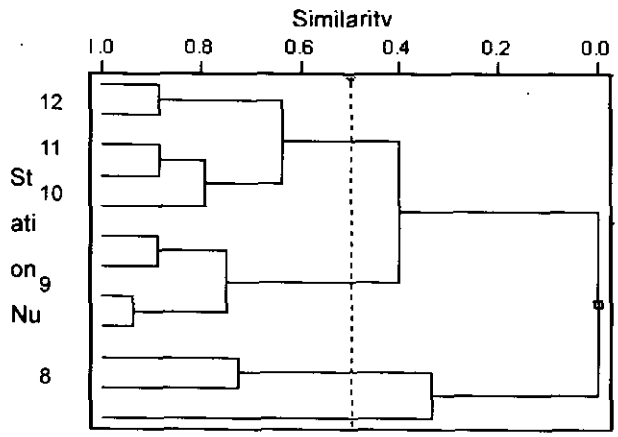


Fig. 6 Dendrogram of hierarchical cluster analysis.

分かるように TBT、 DPhT など船底塗料起源の化学種の寄与が大きい。第 2 主成分の寄与率は 28%で、オクチルスズ等のプラスチック安定剤起源の化学種の寄与が大きい。HCA において類似度 0.5 で分類すると、各 Station は St1、St2-3、St4-7、St8-12 の 4 グループに分かれる。このうち St1 は主に船底塗料起源の汚染であり、St2-3 は船底塗料及びプラスチック安定剤起源の汚染が共に激しいことが特徴である。St4-7 は両起源の汚染とも瀬戸内海の平均的な汚染であり、St8-12 は船底塗料起源の汚染が低いことが特徴である。Fig.2 で St2

の TBT 濃度が St1 より低いにもかかわらず、St2 の DBT 濃度が St1 より高くなった原因は、DOT 同様プラスチック安定剤に使用されている DBT が TBT 分解生成物である DBT に加わったためと考えられる。

Fig.7 には各 Station におけるブチルスズ、フェニルスズ、オクチルスズの有機スズ化合物に占める割合を示した。他の海域に比べて、St11 はオクチルスズの割合が低いのが特徴であるが、これはオクチルスズ濃度の低い外洋水が流入したためと考えられる。St9 から St12 にかけての伊予灘の水系に、豊予海峡から特性の異なる外洋水が流入していることは、Fig.5 のスコアープロットにおいて、St10 と St12 の距離が近い一方、St11 が離れていることにも示されている。

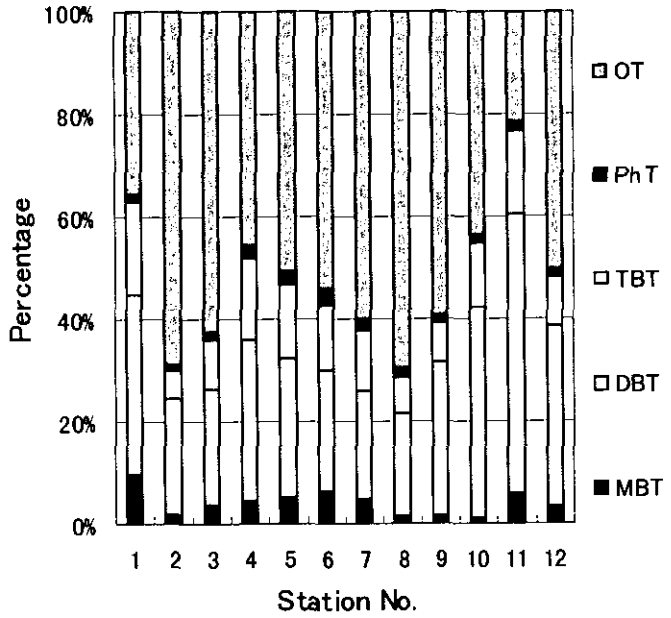


Fig. 7　Proportions of MBT, DBT, TBT, PhT, and OT in seawater of the Seto Inland Sea. PhT=MPhT+DPhT+TPhT and OT=MOT+DOT+TOT.

Fig.7 から分かるように、TBT の有機スズ化合物全体に占める割合は溶存態で 10～23%、全量では 5～15%しかない。しかも今回の測定では Turbo Vap II を用いる蒸発濃縮の段階でメチルスズ化合物は揮散するため測定されていない。これらを含めれば TBT の割合は更に低下する。TBT と TPhT 以外の有機スズ化合物はインポセックス作用が報告されていないが（堀口, 1998[10]）、DBT には細胞毒性（川合, 1992[11]）や遺伝毒性（Kuballa,1995[12]）も報告されている。生物に対する毒性が必ずしも全て解明されていない現段階では、海洋生態系に及ぼす影響を考察する場合には TBT のみでなく、他の化学種を含めて検討することが重要ではないかと考えられる。

4．まとめ

本研究の成果をまとめると、1) 1 ppt 以下の低濃度有機スズ化合物の測定を行うことにより、従来港湾の近傍に限られていた汚染実態の解明を外洋水も含めて広範囲に行った。2) 未

同定化学種を検出し、この汚染がかなり進行していること、及びこれらがオクチルスズであることを示した。3) ブチルスズ、フェニルスズ（TPhT を除く）はほとんど溶存態として存在する一方、疎水性の強いオクチルスズ及び TPhT は懸濁態として存在することを明らかにした。4) 主成分分析等により化学種の存在パターンから、各海域の汚染形態を分類できることを示した。5) 有機スズの海洋生態系に及ぼす影響を評価するためには、TBT や TPhT だけでなく他の有機スズ化学種も考慮する必要があることを示した。

なお、本報告は、「田尾博明、R.B.Rajendran、長縄竜一、中里哲也、宮崎章、功刀正行、原島省、環境化学、9, 661-671 (1999). "瀬戸内海における有機スズ化合物の分布と起源"」を加筆修正したものである。

5．参考文献

1)丸山俊郎: 諸外国における規制, pp.154-170, 「有機スズ汚染と水生生物影響」,里見至弘, 清水誠編集, 恒星社厚生閣 (1992).

2)Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M., Yamazaki, S., and Morita M., Mar.Pollut.Bull., 31, 402-405 (1995).

3)Tao, H., Rajendran, R. B., Quetel, C. R., Nakazato, T., Tominaga, M., and Miyazaki, A., Anal.Chem., 71, 4208-4215 (1999).

4)Tao, H., Murakami, T., Tominaga, M., and Miyazaki, A., J.Anal.At.Spectrom., 13, 1085-1093 (1998).

5)中西弘: 瀬戸内海の特徴は, そのキーワード, pp.215-217, 「瀬戸内海の生物資源と環境」, 岡市友利, 小森星児, 中西弘編集, 恒星社厚生閣(1996)

6)日本国勢図会 1999/2000 年版, pp.418-422, 矢野恒太記念会編集, 国勢社(1999)

7)藤原建紀, 海と空, 59, 7-17 (1983)

8)Stang, P. M., Lee, R. F., and Sellgman, P. F., Environ.Sci.Technol., 26, 1382-1387 (1992)

9)Stäb, J. A., Cofino, W. P., Van Hattum, B., and Brinkman, U. A. T., Fresenius J.Anal.Chem., 347, 247-255 (1993)

10)堀口敏宏, 科学, 68, 546-551 (1998)

11)川合真一郎, 張野宏也: 微生物分解, pp.68-85,「有機スズ汚染と水生生物影響」,里見至弘, 清水誠編集, 恒星社厚生閣 (1992)

12)Kuballa, J., Wilken, R-D., Jantzen, E., Kwan, K. K., and Chau, Y. K., Analyst, 120, 667-673 (1995)

Monitoring of Organotin Species in Seawater of the Seto Inland Sea, Japan by Using a Ferry Boat

Hiroaki TAO*, RAMASWAMY Babu Rajendran*, Ryuichi NAGANAWA*, Tetsuya NAKAZATO*, Akira MIYAZAKI*, Masayuki KUNUGI, Akira HARASHIMA****

*National Institute for Resources and Environment

** National Institute for Environmental Studies

Summary

Organotin species in seawater, collected by using a ferry between Osaka and Beppu, were determined by gas chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry after the ethylation with sodium tetraethylborate. Distributions of 9 organotin species below 1 ng Sn/L in the Seto Inland Sea were clarified for the first time. The concentrations of tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPhT) were in the range of 0.21-1.02 ng Sn/L and 0.021-0.096 ng Sn/L, respectively. Three unknown species among them were identified as mono-, di-, and tri-octyltin species, which were used as plastic stabilizers. Butyltin and phenyltin species except for TPhT were found to occur as dissolved form, but di- and tri-octyltin species were found to occur as particulate form. Principal component analysis revealed the origin of pollution at each sampling station, i.e., whether it came from antifouling paints or plastic stabilizers.

Key words: organotin, TBT, GC-ICP-MS, seawater, Seto Inland Sea, ferry boat.