

多摩川下流および河口域における 有機スズ汚染の動態

Situation of Organotin Pollution at the Lower Part
and Mouth of Tama River

1 9 9 2 年

竹内正博

東京都立衛生研究所理化学部

目 次

キーワード	2
本報告書で用いた略号	3
(Summary)	4
第1章 緒言	5
第2章 GCによる有機スズ化合物の定量	7
1 はじめに	7
2 実験	7
2.1 試薬及び器具	7
2.2 装置	8
2.3 分析操作	8
2.4 測定条件	9
3 結果及び考察	9
3.1 臭化水素酸-メタノール溶液によるカラムの前処理	9
3.2 ハロゲン交換反応	9
3.3 検量線及び検出限界	12
3.4 クリーンアップの検討	12
3.5 添加回収実験	12
文 献	16
第3章 多摩川下流及び河口域の有機スズ汚染調査	17
1 はじめに	17
2 調査法	17
2.1 観測定点	17
2.2 試料	17
2.3 試料採取及び保存	19
2.4 分析法	19
3 調査結果	19
4 考 察	19
4.1 TBT濃度の定点格差について	19
4.2 TPT濃度の定点格差について	27
4.3 TBT濃度の経年推移について	27
4.4 TPT濃度の経年推移について	35
5 おわりに	40
文 献	40

(キーワード)

- 環境汚染 : Environmental pollution
モニタリング : Monitoring
トリブチルスズ化合物 : Tributyltin compounds
トリフェニルスズ化合物 : Triphenyltin compounds
多摩川 : Tama River
東京湾 : Tokyo Bay
水質 : Water samples
底質 : Sediments
魚介類 : Fish and shellfish
生態濃縮 : Bioconcentration
ガスクロマトグラフィー : Gas chromatography

研究組織

- 代表研究者 竹内 正博 (Masahiro Takeuchi)
共同研究者 水石 和子 (Kazuko Mizuishi)
山野辺秀雄 (Hideo Yamanobe)

〔本報告書で用いた略号〕

TBT	:	トリブチルスズ化合物
TPT	:	トリフェニルスズ化合物
TBTC	:	トリブチルスズクロリド
TPTC	:	トリフェニルスズクロリド
TBTBr	:	トリブチルスズブロミド
TPTBr	:	トリフェニルスズブロミド
PCB	:	ポリクロロビフェニール
GC	:	ガスクロマトグラフィー
ECD	:	電子捕獲検出器
FPD	:	炎光光度検出器
GC-MS	:	ガスクロマトグラフィー-質量分析
EPA	:	アメリカ合衆国環境保護局
WHO	:	世界保健機関
FAO	:	国連食糧農業機関
ppm	:	100万分の1 (mg/l)
ppb	:	10億分の1 (μ g/l)
ppt	:	1兆分の1 (ng/l)

(Summary)

Organotin compounds used as antifouling paints for ship bottoms has polluted closed sea areas such as the Bay of Tokyo and the inland sea of Seto. Moreover, the pollution reaches the mouths and lower parts of rivers. It has been suspected that the pollution damaged the ecosystems of seas and rivers. So, the survey on organotin pollution of Tokyo bay has been carried out, focused on Tama river.

It has been found that the pollution level of tributyltin compounds increases gradually, and that of triphenyltin compounds decreases rapidly since 1989. The TBT and TPT levels of the mouth and lower part of Tama river show similar tendencies to those of Tokoy Bay. It was revealed that the organotin pollution of Tama river reaches near the Daishi bridge, when the tide was in.

第 1 章 緒 言

船底防汚塗料及び漁網防汚剤等として使用されている有機スズ化合物による海域環境の汚染が、アメリカおよびヨーロッパをはじめとして世界的に問題となっている。わが国でも養殖イケスの漁網防汚剤として使用されたトリブチルスズ化合物 (TBT) による養殖魚の汚染問題がマスコミで大きく報道され、更にその後の環境庁の調査によって、TBT汚染は漁網防汚剤及び船底塗料を介して天然魚にまで広がっていることが確認されたことは、記憶に新しい。また、最近ではトリフェニルスズ化合物 (TPT) による新たな汚染が明らかにされ、有機スズ化合物による環境汚染に対して早急な対策が必要となっている。

有機スズ化合物は $R_{(4-n)}SnX_n$ によって表され、Sn原子と結合しているRの数によって、モノ体($RSnX_3$)、ジ体(R_2SnX_2)、トリ体(R_3SnX)及びテトラ体(R_4Sn)の4種類に分類される。ここで、Rはブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、フェニル基等のアルキル基またはアリール基で、Xは一価の陰性基、例えば $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OCOR'$ 、 $-SCH_2COOR'$ 、 $-OH$ 等であり、R及びXの組合せによって、多数の誘導体が存在し、種々の用途に使用されている。

これらの中で現在海洋汚染の原因物質として問題となっているのはTBTやTPT等のトリ体である。このトリ体については、1954年オランダのJ. G. M. Van der Kerk が生体に及ぼす影響を研究し、生理活性を明らかにしたことから注目されるようになった。その結果、1950年代後半にテンサイやジャガイモ等の病虫害駆除の特効薬としての生産が始まり、同時に殺ダニ剤、木材防腐剤、製紙工場でのスライム生成防止剤等として広く使用されるようになった。その後、フジツボ、セルブラ、アオサ等の海中生物に殺生力があることが認められ、1960年代には船底防汚塗料として使用されるようになり、更に海中構築物の防汚塗料や養殖イケスの漁網防汚剤としても利用されるに至った。これによって、航行燃費は大幅に節約され、また養殖漁業の生産性が著しく高められた。1970年代初め迄は防汚塗料のプラス面のみが認められ、今日の事態を招くことなど全く予想されていなかった。しかし、1970年代中頃には早くもフランス南西部アルカション湾の養殖カキにTBTによる異変が現れ始め、英国やカナダ各地でもカニや貝類に被害が出た。また、米国ではEPAが1986年1月に特別調査命令を発令して、各地の水域の汚染濃度を調査した結果、水中生物に対して異常が確認された。

わが国においては、ここ数年来関連省庁や関連研究機関の調査によりTBT及びTPT汚染の実態が明らかにされ、また水口らの調査によって、海産巻貝の1種である新復足目類にTBTの影響によると考えられる不妊化現象(Imposex)が生じ、日本各地でバイガイが絶滅しかけていることが明らかにされた。これらの調査を総合して考えると、わが国における有機スズ汚染は閉鎖性海域において深刻であり、特に瀬戸内海や東京湾については海域生態系への影響が無視できない状況にあるといえる。東京湾の場合、汚染源は湾内を航行する船舶に使用されている船底塗料と考えられるので、海水域の汚染が先ず問題となるが、しかし、汚染は海水域に留まらず汽水域から更に河川の下流域まで広がって、その生態系

にも重大な影響を及ぼしていることが懸念される。

東京湾には、多摩川、荒川、江戸川等が流入しており、これらの河川の河口には羽田洲、三枚洲、三番洲と呼ばれる浅瀬が形成されている。これらの浅瀬は水生生物の生息場所として極めて重要であり、また実際にアサリを初めとする貝類やアイナメ、シャコ等の好漁場となっている。更に、多摩川や江戸川とそれらの汽水域はスズキの成育場所としても重要なポイントであることは見逃すことができない。有機スズ化合物は、これらの魚介類の成育に対して致命的な影響を及ぼすと同時に、高濃度に移行蓄積した場合は、最終的にはこれらの魚介類の食品安全性が問われることになる。そこで、有機スズによる汚染対策及び環境基準策定の基礎試料を提供することを目的として、多摩川河口及び下流域に力点をと きながら、東京湾の有機スズ汚染について調査した。

本報告は3章から構成されており、各章の内容は以下の通りである。第1章「緒言」では、本調査の目的及び背景について述べた。

第2章「GCによる有機スズ化合物の定量」では、本調査のために開発した有機スズ化合物の高感度・迅速分析法について述べた。

第3章「多摩川河口及び下流域における有機スズ汚染調査」では、多摩川河口域及び下流域における有機スズ汚染の実態を明らかにすると共に東京湾全体の汚染動態について述べた。

第 2 章 GCによる有機スズ化合物の定量

1 はじめに

生物試料あるいは環境試料中の微量の有機スズ化合物の分析として、1)塩酸酸性下において有機スズ塩化物として抽出後、電子捕獲検出器(ECD)付きGCで分析する方法¹⁻³⁾、2)抽出した有機スズ塩化物を水素化合物に還元して、ECDまたは炎光光度検出器(FPD)付きGCで分析する方法⁴⁻⁶⁾、及び3)有機スズ塩化物をGrignard試薬でアルキル化して、FPD付きGCで分析する方法^{7, 8)}等が既に報告されている。これらの中では誘導体化を行うことなく有機スズクロリドとしてECD付きGCで分析する方法が感度及び迅速性の点で最も優れているが、有機スズ塩化物は極性が非常に強く、現在市販されている充填剤及びキャピラリーカラムではカラム内吸着が無視できないため再現性に乏しい欠点がある。従って、現状では、水素化あるいはアルキル化等の誘導体化処理を行った後、ECDまたはFPD付きGCで分析する方法がカラム内吸着を解決した方法として普及している。しかし、カラム内吸着が解決できれば、有機スズ塩化物のECD付きGCによる直接分析法は、生体あるいは環境試料中の有機スズ化合物の高感度迅速分析法として実用可能である。

以上の観点から、環境汚染調査に適用可能な有機スズ塩化物のECD付きGCによる分析法を採用することにし、先ず、臭化水素酸をカラムにドーピングする方法について検討した。その結果、臭化水素酸によってカラムの活性点が不活化され、同時に導入されたTBTC及びTPTCがそれぞれ対応する臭化物にハロゲン交換することによって、カラム内吸着が防止できることが判明し、良好なGC分析が可能となった。そこで、その応用として環境試料及び生物試料中のTBTとTPTを分析した結果、今回の汚染調査に適用できる良好な分析法が確立できた。

2 実 験

2. 1 試薬及び器具

標準溶液：東京化成製塩化トリブチルスズ(TBTC)及び塩化トリフェニルスズ(TPTC)を使用し、TBTCはそのまま、TPTCはヘキサンで再結晶した後、各100.0mgを100mlの褐色メスフラスコ中で酢酸エチルに溶解して1mg/mlの混合原液を調製した。次いで、ヘキサノージエチルエーテル(3:1, V/V)で希釈し、0.01~1.0µg/mlの標準溶液を調製した。これらの標準溶液に20µl/mlの割合でヘキサノージエチルエーテル-酢酸(75:25:1, V/V/V)を添加し、検量線用の標準系列とした。

臭化水素酸-メタノール溶液：47%臭化水素酸を100倍量のメタノールで希釈した。

溶媒類：ジエチルエーテルは関東化学製残留農薬分析用、ヘキサン、メタノール及びアセトンは和光純薬製残留農薬分析用、また酢酸は和光純薬製精密分析用を使用した。その他の試薬は全て特級を使用した。

フロリジルカラム：Floridin社製フロリジル3gをヘキサンに懸濁させて、内径1cm、長さ30cmの活栓付きガラスカラムに充填し、更に無水硫酸ナトリウム2gを積層させた。

2. 2 装 置

ホモジナイザー：日本精機製エクセルオートDX型を使用した。

遠心分離器：久保田商事製KS-8000型を使用した。

GC装置：島津製GC-9A型(10mCi, ^{63}Ni 定電流型ECD付き)を表1の条件で使用した。ただし、TBTC及びTPTCの吸着を防止するために、注入口内には石英製のインジェクションライナーを装着し、クロマトグラムはクロマトパックC-R3Aで記録した。

GC-MS装置：VG製TRI0-1型MSにHewlett Packard製5890II型GCを連結したものを使用した。

2. 3 分析操作

2. 3. 1 分離カラムの前処理

カラム出口を開放した状態で分離カラムをGC装置に取り付け、窒素ガスを流しながら10°C/minで室温から260°Cまで昇温し、同温度で20時間空焼きした。次いで、カラム温度を150°Cに下げたから、臭化水素酸-メタノール溶液を5 μ lずつ10回注入した。その後10°C/minで240°Cまで昇温し、同温度で2時間エージングした。

2. 3. 2 試料溶液の調製

1)生物試料：ホモジナイザーで摩砕した試料5gを遠沈管に採り、0.5M塩酸10ml及び酢酸エチル-メタノール(1:1, V/V)混液10mlを加え、10分間振り混ぜた後、ヘキサソージエチルエーテル(3:1, V/V)混液50mlを加え、10分間激しく振とうして抽出した。3000r.p.m.で遠心分離後、有機層を分取し、水層は更に2回ヘキサソージエチルエーテル(3:1)混液50mlずつで同様に抽出を繰り返した。有機層を合わせ、これにノナン0.5mlを添加後ロータリーエバポレーターで5ml程度まで濃縮した。濃縮液をフロリジルカラムに注入し、ヘキサソージエチルエーテル(3:1)混液40mlを流速5ml/minで流した。次いで、ヘキサソ-アセトン(3:1, V/V)混液50mlを流速5ml/minで流してカラムを洗浄した後、ヘキサソージエチルエーテル-酢酸混液(75:25:1, V/V/V)40mlを流速2ml/minで流した。ヘキサソージエチルエーテル-酢酸(75:25:1)混液の画分を50mlのナシ型フラスコに捕集し、ノナン0.2mlを加えた後、浴温20°C以下においてロータリーエバポレーターで1ml程度まで濃縮した。濃縮液をパスツールピペットを用いて目盛り付試験管に移し、ヘキサンで定容とした後試験溶液とした。

2)底質：試料30gを遠沈管に採り、0.5M塩酸10ml及び酢酸エチル-メタノール(1:1)混液10mlを加え、10分間振り混ぜた後、ヘキサソージエチルエーテル(3:1)混液50mlを加え、以下生物試料の場合と同様に処理した。

3)水質：試料1000mlを分液ロートに採り、塩酸10ml及び酢酸エチル-メタノール(1:1)混液20

mlを加え、10分間振り混ぜた後、ヘキサン-ジエチルエーテル(3:1)混液100mlを加え、以下生物試料の場合と同様に処理した。ただし、抽出用のヘキサン-ジエチルエーテル(3:1)混液は各100mlを使用した。

2. 4 測定条件

表1に示した条件でGC分析し、試料溶液中のTBTC及びTPTCを同定及び定量した。同定は標準試料の保持時間との比較によって、また定量はピーク高法で行った。

3 結果及び考察

3. 1 臭化水素酸-メタノール溶液によるカラム前処理

著者らは既報³⁾において、塩酸-アセトン溶液によるカラムの前処理によってカラム内の活性点を不活化し、TBTCカラム内吸着を防止する方法について報告した。本報では塩酸-アセトン溶液の代わりに臭化水素酸-メタノール溶液を用いて分離カラムを前処理したところ、良好な結果が得られた。

図1に昇温条件におけるTBTC及びTPTC標準混合溶液のクロマトグラムを示す。未処理カラムの場合は、TBTC及びTPTCともカラム内に吸着され全く検出されなかったが、処理カラムの場合はTBTC及びTPTCともテイリングのない良好な形状のピークとして検出された。また、表1の等温条件で本カラムの理論段数を求めた結果、TBTCについて約1100段、TPTCについて約1200段が得られた。これらの本カラムはTBTC及びTPTCの分析に適用することが可能であり、臭化水素酸-メタノール溶液によるカラム処理はTBTC及びTPTCのトカラム内吸着を防止するための簡便、かつ有効な方法であると判断した。

そこで、臭化水素酸-メタノール溶液による処理効果の持続性(処理カラムの安定性)を確認したところ、良好な結果が得られた。すなわち、図1と同様の条件で標準混合液のクロマトグラムを繰り返し20回測定し、同様の測定を5日間連続して行った。表2に示すように、TBTC及びTPTCとも保持時間は測定期間中において全く変動しなかった。また、ピーク高はTBTC及びTPTCとも若干変動したが、同一日内の相対標準偏差は1.5%程度であった。更に、測定の前期間を通してカラムの理論段数は変化しなかった。従って、臭化水素酸-メタノールによる処理効果は持続性があり、カラムは最低5日間は安定であることが確認できた。なお、同カラムについてはこれ以上の持続性を確認しなかったが、長期使用あるいはクリーンアップ不十分の試験溶液の注入によってカラム効率が低下した場合でも、臭化水素酸-メタノール溶液を2-5 μ l程度注入することによって、カラム効率を容易に回復させることができた。

3. 2 ハロゲン交換反応

臭化水素酸-メタノール処理カラムでTBTC及びTPTCが再現性のよいピークとして捕らえることができるのは、第1に臭化水素が活性点に吸着することによってカラムを不活化ためと考え

表 1 G C 条件

カラム	2% OV-225/Uniport HP/60-80メッシュ 1.0mx3.2mmi.d., ガラス
カラム温度	昇温: 150°C (4分保持) →230°C (10°C/min, 6分保持) 等温: 150°C (TBTC), 230°C (TPTC)
ECD温度	280°C
注入口温度	250°C
キャリアーガス	N ₂ 50ml/min

表 2 保持時間とピーク高の変動 (連続 5 日間)

Day	T B T C		T P T C	
	tg/min	ピーク高/mV	tg/min	ピーク高/mV
1	2.13 (0.31%)	141 (1.32%)	15.08 (0.28%)	192 (1.59%)
2	2.12 (0.29%)	139 (1.57%)	15.11 (0.25%)	188 (1.23%)
3	2.14 (0.37%)	144 (1.04%)	15.11 (0.33%)	195 (1.36%)
4	2.14 (0.22%)	138 (1.28%)	15.09 (0.39%)	187 (1.45%)
5	2.13 (0.21%)	145 (1.61%)	15.09 (0.25%)	194 (1.67%)

カッコ内は相対標準偏差(n=20)

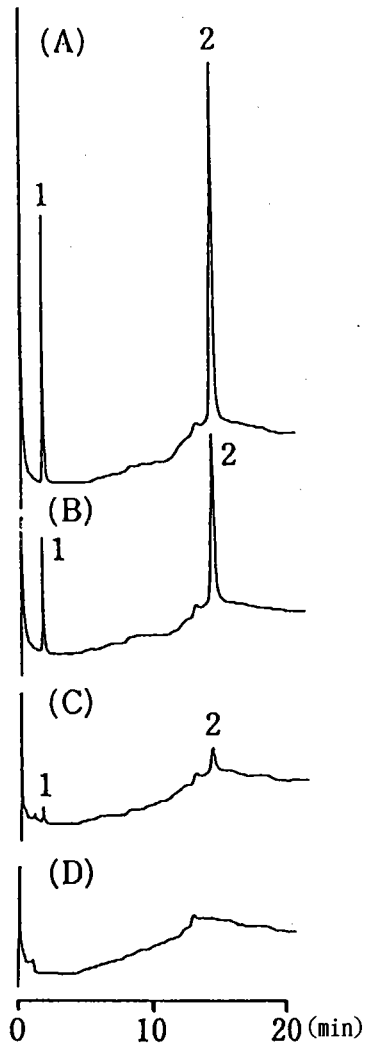


図 1 臭化水素酸処理カラムまたは未処理カラムによる
TBTCとTPTCのガスクロマトグラム

濃度-(A): 0.2 $\mu\text{g/ml}$ (処理カラム)

(B): 0.1 $\mu\text{g/ml}$ (処理カラム)

(C): 0.01 $\mu\text{g/ml}$ (処理カラム)

(D): 0.2 $\mu\text{g/ml}$ (未処理カラム)

注 入 量 : 5 μl

ピーク1 : TBTC, ピーク2 : TPTC

られるが、第2の理由として、カラム内でのハロゲン交換反応によってTBTC及びTPTCがそれぞれ臭化トルブチル (TBTBr) 及び臭化トリフェニル (TPtBr) に変化するためと考えられる。そこで、臭化水素酸-メタノール溶液で処理したカラムを使用してGC-MS分析を行ったところ、図2に示すようにTBTCはTBTBr、TPTCはTPtBrとして検出されることが確認できた。また、既に表2に示したように、保持時間及びピーク高の再現性が良好であることから、本ハロゲン交換反応は注入口あるいはカラム入口付近において、迅速かつ定量的に進行すると推察された。

3. 3 検量線及び検出限界

0.01~0.1 $\mu\text{g/ml}$ 及び0.1~1.0 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で調製した標準系列を表1の等温及び昇温GCで分析し、TBTC及びTPTCの検量線を作成したところ、どちらの場合も検量は原点を通る良好な直線となった。図3に昇温GCによるTBTC及びTPTCの検量線を示す。

また、等温GCによる検量線からTBTC及びTPTCの検出限界濃度(S/N=2)を求めたところ、共に0.002 $\mu\text{g/ml}$ 程度であった。従って、5 μl 注入時の検出限界量は共に10pgであった。

3. 4 クリーンアップの検討

既報³⁾のフロリジルカラムによるTBTCのクリーンアップ条件が本法に適用可能であることを確認した。すなわち、吸着剤としてフロリジルまたはフロリジルPRを充填したカラムにTBTC及びTPTC (各10 $\mu\text{g/ml}$) 標準混合溶液0.5mlを添加し、ヘキサソージエチルエーテル(3:1, V/V)40ml、ヘキサソアセトン(3:1, V/V)70ml及びヘキサソージエチルエーテル-酢酸(75:25:1, V/V)40mlを流したところ、TBTC及びTPTCともヘキサソージエチルエーテル-酢酸(10-30 ml)画分に全量溶出した。

標準混合溶液を添加した場合の溶出曲線はフロリジルとフロリジルPRで著しい差は認められなかったが、実試料としての生物試料について両吸着剤を比較したところ、フロリジルPRの場合は、TBTCの一部がヘキサソアセトン画分に漏出するのが認められた。一方、フロリジルの場合は、フロリジルPRより保持能が若干大きく、ヘキサソアセトン画分における漏出は認められず、クリーンアップの目的を達成することができた。しかし、フロリジルカラムによるクリーンアップのみではクロマトグラム上に妨害ピークが出現する場合があったので、クリーンアップした後、1M水酸化ナトリウム-5%塩化ナトリウム(1:1, V/V)溶液で洗浄を行うことにしたところ、妨害成分が選択的に除去され、良好なクロマトグラムを得ることができた。図4に海水、底質及び生物試料としてのアサリから調製した試験溶液の昇温ガスクロマトグラムを示す。

3. 5 添加回収実験

海水、底質及びアサリにTBTC及びTPTCを添加し、2. 3. 2に従って前処理し、回収率を求めた。いずれの試料ともTBTC及びTPTCの回収率は90%前後、相対標準偏差は3-5%程度であり、回収率及び分析精度とも良好であった。

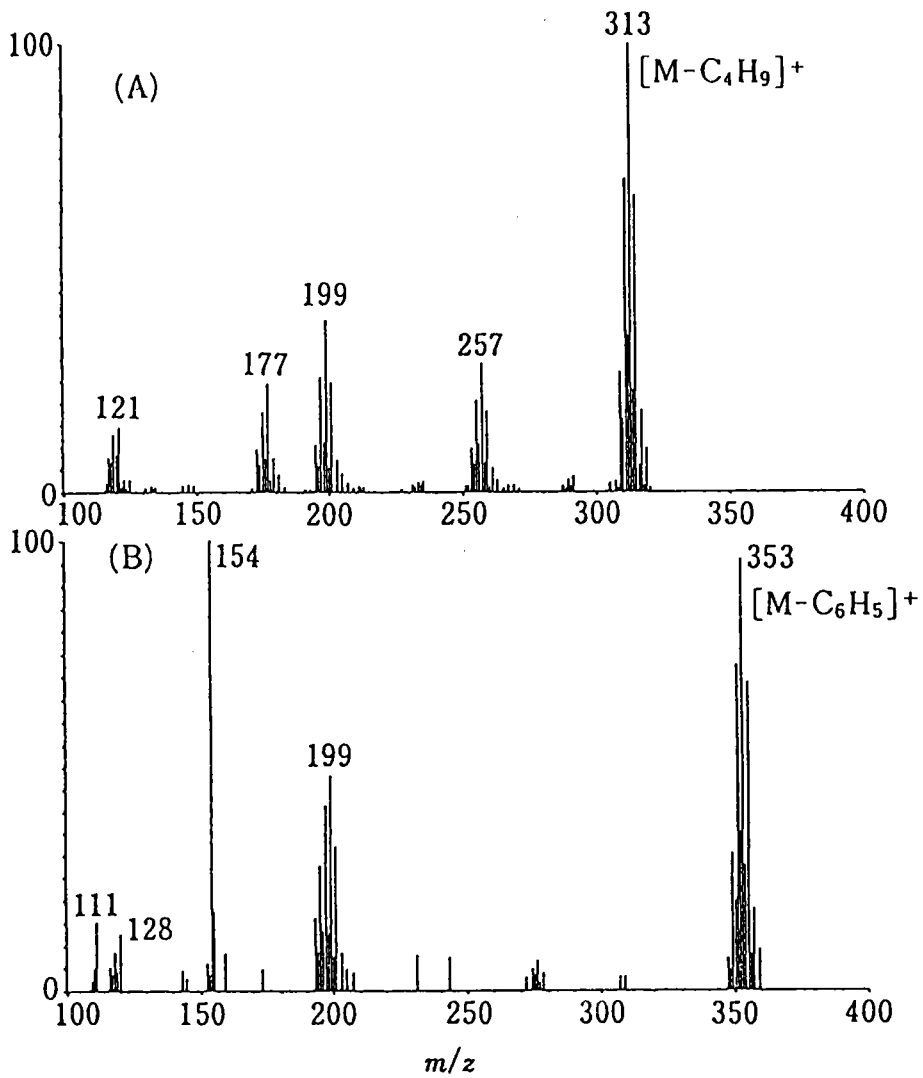


図 2 ハロゲン交換反応によってTBTCとTPTCから生成した
TBTBrとTPTBrのマススペクトル

(A) : TBTBr, (B) : TPTBr

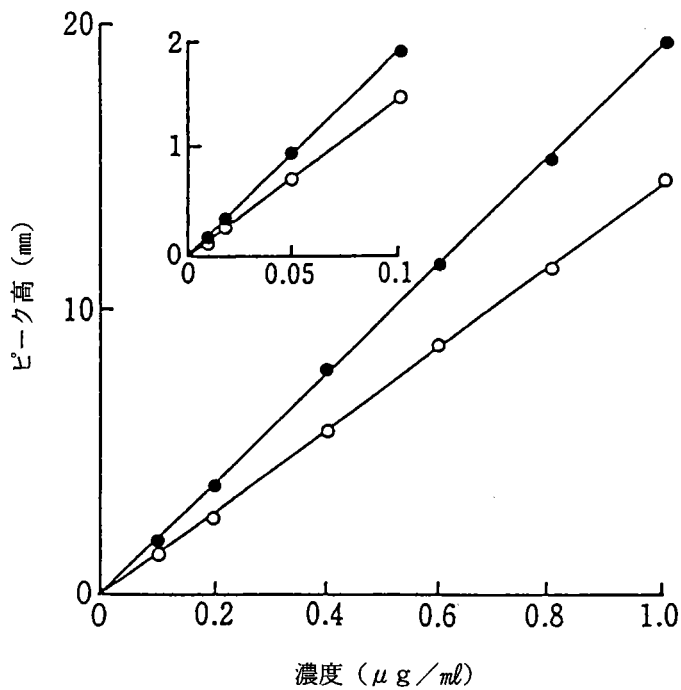


図 3 TBTCとTPTCの検量線

○: TBTC, ●: TPTC

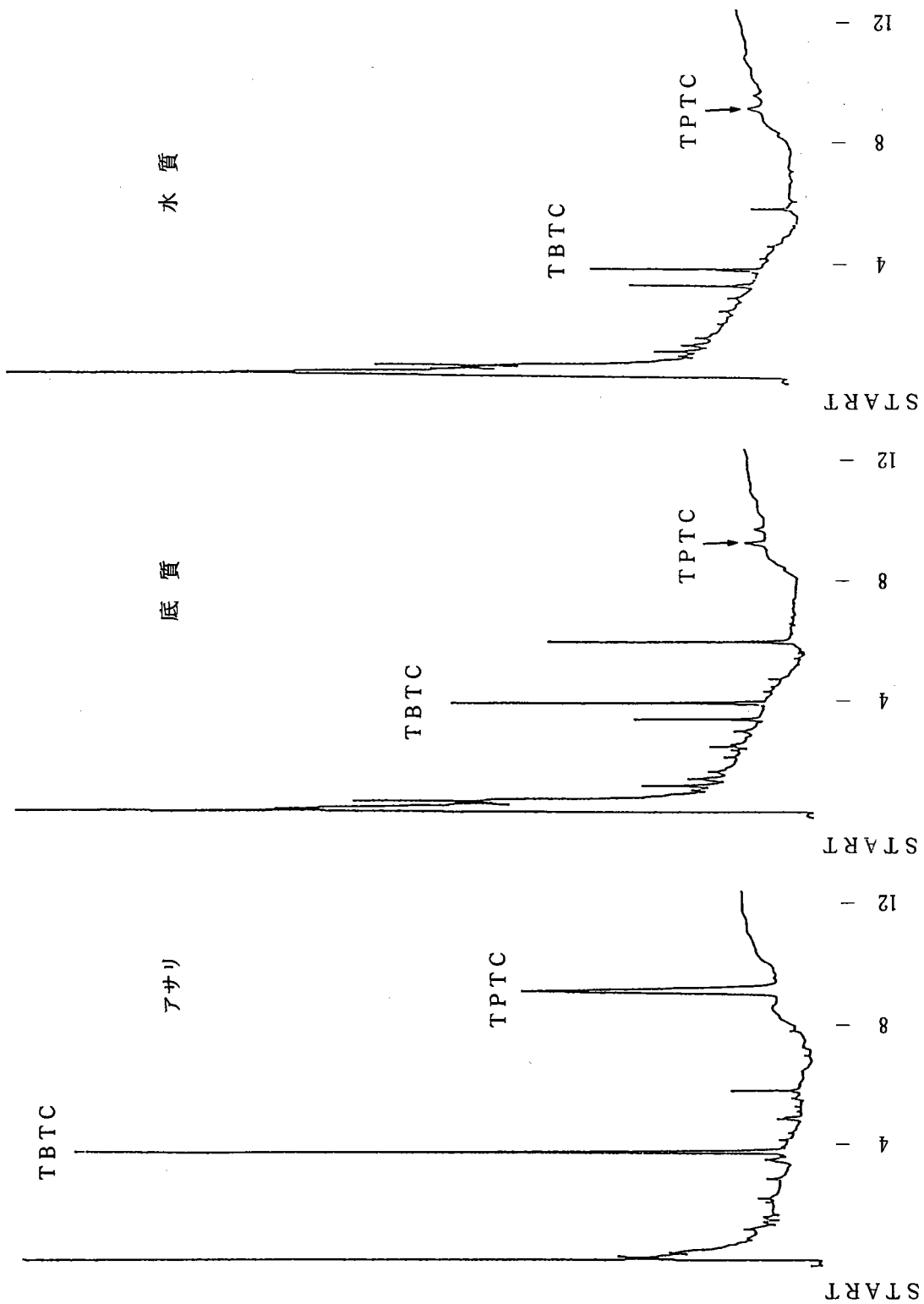


図 4 アサリ，底質及び水質試料のガスクロマトグラム

文 献

- 1) Y. Arakawa, O. Wada, T.H. Yu, H. Iwai: J. Chromatogr., 216, 209-217 (1981).
- 2) G. A. Junk, J. J. Richard: Chemosphere, 16, 61-68 (1987).
- 3) 竹内正博, 水石和子, 山野辺秀夫, 渡辺四男也: 分析化学, 36, 138-142 (1987).
- 4) T. Tsuda, H. Nakanisi, S. Aoki, J. Takebayashi: J. Chromatogr. 387, 361-370 (1987).
- 5) Y. Hattori, A. Kobayashi, S. Takemoto, K. Takami, Y. Kuge, A. Sugimae, M. Nakamoto: J. Chromatogr. 315, 341-349 (1984).
- 6) C. L. Matthias, J. M. Bellama, G. J. Oison, F. E. Brickman: Environ. Sci. Technol., 20, 609-615 (1986).
- 7) R. James, H. Huneault: J. Chromatogr. 209, 458-462 (1981).
- 8) 高見勝重, 奥村為男, 山崎裕康, 中本雅雄: 分析化学, 37, 449-454 (1988).

第 3 章 多摩川下流及び河口域の有機スズ汚染調査

1 はじめに

トリブチルスズ化合物 (TBT) の有する防汚性能の優秀性を認めながらも、人類が海洋環境に意図的に放出した最強の毒物であることを、“TBT; An Environmental Dilemma”と題する論文の中で指摘したのはScripps 海洋研究所のGoldberg教授¹⁾である。TBTの防汚性能は他の防汚剤に比べて際だって優秀であるが、その反面、海洋生物に対する毒性が極めて高く、急性毒性を示すLC₅₀は多くの魚類、甲殻類あるいは貝類において1ppb前後であると言われている。また、データが少なく明確には結論できないものの、魚類に対する長期暴露では数十～数百ppt で影響がでる場合が多く、1章でも述べたように巻貝のImposex (不妊化) は数ppt レベルで起こることが実証されている。

このようにTBT等の有機スズ汚染の影響はかなり低レベルで発現するところが最近になって明らかになされ始め、特に外海から隔離された閉鎖性海域において生態系の破壊が進行しつつあるという。通産省は1990年にTBT及びTPPを「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」における第2種特定化合物に指定し、これ以上の汚染拡大の防止に努めているが、一度破壊された生態系の回復には長期間を要するし、回復不可能なこともあり得る。従って、ここ当分は特に汚染の著しい閉鎖性海域を中心とした詳細なモニタリングと生態系の調査が緊急かつ重要なテーマである。

そこで、本章では1984年から行っている多摩川河口及び下流域での定点観測について、これまでに得た知見をまとめ、東京湾の汚染実態と併せて今後の動向を予測した。

2 調査方法

2.1 観測定点

図1に示すように多摩川河口及び下流域並びにその対照としての観測定点を東京湾内に設定し、TBTについては1984年から、TPPについては1987年から調査を開始した。

2.2 試料

水質、底質及び生物試料としてアサリを使用した。試料採取は毎年5月、7月及び9月の3回行い、同一地点での3種の試料を用いることによって、相互に補間すると同時に総合的にTBT及びTPP汚染を判断することとした。なお、多摩川下流域ではアサリが採取できないので、水質と底質のみを試料とし、採取は適宜行った。

有機スズ化合物の蓄積は食物連鎖による濃縮経路と同時に海水や底質からの直接吸収による経路があるため、食物連鎖の点では比較的低位に位置する貝類の汚染が著しいと言われている。環境汚染モニタリングのための生物指標として貝類を使用する場合、定着性のムラサキガイが用いられることが多い。アサリはムラサキガイに比べて寿命が短く、また、生態が必ずしも明らかでないため、生態モニタリング試料として妥当かどうかは議論の分かれるところである。しかし有機スズ

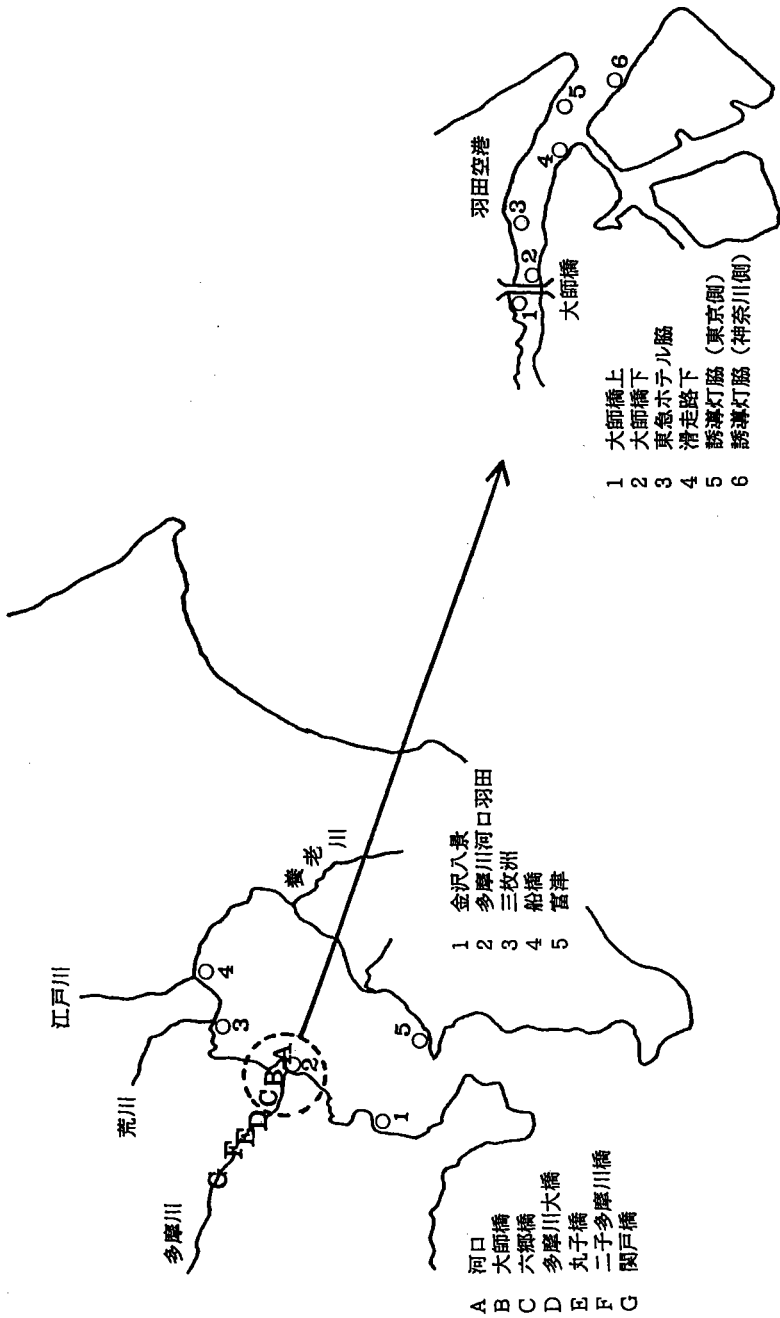


図 1 東京湾及び多摩川下流域における観測地点

化合物は、例えばPCBに比べて代謝が速く、また濃縮平衡に達する時間も比較的短いので、アサリは生物試料として使用可能であると思われる。むしろ、アサリの平均寿命が1-2年程度であると推定されることから、経年変化を追跡するためには好都合である可能性も考えられる。そこで、著者らはアサリが生物モニタリング試料として妥当であるか検討を加えつつ、汚染の動態を追跡することとした。

2. 3 試料採取及び保存

1) 水質は水面下約0.5mにおいて3ℓ採取した。採取容器は褐色のガラス瓶を用い、採取後10ml/ℓの割合で濃塩酸を添加して5℃で保存した。

水質中のTBTは吸着性が高いため器壁に吸着し、保存中に濃度が減少する問題がある。そこで、塩酸を添加した場合の貯蔵安定性について検討したところ、少なくとも1か月程度は濃度低下は認められなかった。しかし、現実性を考えて採取後1週間以内に分析を終了することとした。

2) 底質はアサリを採取した場合で2-3kg採取し、水分を吸引ろ過して5℃で保存した。

3) アサリは吸い込んでいる底質の影響を除くために、3%食塩水に2-3時間浸して砂出しを行った後、可食部をホモジナイズし、-30℃で冷凍保存した。なお、採取後約1月間人工海水中に飼育することによって求めたTBTの生物学的半減期は7日前後であったため、砂出し中にTBTが測定に影響するほど減少することはないと判定した。

2. 4 分析法

2章に記した方法に従って試験溶液を調製し、HBr処理カラムを用いるECD-GCによって測定した^{5, 6)}。

3 調査結果

東京湾の各定点で採取した水質、底質及びアサリの調査結果を表1及び2に、これ等の結果から定点毎に各試料について算出したTBT及びTPPTの平均値及び標準偏差を図2に示す。また、多摩川河口及び下流域の各定点における水質及び底質の調査結果を表3及び4に示す。

4 考 察

4. 1 TBT濃度の定点格差について

1) 湾内格差：図2から海水及びアサリ場合は湾口部の富津及び金沢八景の濃度が高く、これに多摩川河口羽田が続く、湾奥部三枚洲及び船橋は低い傾向であることが分かる。底質の場合は羽田が最も高く、富津及び金沢八景が続く、三枚洲及び船橋の順になっている。

そこで、各定点の汚染格差について統計的に判断するために、平均値の差の検定を行った。その結果、表5に示すt値行列が得られ、海水及びアサリの場合は汚染度が富津>金沢八景観~羽田>三枚洲~船橋の順であり、底質の場合は羽田~富津~金沢八景>三枚洲~船橋であることが

表 1 東京湾水質、底質及びアサリ中のTBT濃度 (TBTCとして)

採取年・月 試料採取点	1984			1985			1986			1987			1988			1989			1990			1991		
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
海水 (ppt)	20	53	18	11	7	58	34	29	39	59	38	10	ND	109	57	10	21	5	21	38	30	39	12	30
金沢八景 底質 (ppb)	-	-	-	5	3	5	21	8	7	7	12	6	7	6	18	5	7	7	11	8	4	9	10	13
7ヶ所 (ppb)	27	28	74	87	54	70	180	200	140	190	130	320	120	160	280	160	260	270	233	300	60	220	160	250
海水 (ppt)	9	39	27	7	ND	29	25	20	23	38	38	76	9	5	5	5	14	-	58	10	30	15	12	12
羽田 底質 (ppb)	-	-	-	9	6	3	2	3	2	15	10	9	16	15	4	10	20	-	9	31	6	28	6	18
7ヶ所 (ppb)	22	26	12	67	53	57	80	110	9	30	80	40	60	60	-	70	80	-	129	360	ND	73	70	130
海水 (ppt)	12	5	9	ND	ND	ND	23	ND	6	14	22	15	7	7	2	11	14	4	55	11	6	11	13	7
三枚洲 底質 (ppb)	-	-	-	2	1	1	1	3	1	1	ND	ND	1	1	1	1	1	ND	2	4	1	2	1	2
7ヶ所 (ppb)	7	ND	12	30	20	11	70	40	30	30	30	30	30	30	50	40	40	30	81	50	90	5	50	60
海水 (ppt)	ND	5	10	ND	ND	ND	13	30	ND	ND	8	9	ND	4	ND	3	4	6	ND	ND	ND	4	4	3
船橋 底質 (ppb)	-	-	-	ND	ND	2	ND	ND	ND	1	ND	ND	3	4	1	2	1	1	3	2	1	3	2	1
7ヶ所 (ppb)	12	ND	14	32	14	12	30	15	5	40	30	50	60	70	30	70	30	20	99	40	ND	60	30	40
海水 (ppt)	60	16	284	87	22	145	22	44	75	77	38	77	22	18	80	11	73	93	46	45	220	34	46	143
富津 底質 (ppb)	-	-	-	7	4	1	8	6	6	15	5	6	21	5	7	5	31	11	12	8	21	8	4	13
7ヶ所 (ppb)	37	16	138	130	58	167	180	220	190	650	330	250	330	330	400	200	490	320	380	560	310	300	400	510

表 2 東京湾水質、底質及びアサリ中のTPT濃度 (TPTCとして)

試料採取点	1984		1985		1986		1987		1988		1989		1990		1991			
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
海水 (ppt)				3	15	6	2	17	6	59	16	12	3	10	ND	3	1	9
金沢八景 底質 (ppb)				3	2	2	1	2	11	1	2	2	11	3	2	3	3	5
7月 (ppb)	470	240	420	38	300	570	370	370	520	310	230	210	160	140	80	57	49	69
海水 (ppt)				12	25	9	15	7	2	30	17	-	9	6	ND	5	2	2
羽田 底質 (ppb)				6	11	17	10	11	3	4	9	-	2	5	2	4	1	2
7月 (ppb)	290	200	280	470	380	370	640	410	-	610	500	-	300	170	20	45	29	38
海水 (ppt)				ND	ND	ND	5	4	65	55	12	12	ND	6	ND	2	3	ND
三枚洲 底質 (ppb)				1	ND	ND	1	ND	ND	ND	ND	ND	1	ND	ND	ND	ND	ND
7月 (ppb)	120	110	120	80	130	200	130	160	140	210	100	100	70	40	80	21	21	25
海水 (ppt)				ND	ND	ND	ND	6	6	16	6	27	3	ND	ND	1	2	1
船橋 底質 (ppb)				2	3	ND	5	10	1	1	6	1	ND	1	1	1	ND	1
7月 (ppb)	200	140	160	200	250	440	290	340	260	250	180	180	130	80	60	54	33	30
海水 (ppt)				18	9	12	8	6	11	39	19	32	9	5	10	4	6	8
富津 底質 (ppb)				4	2	1	7	1	1	3	3	1	5	ND	2	1	ND	ND
7月 (ppb)	370	220	540	620	560	510	370	620	570	280	380	430	270	270	140	71	86	86

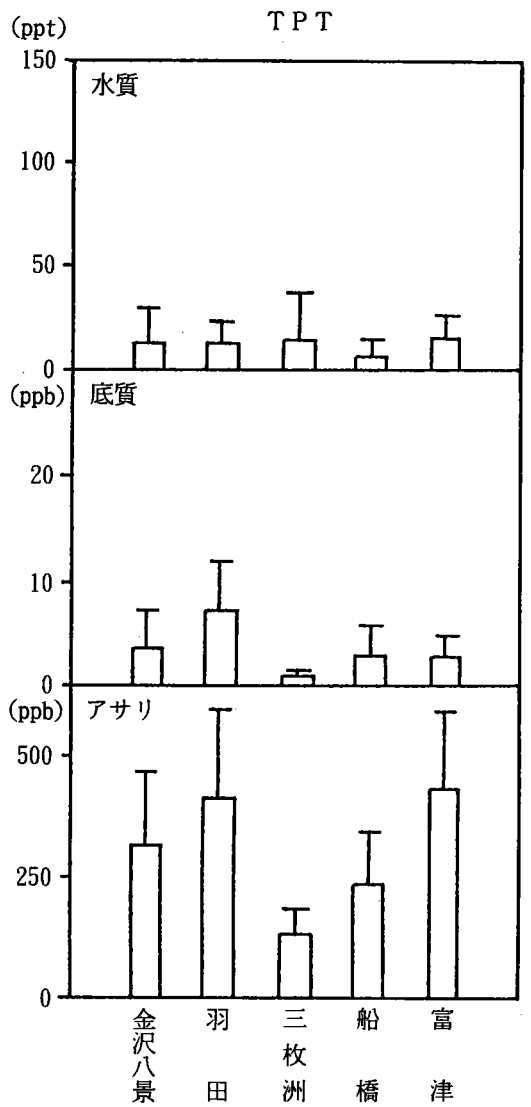
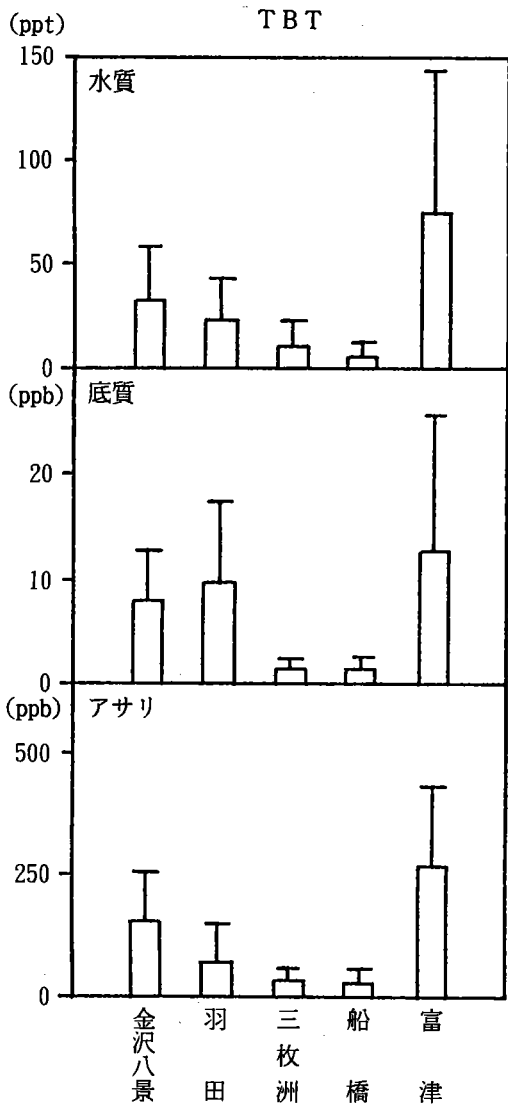


図 2 東京湾有機スズ汚染調査

表 3 多摩川河口及び下流域の調査結果

(水質：1990年5月12日)

採取点	T B T	T P T
A) 河口	3 0	1 2
B) 大師橋	1 5	8
C) 六郷橋	N D	N D
D) 多摩川大橋	N D	N D
E) 丸子橋	N D	N D
F) 二子多摩川橋	N D	N D
G) 関戸橋	N D	N D

単位：ppt, N D：1 ppt未満

表 4 多摩川河口及び下流域の調査結果

採取年月日	採取点	水質		底質	
		TBT	TPT	TBT	TPT
1990. 6. 26	1)大 師 橋 上	28	11		
	2)大 師 橋 下	16	9		
	3)東急ホテル脇	5	6		
	4)滑 走 路 下	10	3		
	5)誘導灯脇 (東京側)	9	3		
	6)誘導灯脇 (神奈川側)	35	11		
1991. 10. 23	1)大 師 橋 上	11	0.8	14	2.7
	2)大 師 橋 下	10	0.9	6.6	0.5
	3)東急ホテル脇	10	0.8	17	1.2
	4)滑 走 路 下	8.5	0.8	5.0	1.2
	5)誘導灯脇 (東京側)	10	1.2	8.5	0.8
	6)誘導灯脇 (神奈川側)	12	3	14.2	1.5
1991. 11. 25	1)大 師 橋 上	18	36	6.6	0.6
	2)大 師 橋 下	20	5.4	7.8	4.2
	3)東急ホテル脇	23	5.4	6.1	0.9
	4)滑 走 路 下	18	4.4	5.7	0.5
	5)誘導灯脇 (東京側)	3.0	1.2	2.6	0.5
	6)誘導灯脇 (神奈川側)	890	8.3	89.4	6.5

分かった。ただし、ここで (>) は $p < 0.05$ で有意差が認められること、(～) は有意差が認められないことを表す。これらのことから、東京湾の T B T 汚染は湾口部金沢八景と富津が高く、多摩川河口羽田付近がこれに続き、湾奥部三枚洲や船橋は比較的低い傾向にあることが結論できる。

これまでに行われた東京湾の P C B 及び重金属汚染調査によれば、これらの汚染は主として工場排水や生活排水に由来するため、5 定点のなかでは羽田付近が最も高く、富津付近は湾内でも汚染の影響が最も少ない傾向を示している^{6) 7)}。しかし、T B T 汚染については、これらの汚染と異なり、湾口部で高く、湾奥部で低くなっており、T B T 系防汚塗料が船底塗料や漁網防汚剤として使用されてきた実態を反映している。特に、東京湾の場合は漁網防汚剤として使用はほとんどなく、大部分が船底塗料に使用されたものであるため、船舶の航行密度との関連において、今回のような傾向が認められたものと推定される。海難防止協会の調査研究事業報告書－海上流入物質の海洋生態系に及ぼす影響の調査研究⁸⁾－の中で報告されている東京湾の T B T 汚染シミュレーション実験において、観音崎から横須賀沖にかけての海域と富津崎南部の海域が他に比べて T B T 濃度が高くなっており、本調査結果と良く一致していることは興味深い。

ところで、多摩川河口羽田の T B T 濃度は底質については平均 11.1ppb(標準偏差 8.3ppb) で富津と金沢八景の間にあるものの、水質については平均 22.0ppb(標準偏差 18.5ppb) で富津や金沢八景より若干低いレベルにある。しかし、この程度の汚染レベルでもある種の魚類の産卵やふ化に影響が現れるとされる濃度よりはるかに高く、生態系にかなり影響していることが考えられる。魚類は回避行動をとるため、この程度の T B T 濃度での影響を実際の環境において確認することは非常に困難であるが、貝類は定着性であるため回避行動も取れず、しかもバイガイなどの新腹足目類に属する巻貝に対しては特に鋭敏に作用するので、既に影響が現れていることも十分考えられる。

例えばアカニシについて考えてみると、十数年前までは多摩川河口で大量に漁獲されていたが、最近では全く採れなくなってしまう絶滅が懸念されている。東京湾内でバイガイがほとんど採れなくなってしまった主因として、T B T による Imposex 現象が既に明らかにされているが、アカニシについても同様の原因が考えられるのではないだろうか。これまで乱獲と埋め立てによる生態系の破壊により消滅したとされているが、T B T 濃度が予想以上に高いことから、T B T による Imposex 現象によることも十分考えられる。今後はこのような観点からの調査が必要である。

2) 多摩川河口域及び下流域：河口から下流域にかけて行った 1989 年 5 月の調査では、表 3 に示すように、河口部と大師橋で T B T 及び T P T が検出されている。しかし、大師橋より上流では、T B T 及び T P T 濃度とも検出限界以下であるので、下流域の T B T、T P T 汚染は上流からの流入ではなく、海水の逆流によることが分かる。すなわち、満潮時に大師橋付近まで海水が逆流し、それによって大師橋付近まで T B T で汚染されるものと考えられる。そこで、大師橋下流か

表 5 定点間の t 値行列 (T B T)

(水 質)	多摩川河口	三枚洲	船 橋	富 津
金 沢 八 景	1.462 (45)	3.778 (46)	5.215 (46)	-2.983 (46)
多摩川河口		2.546 (45)	4.333 (45)	-3.636 (45)
三 枚 洲			2.277 (46)	-4.621 (46)
船 橋				-5.108 (46)
(底 質)	多摩川河口	三枚洲	船 橋	富 津
金 沢 八 景	-1.248 (39)	7.231 (40)	7.057 (40)	-1.267 (40)
多摩川河口		5.372 (39)	5.295 (39)	-0.294 (39)
三 枚 洲			-0.380 (40)	-4.099 (40)
船 橋				-4.051 (40)
(アサリ)	多摩川河口	三枚洲	船 橋	富 津
金 沢 八 景	3.814 (44)	6.916 (46)	7.016 (46)	-3.192 (46)
多摩川河口		2.399 (44)	2.536 (44)	-5.601 (44)
三 枚 洲			0.357 (46)	-7.405 (46)
船 橋				-7.466 (46)

ら河口まで細かく調査したところ、表4に示すように調査した6地点におけるTBT濃度は水質及び底質とも先の表3の河口域羽田の結果とほとんど同じであり有意差は認められなかった。TPTについても同様であることから、海水の逆流による汚染であることが裏付けられる結果となった。ただし、1991年度の調査結果のうち、11月25日の調査において、採取点6から高濃度のTBTが検出された。その理由として、同地点に係留されていたレジャー用のボートからのTBTの溶出が推定された。

4.2 TPT濃度の定点格差について

図2に示したようにTPTの海水中濃度はTBTに比べてかなり低い。これは防汚塗料としての使用量がTBTよりはるかに少ないためである。それにもかかわらず、底質中濃度はTBTとほぼ同程度であり、アサリ中濃度はTBTよりむしろ高くなっている。これはTPTがTBTに比べて環境及び生態内での分解が遅いためである。使用量が少なく、また分解速度が遅いため、定点格差はTBTの場合ほど明確でないが、金沢八景、富津及び羽田が三枚洲や船橋より高い傾向を示している。特に、底質及びアサリについては多摩川河口羽田が最も高く、TBTの場合と若干異なる傾向を示している。TPT汚染がTBT汚染と同様船底塗料のみに由来するのであれば、両方の汚染傾向は一致するはずである。従って、TPTの場合は船底塗料以外の使用、例えば海中構築物の防汚塗料の影響が考えられる。すなわち、多摩川下流及び河口域では海中構築物に使用されたTPT系塗料の溶出に由来する汚染が推定される。これについては現在までのデータでは結論できないので、今後の調査が必要である。

4.3 TBT濃度の経年推移について

5定点で毎年3回ずつ合計15回採取した海水、底質及びアサリ中のTBTの平均濃度の推移を標準偏差及び範囲と共にを図3-5に示す。

まず、これらのデータから経年的な推移の傾向を把握するために各試料について各年度間でt検定を行った。表6のt値行列が示すように、海水の場合は各年度の平均値間に有意差が認められず、従って経年推移に明確な傾向を見いだすことはできない。従って、海水中のTBT濃度は調査期間中、ほぼ20-40pptの間をランダムに変動していたと考えられる。しかし、底質については1985年より1988年及び1990年が有意に高くなり($p < 0.05$)、経年的増加傾向が推定される。この経年的増加傾向は、アサリの場合に更に明確で、1986-1990年のいずれの年度も1984年より有意に高く、また1988-1990年のいずれの年度も1985年より有意に高くなった($p < 0.05$)。

以上から、海水中のTBTはランダムに変動し、底質及びアサリ中のTBTは経年的に増加傾向を示しているが統計的に結論できる。海水は底質及びアサリ試料に比べて、サンプリング時、特に採水前の天候に大きく作用されるので、採水前において晴天が続き水質が安定していることが前提となる。しかし、常にそのような状況下において採取することは長期的な調査の場合ほとんど不可能に近く、海水試料の場合はバラツキが大きく現れ、微妙な経年的推移を読み取る試料としては不

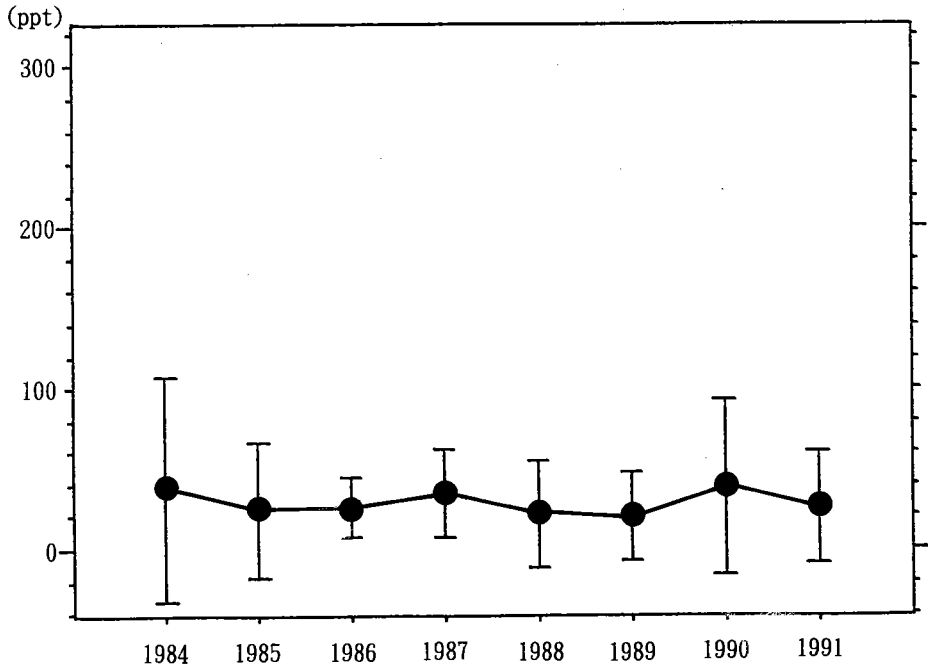


図 3 T B T の経年推移 (水質)

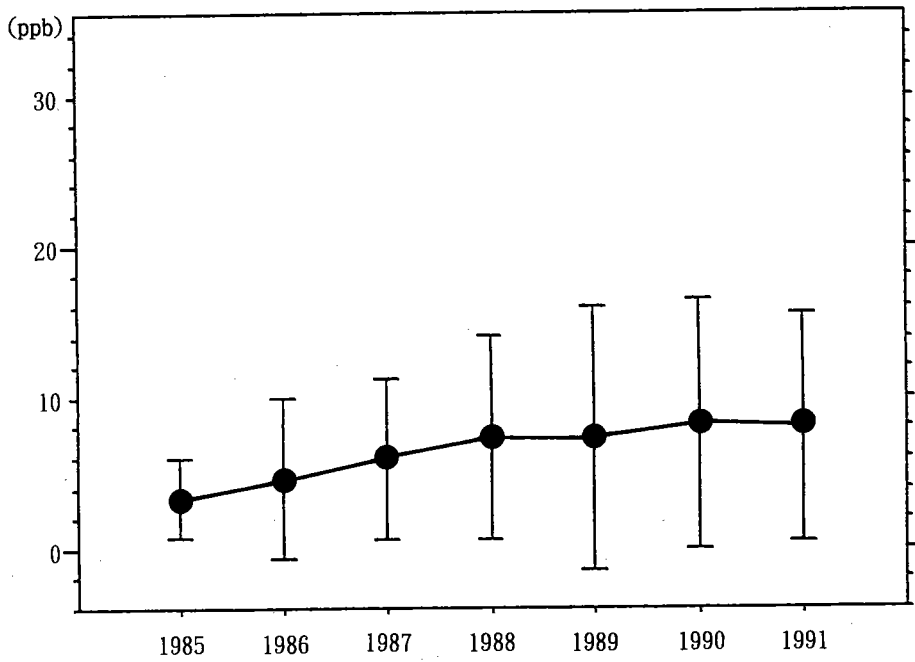


図 4 T B T の経年推移 (底質)

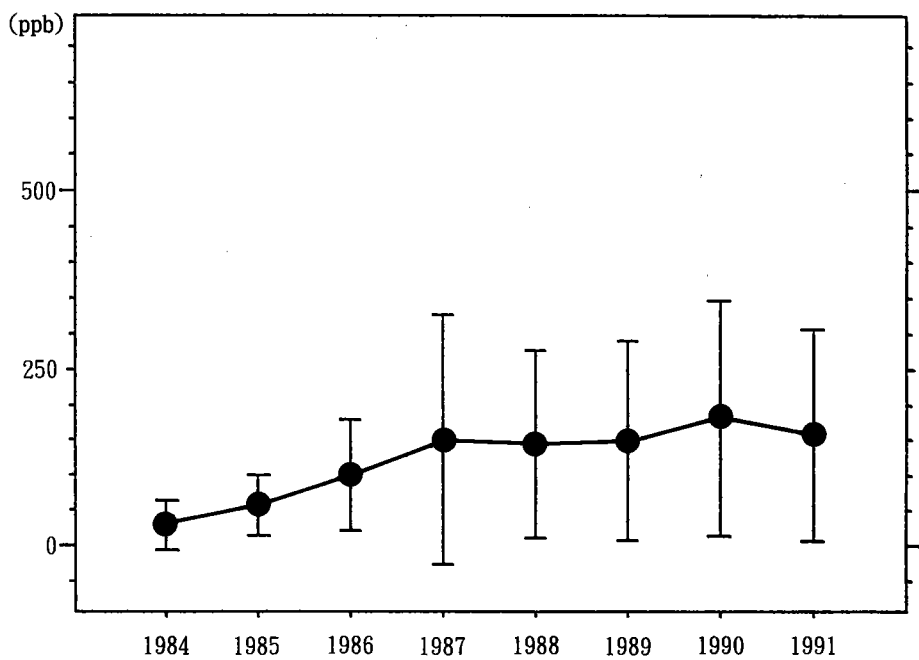


図 5 TBTの経年推移 (アサリ)

表 6 年度間の t 値行列 (T B T)

(水質)	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
1984	0.625 (28)	0.651 (28)	0.651 (28)	0.800 (28)	0.907 (28)	-0.012 (28)	0.593 (28)
1985		-0.082 (28)	-0.781 (28)	0.208 (27)	0.382 (28)	-0.763 (28)	-0.072 (28)
1986			-1.070 (28)	0.389 (28)	0.692 (27)	-0.844 (28)	-0.009 (28)
1987				1.167 (28)	1.490 (27)	-0.222 (28)	0.786 (27)
1988					0.193 (27)	-0.995 (28)	-0.314 (28)
1989						-1.147 (27)	-1.515 (27)
1990							0.748 (28)
(底質)		1986	1987	1988	1989	1990	1991
1985		-0.850 (28)	-1.701 (28)	-2.133 (28)	-1.695 (27)	-2.177 (28)	-2.253 (28)
1986			-0.669 (28)	-1.213 (28)	-0.1.0 (27)	-1.406 (28)	-1.401 (28)
1987				-0.629 (28)	-0.522 (27)	-0.894 (28)	-0.964 (28)
1988					-0.004 (27)	-0.314 (28)	-0.254 (28)
1989						-0.279 (27)	-0.224 (27)
1990							0.069 (28)
(アサリ)	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
1984	-0.960 (28)	-3.200 (28)	-2.581 (28)	-3.234 (27)	-3.170 (27)	-3.433 (28)	-3.223 (28)
1985		-1.826 (28)	-1.945 (28)	-2.380 (27)	-2.372 (27)	-2.735 (28)	-2.469 (28)
1986			-0.979 (28)	-1.088 (27)	-1.154 (27)	-1.684 (28)	-1.310 (28)
1987				0.088 (27)	0.002 (27)	0.502 (28)	-1.143 (28)
1988					-0.096 (26)	-0.650 (27)	-0.258 (27)
1989						-0.547 (27)	-0.159 (27)
1990							0.396 (28)

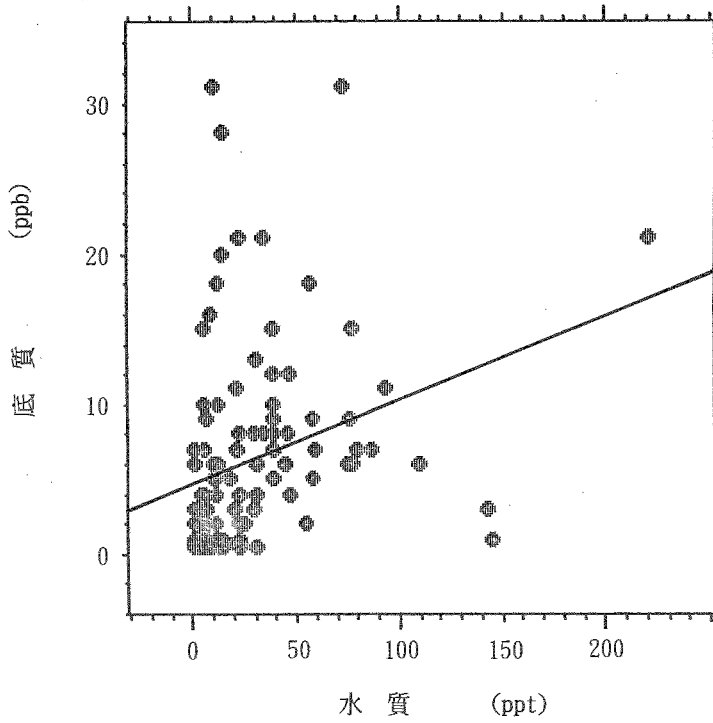


図 6 相関分析 (水質 - 底質)

《直線回帰》

$$Y = 4.746 + 0.06X$$

$$r = 0.298 \quad (n=104)$$

〈Yの信頼区間 (1- α)〉

$$Y = a + bX \pm t x s x \sqrt{1 + 1/n + (X - mx)^2 / Sxx}$$

$$a = 4.746 \quad b = 0.06 \quad n = 104$$

$$t = 1.983 \quad (\alpha = 0.05, \quad df = 102)$$

$$s = 6.374 \quad (\text{回帰からの標準偏差})$$

$$mx = 27.29 \quad (\text{Xの平均値})$$

$$Sxx = 1.27E+05 \quad (\text{Xの偏差平方和})$$

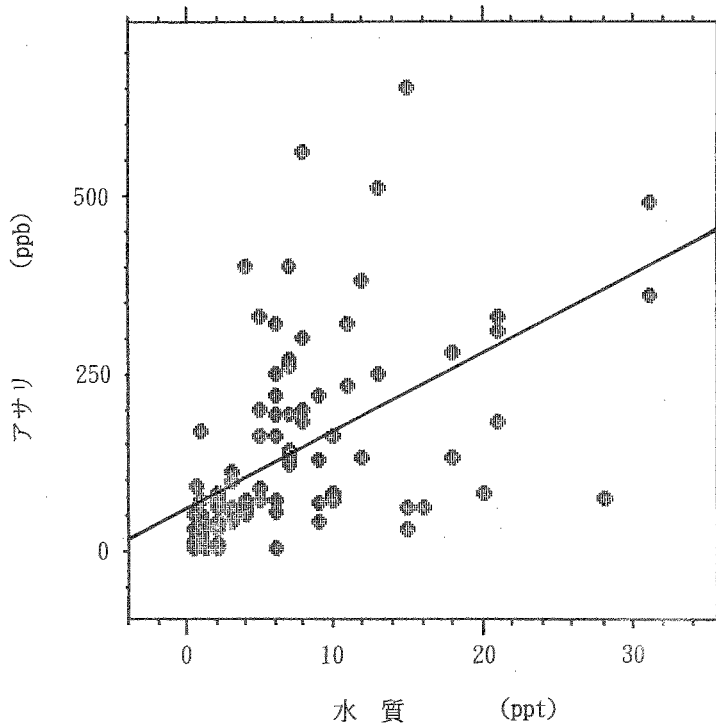


図 7 相関分析 (水質-アサリ)

《直線回帰》

$$Y = 63.39 + 10.93X$$

$$r = 0.537 \quad (n=103)$$

〈Yの信頼区間 (1- α)〉

$$Y = a + bX \pm t x s_x \sqrt{1 + 1/n + (X - mx)^2 / S_{xx}}$$

a	= 63.39	b	= 10.93	n	= 103
t	= 1.984				($\alpha = 0.05, \quad df = 101$)
s	= 115.6	(回帰からの標準偏差)			
mx	= 6.406	(Xの平均値)			
S _{xx}	= 4578.7	(Xの偏差平方和)			

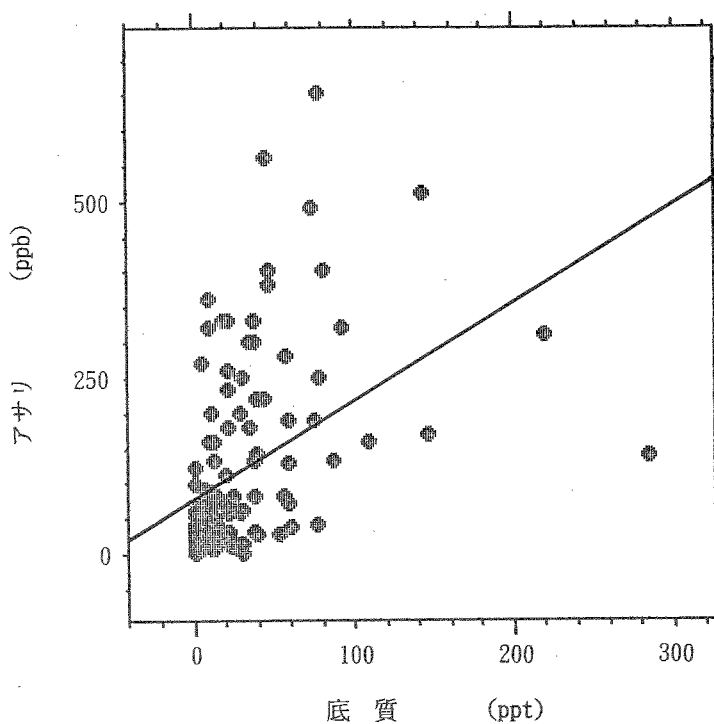


図 8 相関分析 (底質-アサリ)

《直線回帰》

$$Y = 79.65 + 1.402X$$

$$r = 0.434 \quad (n=118)$$

〈Yの信頼区間 (1- α)〉

$$Y = a + bX \pm t_x s_x \sqrt{1 + 1/n + (X - m_x)^2 / S_{xx}}$$

$$a = 79.65 \quad b = 1.402 \quad n = 118$$

$$t = 1.981 \quad (\alpha = 0.05, \quad df = 116)$$

$$s = 120.0 \quad (\text{回帰からの標準偏差})$$

$$m_x = 28.82 \quad (X \text{の平均値})$$

$$S_{xx} = 1.97E+05 \quad (X \text{の偏差平方和})$$

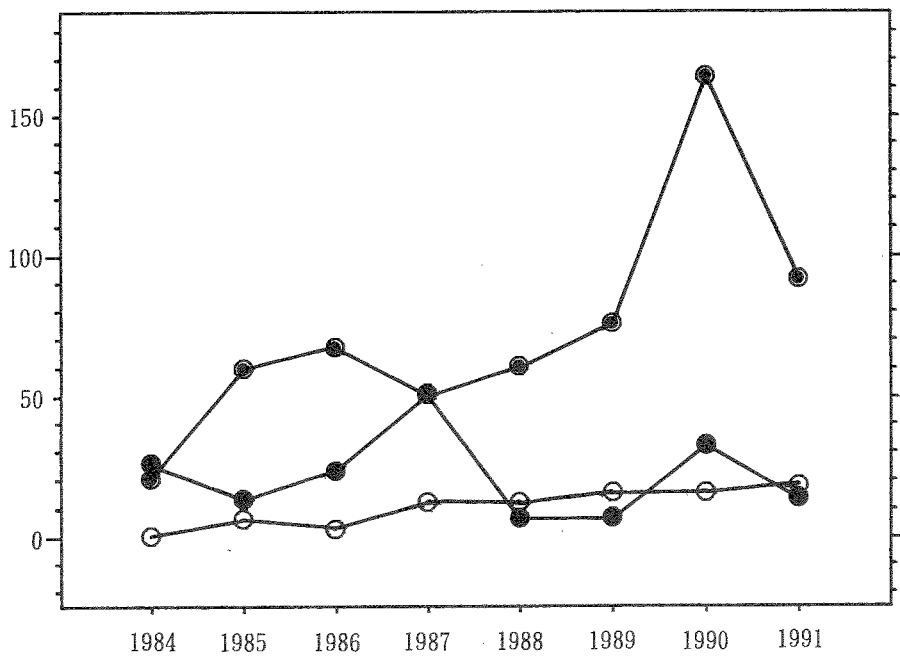


図 9 多摩川河口羽田におけるTBTの経年推移

- : 水 質 (縦軸の単位: ppt)
- : 底 質 (縦軸の単位: ppb)
- : アサリ (縦軸の単位: ppb)

適当であると判断される。一方、底質の場合は海水中のT B Tを吸着することによって、それまでの汚染の履歴を集積している。更に、アサリは海水及び底質からの直接吸収と植物連鎖を通しての生体濃縮によって、一層その周辺のT B T汚染を凝縮しているため、明確な経年推移を読み取ることができたものと考えられる。

次に、海水、底質及びアサリ中のT B T濃度の各試料間における相関性を検討した。図6-8に1984-1991年の全データを用いた海水-底質、海水-アサリ、アサリ-底質の相関図とその回帰直線を示す。いずれの場合も $p < 0.05$ において、相関性は有意であるが、中でもアサリ-底質間の相関係数が最も大きく、相関性が最も高いことが分かる。これらの結果から、今後アサリのT B T濃度は底質中濃度と共に推移していくものと推定される。

以上が東京湾全体の経年推移であるが、図9に多摩川河口羽田の水質、底質及びアサリ中濃度の経年推移を示す。多摩川河口羽田の場合も東京湾全体とほぼ同様の傾向を示している。すなわち、水質については10-50pptの間で変動し、底質及びアサリについては微増傾向を示している。

4. 4 T P T濃度の経年推移について

T B Tの場合と同様に、5定点で毎年3回ずつ合計15回採取した海水、底質及びアサリ中のT P Tの平均濃度の推移変化を標準偏差及び範囲と共にを表10-12に示す。

まず、これらのデータから経年推移の傾向を把握するために各年度間t検定を行った結果、全ての試料とも1989年あるいは1990年から有意に減少していることが明らかとなった(表7)。ここ数年来T P Tについては汚染動向が注目されていたが、関係省庁による行政指導、化審法による規制、関連業界の自主規制によって予想以上に速く低減化してきているものと考えられる。

多摩川河口においても同様に1990年から著しい減少が観測されている(図13)。ただし、低減化してきているとはいえ、生態系への影響はここ当分は無視できない状態が続くと考えられる。

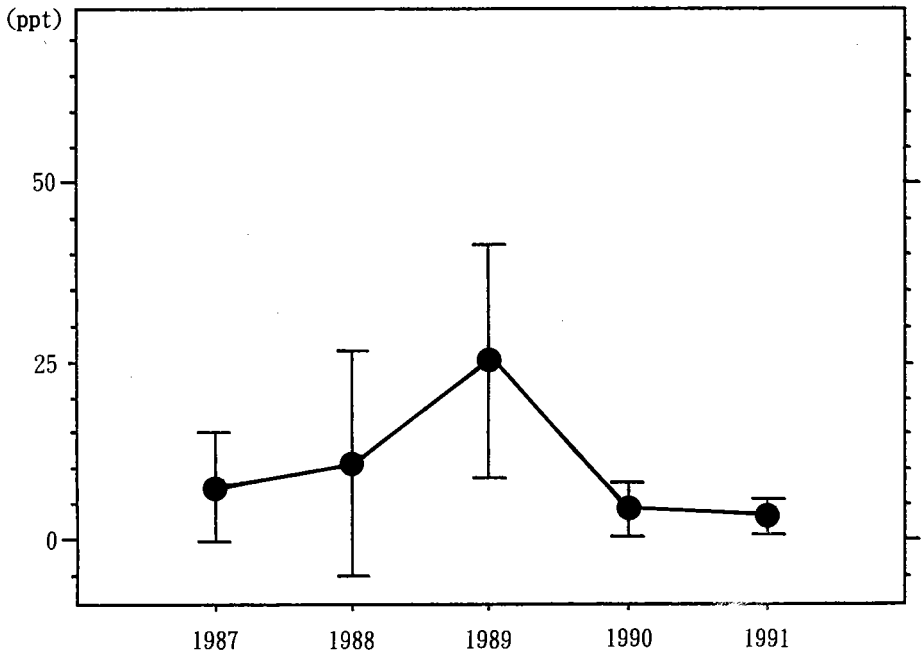


図 10 T P T の経年推移 (水質)

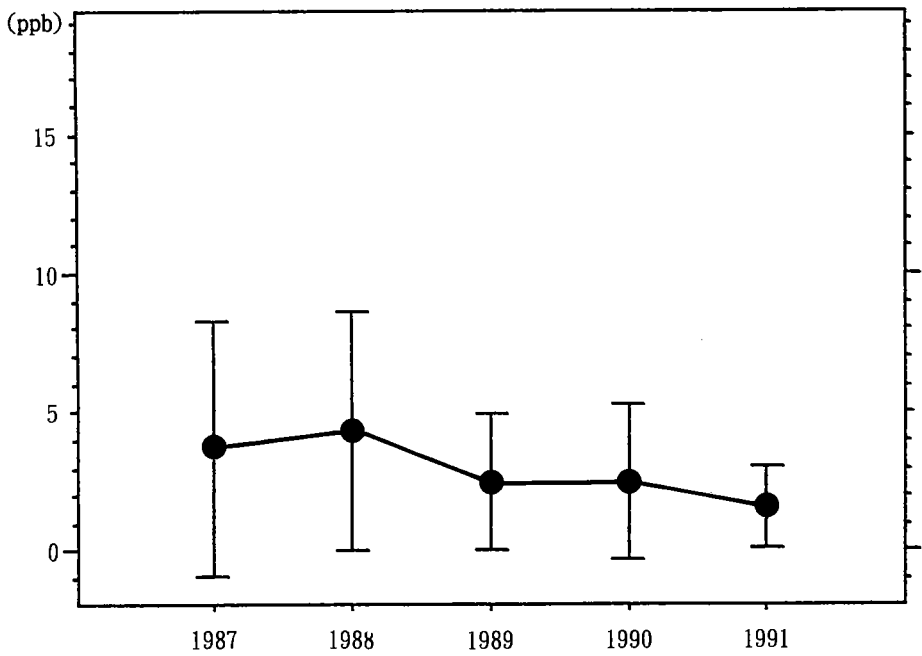


図 11 T P T の経年推移 (底質)

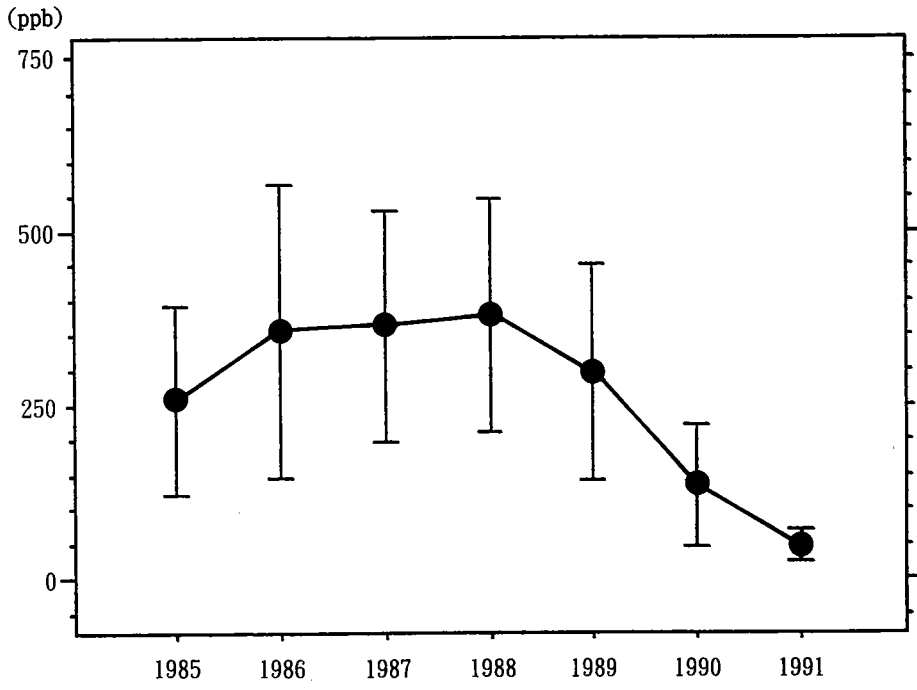


図 12 TPTの経年推移（アサリ）

表 7 年度間の t 値行列 (T P T)

(水質)		1988	1989	1990	1991	
1987		-0.716 (28)	-3.772 (27)	1.438 (28)	1.980 (27)	
1988			0.193 (27)	-0.995 (28)	-0.314 (28)	
1989				-1.147 (27)	-0.515 (27)	
1990					0.748 (28)	
(底質)		1988	1989	1990	1991	
1987		-0.393 (28)	0.896 (27)	0.891 (28)	1.692 (28)	
1988			1.435 (27)	1.432 (28)	2.355 (28)	
1989				-0.002 (27)	1.158 (27)	
1990					1.066 (28)	
(アサリ)	1986	1987	1988	1989	1990	1991
1985	-1.529 (28)	-1.896 (28)	-2.176 (28)	-0.743 (28)	-2.996 (28)	5.965 (28)
1986		-0.096 (28)	-0.318 (28)	0.882 (28)	3.801 (28)	5.683 (28)
1987			-0.251 (28)	1.124 (28)	4.722 (28)	7.270 (28)
1988				1.388 (26)	5.049 (28)	7.646 (28)
1989					3.587 (28)	6.238 (28)
1990						3.726 (28)

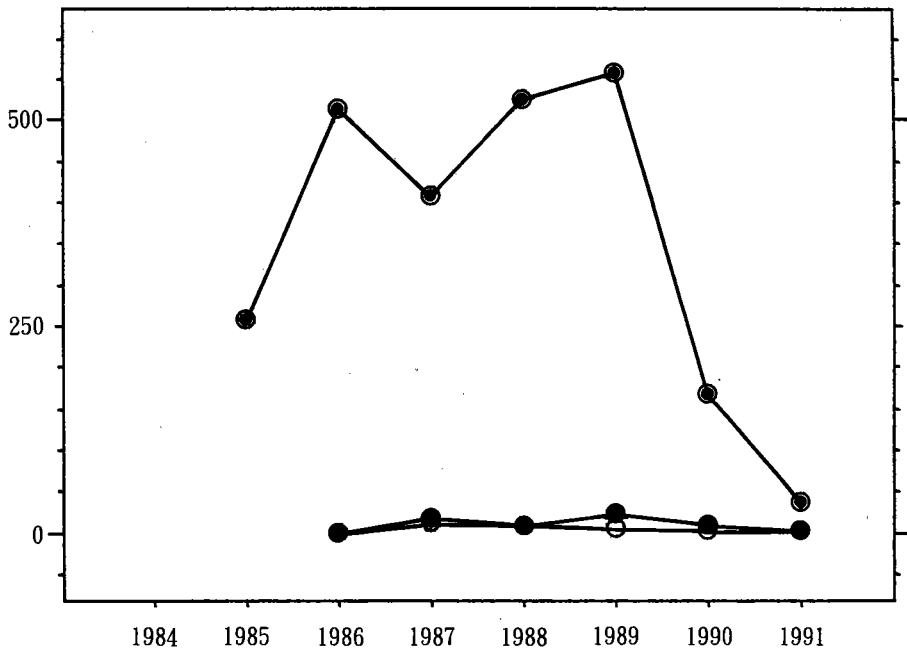


図 13 多摩川河口羽田における T P T の経年推移

- : 水 質 (縦軸の単位 : ppt)
- : 底 質 (縦軸の単位 : ppb)
- : アサリ (縦軸の単位 : ppb)

5 おわりに

本調査によって東京湾沿岸海域の有機スズ汚染は、多摩川河口域を含めかなり深刻な状態にあり、ある種の生物にとってはかなり過酷な状態になっていると考えられるレベルに達していることが明らかとなった。幸い1990年に化審法によって、製造及び輸入が規制され、また関係省庁の指導によって船底塗料に対する使用にもかなり厳しい条件が課せられることになったので、T P Tは減少傾向を示してきている。また、T B Tについても遠からず環境中に放出される量も減少すると考えられるので、汚染レベルも少しずつ低下していくものと思われる。しかし、一度破壊された生態系の回復には非常に長期間を要する、場合によっては回復できないこともある。現状における有機スズの影響が回復可能な程度であるか、不可能なほど大きいかは分かりようもないが、今後は生態系に焦点を当てた木目の細かい調査を実施し、影響を明らかにしていく必要がある。

ところで、有機スズによる世界的な汚染問題を根本的に解決するためには代替品の開発が不可欠である。現在、T B Tに匹敵する性能を有する製品は開発されていないが、わが国の技術を持ってすれば、環境に調和する、環境にやさしい船底塗料の開発も可能であろう。近い将来画期的な代替品が開発され、Goldberg 教授がジレンマから開放されることを願う。

文 献

- 1) E. D. Goldberg: TBT; An Environmental Dilemma, *Environment*, 28, 17-22, 1986.
- 2) 水口憲哉, 堀口敏広, 内山隆志: 日本水産学会秋季大会, 1990.
- 3) 井上泰: 水産土木, 16, 29-35, 1983.
- 4) 清水孝: 環境情報科学, 19-1, 74-77, 1990.
- 5) 竹内正博, 水石和子, 山野辺秀夫, 渡辺四男也, 道口正雄: 分析化学, 38, 522-528, 1989.
- 7) 竹内正博, 水石和子, 岸本清子, 風間成孔: 東京衛研年報, 35, 179-183, 1984.
- 8) 堀井正三, 山岸達典, 宮崎奉之, 金子誠二, 村上一: 東京衛研年報, 31-1, 156-160, 1980.
- 9) 安野哲子, 荻野周三, 小野綾子, 大畠敏子, 遠藤英微: 東京衛研年報, 31-1, 185-189, 1980.
- 10) 日本海難防止協会: 海洋汚染防止の調査研究事業報告書—海上流入物質の海洋生態系に及ぼす影響の調査研究 (平成元年度)
- 11) 日本水産学会編: 海洋生物のP C B汚染 (恒星社厚生閣)