

大容量試料を用いた改良測定法による海水中有機スズ化合物の定量 及び海水中での存在状態の考察

隠塚俊満*・田中博之*

Modified analytical method for Organotin Compounds in high-volume water samples, and concentrations in sea water and suspended solids in Hiroshima Bay

Toshimitsu ONDUKA* and Hiroyuki TANAKA*

Abstract To analyze low concentrations of Organotin compounds (OTs) in sea water, we modified a standard analytical method for high-volume water samples. Σ OT concentrations of Hiroshima bay and Kure port measured by this method were 3.2-11ng/L in surface sea-water and 1.4-4.7ng/L in suspended solids. Higher concentrations of Σ OTs occurred more as the dissolved form than as the particulate form. The ratios of dissolved forms to particulate ones ranged from 0.51: 0.49 to 0.81: 0.19. Results showed a positive correlation between Σ OT concentration and suspended solids weight.

Key Words: Organotin compounds(OTs), Hiroshima bay, suspended solid(SS), environmental dynamics

有機スズ化合物 (OTs) はスズ原子にアルキル基やフェニル基が共有結合する構造を有し, 官能基が1個結合するモノ体から4個結合するテトラ体まで多くの化合物から構成される化合物群である。これらのOTsはプラスチックの可塑剤や化学反応の触媒として各種化学工業で使用されるとともに, その殺生物能を利用して農薬や木材防腐剤, 船底塗料, 漁網防汚剤として使用されてきた (杉田, 1992)。OTsの毒性はアルキル基の鎖長がC₄のブチル基で, またトリ体で最も強い。そのため, トリブチルスズ化合物 (TBT) が最も多く船底防汚塗料などの殺生物剤として使用された。また, 日本では一時期トリフェニルスズ化合物 (TPT) も使用された。これら OTs 含有船底防汚塗料は防汚効果に優れ, 比較的安価で, 耐久性があるため広く使用されてきた。また, 水流で塗料表面を研磨し, 絶えず新しい殺生物能の強い塗料面を露出させる自己研磨型塗料の開発も OTs 含有船底防汚塗料の普及に拍車をかけた。

水生生物に関する OTs の毒性試験報告は毒性が強く, かつ広く使用されている TBT に関するものが多い (U.S.EPA., 1996)。貝類の慢性毒性試験では数 ng/L で影響があり (Bryan *et al.*, 1989, Gibbs *et al.*, 1991, Horiguchi *et al.*, 1995), 魚類を使った初期生活段階毒性試験では数 μ g/L またはそれ以下の濃度で影響が出ている (Vries *et al.*, 1991; Fent *et al.*, 1992; Triebkorn *et al.*, 1994)。また, 一部の巻貝類では TBT 汚染が激しい自然環境中でインボセックスが確認されている (堀口ら, 1992; Evans *et al.*, 1995; Smith, 1996; Bech, 2002)。TPT については TBT に及ばないものの強い毒性を持つ事が報告されている (小山ら, 1992)。

日本では OTs の一連の海洋環境に及ぼす多大な影響から, 業界による自主規制や「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法) によって使用の規制が行われ, その結果, 海水中における濃度は規制が始まった1990年以降減少し, ここ数年は低濃度

2004年8月20日受理 (Received on August 20, 2004)

* 瀬戸内海区水産研究所 〒739-0452 広島県佐伯郡大野町丸石2-17-5 (National Research Institute of Fisheries and Environment of Inland Sea, 2-17-5, Maruishi, ohno, saeki, 739-0452, Japan)

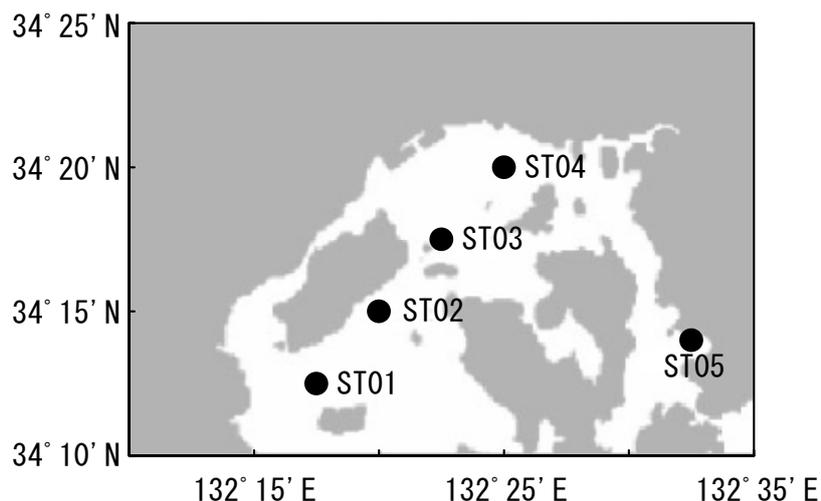


Fig. 1. Sampling location in Hiroshima Bay and Kure Port. Seawater samples were collected from Sts. 1 to 5 (shown as ●)

で横ばい傾向にある（環境省環境保健部環境安全課，2002）。そのため，TBT，TPTは現在環境省が提案する水試料測定法では検出限界（TBT 3ng/L，TPT 1ng/L）以下の地点が多く，2001年調査における検出頻度はTBTで13/96，TPTで3/96であった（環境省環境保健部環境安全課，2002）。しかし，OTsは内分泌攪乱能を持ち，また非常に低濃度で水生生物に影響がある（Bryan *et al.*, 1988；Khan *et al.*, 1993；Osada *et al.*, 1993）。ちなみに，既報で一番低い影響濃度はTBT濃度で1ng/Lである（Horiguchi *et al.*, 1995）。さらにTPTについてはTBTと異なり食物網を通し生物濃縮するという報告（池田ら，2002）もあり，低濃度でのOTs動態解明が重要である。

本研究ではより低濃度まで海水中OTs濃度を測定するため，環境庁による水質分析法（環境庁環境保健部環境安全課，1998）を以下のように改変し，表層水中OTs濃度を測定した。具体的には，分析に供する海水試料を1Lから9Lに増量し，分析に用いる誘導化剤を精製して使用した。また，分析に使用する蒸留水についてもタンクに保存されていた蒸留水ではなく，蒸留装置から直接採取した蒸留水を使用した。一方，浮遊懸濁態物質（SS）中のOTs濃度については環境庁による底質分析法（環境庁環境保健部環境安全課，1998）を準用した方法で測定し，海水中でのOTsの存在状態を考察した。

材料と方法

試料

分析に用いた試料は瀬戸内海区水産研究所所属のし

らふじ丸で広島湾及び呉港のST1～ST5にて採取した（Fig.1）。海水は表層水をバケツで採取し，表層水をガラス繊維ろ紙（GFC，Whatman）でろ過したものをろ過水とし，ろ紙に捕捉された粒子をSSとした。それぞれろ過水を溶存態，SSを懸濁態として分析に供した。

分析法

1. 分析法の概要

環境庁による分析法（環境庁環境保健部環境安全課，1998）を一部改変してOTsを測定した。改変点としては，誘導化剤テトラエチルホウ酸ナトリウム（ NaBEt_4 ）を精製して使用したこと，分析に用いる蒸留水を蒸留装置から直接採取した蒸留水を使用したこと，海水中OTs分析法にてサンプル量を1Lから9Lへ増量し，それに伴い分析に使用する試薬量を増量したことである。また，SS中OTs分析法では環境省による底質分析法を準用し，SSを吸着したガラス繊維ろ紙ごと分析することによりSS中OTs濃度を測定した。

測定したOTsはモノブチルスズ化合物（MBT），ジブチルスズ化合物（DBT），TBT，モノフェニルスズ化合物（MPT），ジフェニルスズ化合物（DPT），TPTの6種類である。これらの物質は有機スズ化合物イオンに陰性基が配位した物質であるが，今回の測定法では陰性基を塩素イオンで置換して測定した。そのため標準物質としてはモノブチルスズトリクロライド（MBTCl），ジブチルスズジクロライド（DBTCl），トリブチルスズクロライド（TBTCl），モノフェニルスズトリクロライド（MPTCl），ジフェニルスズ

Table 1. Organotin standards

Compound	abbreviation	company	purity (%)
Monobutyltin chloride	MBTCI	Aldrich	95
Dibutyltin dichloride	DBTCI	Tokyo kasei Kogyo	97
Tributyltin chloride	TBTCI	Tokyo Kasei Kogyo	95
Tetrabutyltin	TeBT	Hayashi Pure Chemical	99.2
Monophenyltin trichloride	MPTCI	Albrich	98
Diphenyltin dichloride	DPTCI	Albrich	96
Triphenyltin chloride	TPTCI	Tokyo Kasei Kogyo	98
Tetraphenyltin	TePT	Hayashi Pure Chemical	94.7
Monobutyltin chloride- d_9	MBTCI- d_9	Hayashi Pure Chemical	99.6
Dibutyltin dichloride- d_{18}	DBTCI- d_{18}	Hayashi Pure Chemical	97.2
Tributyltin chloride- d_{27}	TBTCI- d_{27}	Hayashi Pure Chemical	91.5
Monophenyltin trichloride- d_5	MPTCI- d_5	Hayashi Pure Chemical	98.3
Diphenyltin dichloride- d_{10}	DPTCI- d_{10}	Hayashi Pure Chemical	97.2
Triphenyltin chloride- d_{15}	TPTCI- d_{15}	Hayashi Pure Chemical	97.3

ジクロライド (DPTCI), トリフェニルスズクロライド (TPTCI) の混合ヘキサン溶液を使用した。また, OTs は Strem Chemicals 社製 NaBEt_4 でエチル化した後分析した。使用した OTs 試薬は Table 1 にまとめた。

2. 試薬の調製

NaBEt_4 は田尻ら (1999) の方法に準じ精製して使用した。 NaBEt_4 10% 水溶液を孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の親水性ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) メンブレンフィルター (Advantec) でろ過した後, 2000rpm, 3分遠心分離し上清を得た。溶液の1/10量のヘキサンを添加して2分間振とうし, 相分離を行った後ヘキサン層を除いた。この抽出をさらに2回繰り返し, 実験に用いた。なお, 分析には調製1ヶ月以内の NaBEt_4 溶液を用いた。サロゲート溶液として MBTCI- d_9 , DBTCI- d_{18} , TBTCI- d_{27} , MPTCI- d_5 , DPTCI- d_{10} , TPTCI- d_{15} , 濃度それぞれ $88.6 \mu\text{g/L}$, $337 \mu\text{g/L}$, $267 \mu\text{g/L}$, $51.1 \mu\text{g/L}$, $168 \mu\text{g/L}$, $413 \mu\text{g/L}$ の混合ヘキサン溶液を調製した。また, 内標準混合溶液としてテトラブチルスズ (TeBT)- d_{36} , テトラフェニルスズ (TePT)- d_{20} , 濃度それぞれ $813 \mu\text{g/L}$, $1020 \mu\text{g/L}$ の混合ヘキサン溶液を調製した。

3. 海水中 OTs 分析法

海水中 OTs 濃度は環境庁による水質分析法 (環境庁環境保健部環境安全課, 1998) を以下に示すように変更し測定した。分析に供した海水試料を1Lから9Lに増量し, サンプル量の増量に伴って分析に用いる試薬の量を増量した。

具体的な操作としては, 10L 試料ビンに海水9Lを取り, 海水をスターラーで攪拌しながら前記サロゲート溶液 $20 \mu\text{L}$ ($1.77\text{ng MBTCI-}d_9$, 6.74ng

$\text{DBTCI-}d_{18}$, $5.34\text{ng TBTCI-}d_{27}$, $1.02\text{ng MPTCI-}d_5$, $3.36\text{ng DPTCI-}d_{10}$, $8.25\text{ng TPTCI-}d_{15}$) を添加した。また, 酢酸 1.5mL , pH5に調整した2M酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 20mL , 10% NaBEt_4 1mL を加えた。ヘキサン 250mL を加え1時間攪拌後静置し, ヘキサン層を分離後 500mL 分液ロートに駒込ピペットでヘキサン層を回収した。さらにヘキサン 150mL を試料ビンに加え同様に操作し, ヘキサン層を回収し, 前のヘキサンと合わせた。分液ロートに無水硫酸ナトリウムを 10g 加え攪拌して脱水後, 濃縮装置 (Turbo Vap II, Zymark) でヘキサンを約 1mL まで濃縮した。ヘキサン 2mL でコンディショニングしたフロリジルカラム (Sep-Pak+ florisil, Waters) に濃縮液を添加し, 5% ジエチルエーテル-ヘキサン 6mL で溶出した。前記内標準溶液 $20 \mu\text{L}$ ($16.3\text{ng TeBT-}d_{36}$, $20.4\text{ng TePT-}d_{20}$) を添加し, 窒素気流下で 0.1mL まで濃縮し, GC/MS の試料とした。

4. SS 中 OTs 分析法

SS 中 OTs 濃度は環境庁による底質分析法 (環境庁環境保健部環境安全課, 1998) を準用した方法で測定した。すなわち, SS をろ過したろ紙をハサミでろ紙ごと細かくしたものを底質とみなし, 以下のとおり環境省による底質分析法で測定した。

SS をろ過したろ紙ははさみで細かくし, これを 50mL の遠沈管に入れ, 前記サロゲート溶液 $20 \mu\text{L}$ ($1.77\text{ng MBTCI-}d_9$, $6.74\text{ng DBTCI-}d_{18}$, $5.34\text{ng TBTCI-}d_{27}$, $1.02\text{ng MPTCI-}d_5$, $3.36\text{ng DPTCI-}d_{10}$, $8.25\text{ng TPTCI-}d_{15}$) を添加した。1M塩酸-メタノール/酢酸エチル (1:1) 混合溶液 10mL を加え20分振とう抽出した。抽出液を No. 5 A のろ紙で吸引ろ過し回収した。残さを遠沈管に戻し1M塩酸-メタ

ノール / 酢酸エチル (1:1) 混合溶液10mLを加え、20分間振とう抽出し再度 No.5 A のろ紙で吸引ろ過した。さらに1M塩酸-メタノール/酢酸エチル(1:1)混合溶液5mLで残さを洗浄した。2回のろ過により得られたろ液と洗浄液を合わせた後、約38℃の湯浴上、窒素気流下で酢酸エチル臭がなくなるまで濃縮し、pH5の2M酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液20mL、10%NaBEt₄ 0.5mLを加え10分間振とうした。ヘキサン5mLで2回振とう抽出してヘキサンを回収し、窒素気流下で約1mLまで濃縮した。2mLのヘキサンで調製したフロリジルカラム (Sep-Pak+ florisil, Waters) に濃縮液を添加し、5%ジエチルエーテル-ヘキサン6mLで溶出した。前記内標準溶液20μL (16.3ng TeBT-*d*₃₆, 20.4ng TePT-*d*₂₀) を添加し、窒素気流下で0.1mLまで濃縮し、GC/MSの試料とした。

5. 検量線用標準試料調製法

標準試料についても分析時毎に誘導体化し、検量線用試料を調製した。25mL試験管に3% NaCl水溶液15mLを取り、標準 OTs 混合溶液 (約1000ng/L) を0-0.2ml添加し、数濃度を調製した。前記サロゲート溶液20μL (8.86ng MBTCl-*d*₉, 33.7ng DBTCl-*d*₁₈, 26.7ng TBTCl-*d*₂₇, 5.11ng MPTCl-*d*₅, 16.8ng DPTCl-*d*₁₀, 41.3ng TPTCl-*d*₁₅) を添加した。pH5の2M酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液0.5mL、10%NaBEt₄ 0.3mLを加えた。20分間振とう後ヘキサン3mLを加え10分間振とう後静置し、ヘキサン層を分離後少量濃縮管にヘキサン層を回収した。同様の操作を繰り返し、前のヘキサンに合わせた。前記内標準溶液20μL (81.3ng TeBT-*d*₃₆, 102ng TePT-*d*₂₀) を添加し、窒素気流下で0.5mLまで濃縮し、GC/MSの試料とした。

6. GC-MS 分析条件

キャピラリーカラムとしてDB5-MS (長さ30m, 0.25mmID, Agilent Technologies) を装着したGC/MS (HP5890 II, 5972) 用い、以下の条件で分析した。注入口の温度は290℃とし、検出器の部分に300℃の温度をかけた。カラム温度は60℃で2分間保持した後、20℃/分で130℃まで昇温、引き続き10℃/分で210℃まで昇温後、5℃/分で300℃まで昇温し、2分間保持のプログラムによった。1検体に要する分析時間は30分であった。SIMモードでMBT, DBT, TBT, MPT, DPT, TPTとそれぞれの*d*体, TeBT-*d*₃₆, TePT-*d*₂₀を定量した。モニターイオン、確認イオンはそれぞれ*m/z*でMBT:235,

233, DBT:261, 263, TBT:263, 261, MPT:253, 255, DPT:303, 301, TPT:313, 301, MBTCl-*d*₉:244, 242, DBTCl-*d*₁₈:279, 281, TBTCl-*d*₂₇:318, 316, MPTCl-*d*₅:260, 258, DPTCl-*d*₁₀:313, 311, TPTCl-*d*₁₅:366, 364, TeBT-*d*₃₆:318, 316, TePT-*d*₂₀:366, 364とした。内標準物質でOTsと*d*体の定量値を補正後、OTsそれぞれに対応する*d*体の回収率で定量値を補正し、標準試料を基準にして検量線を作成し濃度を計算した。

結果と考察

分析法の改変

OTsのクロマトグラムをFig.2に示す。海水中OTsを感度良く分析するために、環境省による分析法を基に、分析試料の量を多くすることを検討した。環境省による分析法では1Lの水を分析に供するが、これを9Lにして分析した。しかし、サンプル量を多くするとOTsの値だけでなくblank値も高くなり、定量値の信頼性が低いものになってしまった。特にMPTでは妨害ピークが存在し、濃度が低いサンプルは適切に定量できなかった (Fig.3 a, b)。

しかし、田尾らの方法により誘導化剤を精製して利用することにより、blankの低下、妨害ピークの減少が見られた (Fig.3 c, d)。また、DPTなどのOTsはプラスチックの可塑剤に利用されているため、その影響を考慮して分析に使用する蒸留水はタンクに保存されたものではなく、蒸留装置から直接採取して利用した。

このような分析法の改変の結果、OTsを添加していない0ng/L標準試料のクロマトグラフ (Fig.4) から得られたアバンドランスを元に、海水およびSSについて試料9Lとして計算するとS/N比が3に相当する濃度は海水でそれぞれMBT 0.1ng/L, DBT 0.05ng/L, TBT 0.06ng/L, MPT 0.5ng/L, DPT 0.01ng/L, TPT 0.01ng/Lとなった。

海水中における OTs の存在状態

表層水、ろ過水、SS中有機スズ化合物濃度をTable.2に示した。ろ過水とSS中のOTs濃度を合計するとほぼ表層水の濃度となった (Table 2 a, b, c)。しかし、時期、地点により、ろ過水の濃度が表層水の濃度と同等または超える状態が見られた (2002 Oct. ST02等)。また、ろ過水とSS中のOTs濃度を表層水のOTs濃度で割ることにより溶存態中および懸濁態中OTsの存在割合を計算した (Table 2 d, e)。

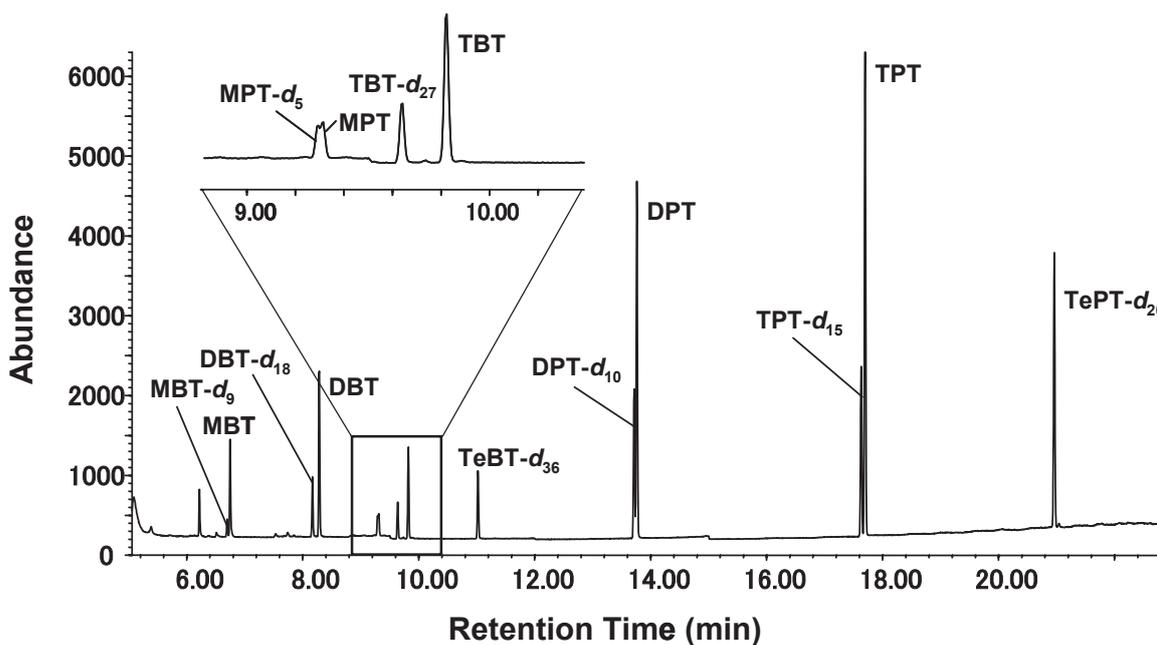


Fig. 2. GC-MS chromatograms of OTs standard solution

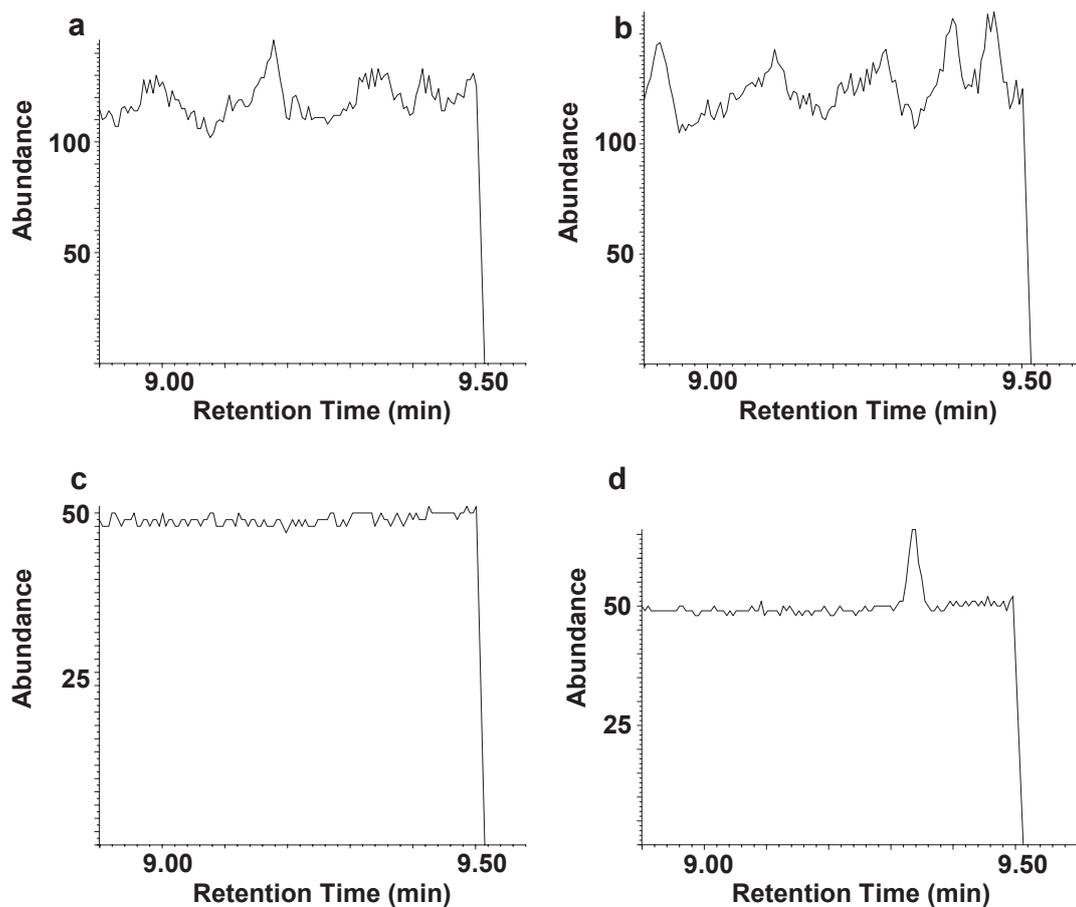


Fig. 3. GC-MS (m/z 253) chromatograms of 0ng/ml (a, c) and 50ng/L (b, d), MPT standard samples. Chromatograms of MPT standard samples ethylated by non-refined NaBEt_4 and those ethylated by refined NaBEt_4 were a, c and b, d, respectively.

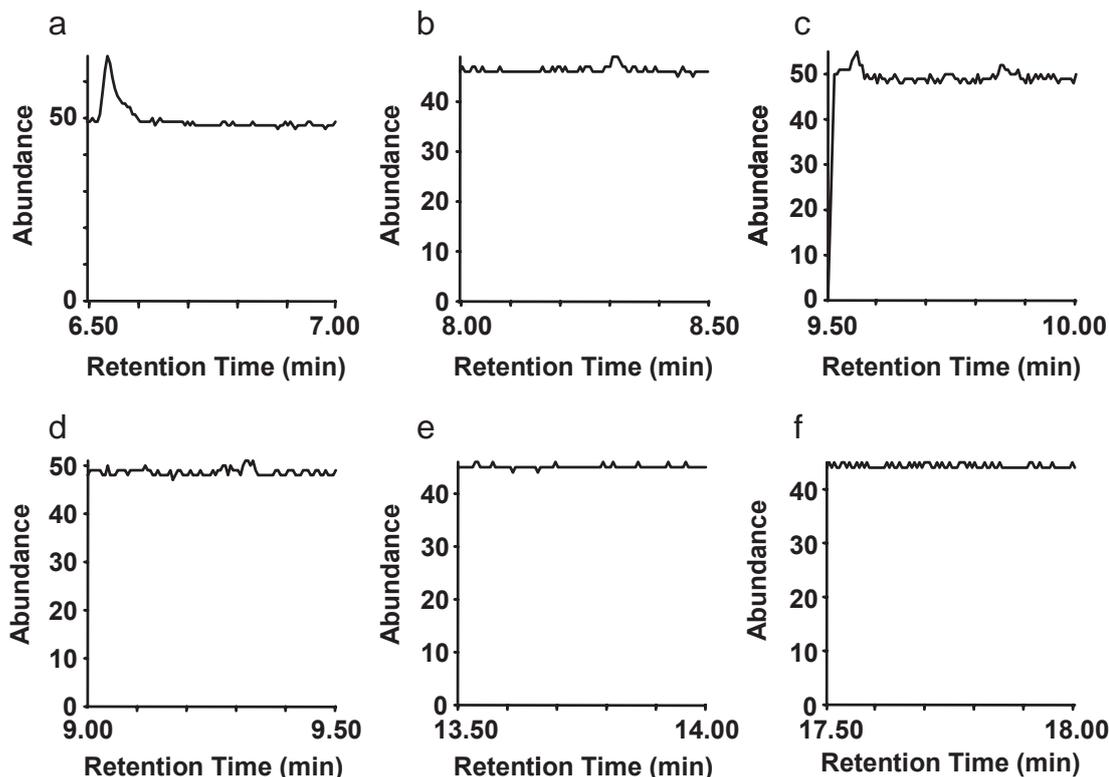


Fig. 4. GC-MS chromatograms of 0 ng/ml OTs standard samples. a : MBT (m/z 235). b : DBT (m/z 261). c : TBT (m/z 263). d : MPT (m/z 255). e : DPT (m/z 303). f : TPT (m/z 351).

しかし、時期、地点により比率が1を超える場合が出現するため、ろ過水とSS中のOTs合計濃度を利用して濃度の割合の計算を行った。その結果溶存態0.51-0.81 (Table 2 g), SSに0.19-0.49 (Table 2 h)となり多くのOTsは溶存態として存在していた。また、ブチルスズ化合物 (BTs), フェニルスズ化合物 (PTs) 合計濃度においても同様に濃度の割合を計算すると、それぞれ溶存態に0.58-0.82, 0.21-0.88 (Table 2 g), SSに0.18-0.42, 0.12-0.79 (Table 2 h)となり、BTs, PTsともOTsとほぼ同様の傾向が見られた。

海水中 OTs 濃度と SS 重量の関係

表層水中 OTs 濃度と SS 重量の関係を Fig. 5 a に示した。近似直線をとると R^2 値は0.71となり、濃度と SS 重量の間に正の相関関係が認められた。また、この相関関係は季節により傾きや切片が異なることが示唆された。ろ過海水中 OTs 濃度と SS 重量の関係 (Fig. 5 b) については、 R^2 値は0.070となり、四季を通じて濃度と SS 重量の間に正の相関関係は認められなかった。しかし、季節ごとに見ると、傾きや切片が異なるものの、濃度と SS 重量の間に正の相関関係が示唆された。一方、SS 中 OTs 濃度と SS 重量の関係 (Fig. 5 c) を見ると、例外はあるものの SS 重量が変化し

ても SS 中の濃度はあまり変化しないことが示された。

結果と考察

前述の通り、日本では業界による自主規制や法律により OTs の使用規制が行われ、その結果海水中における濃度は減少してきている。国際的に見ても、国際海事機関 (IMO) が TBT の使用を段階的に規制し 2008 年での使用禁止を打ち出しており、日本同様海水中の濃度は将来減少するものと考えられる。しかし、底泥中にはまだ高濃度の OTs が残留しており (環境省環境保健部環境安全課, 2002), OTs はごく微量で海洋生物に影響を与えるため、この底質からの二次的な汚染は無視できないものと思われる。この底質からの汚染状況を考える際には実験系でのデータもさることながら、実際のフィールドでの OTs の生物濃縮と環境動態の解明が重要である。OTs の生物濃縮については多くの研究が行われており、その実態がかなり明らかになってきている。しかし、環境動態に関しては、OTs の汚染が激しい地点での研究は多く存在するが、水系への汚濁負荷が少ない環境で底質からの汚染が考えられる地点において、OTs の動態を解明した研究は皆無である。また、この種の研究を行う際に

Table 2 . Concentrations of Σ OTs in sea waters and in SS in four seasons (ng/L), and proportional environmental dynamics

	No.	a surface water	b filtered water	c suspended solid	d b/a	e c/a	f (b+c)/a	g b/(b+c)	h c/(b+c)
Σ OTs									
2002 July	ST02	9.4	5.7	1.4	0.61	0.15	0.75	0.81	0.19
	ST04	11	6.4	1.5	0.57	0.13	0.70	0.81	0.19
2002 October	ST02	3.2	3.8	1.9	1.2	0.60	1.8	0.66	0.34
	ST04	4.7	4.8	4.7	1.0	1.0	2.0	0.51	0.49
	ST05	7.1	6.7	2.6	0.95	0.37	1.3	0.72	0.28
2003 January	ST02	5.6	5.3	2.1	0.95	0.38	1.3	0.71	0.29
	ST04	8.0	7.5	1.8	0.94	0.22	1.2	0.81	0.19
2003 April	ST02	6.2	4.2	2.4	0.68	0.38	1.1	0.64	0.36
	ST04	6.8	9.5	1.7	1.4	0.26	1.7	0.85	0.15
	ST05	6.1	7.0	1.9	1.1	0.31	1.5	0.79	0.21
2003 July	ST01	4.7	4.9	2.5	1.1	0.53	1.6	0.66	0.34
	ST02	4.1	3.3	1.7	0.81	0.42	1.2	0.66	0.34
	ST03	4.2	7.4	4.4	1.7	1.1	2.8	0.62	0.38
	ST04	5.4	9.1	2.8	1.7	0.51	2.2	0.77	0.23
Σ BTs									
2002 July	ST02	8.7	5.3	1.1	0.61	0.13	0.74	0.82	0.18
	ST04	11	6.0	1.3	0.56	0.12	0.67	0.82	0.18
2002 October	ST02	3.0	3.6	1.4	1.2	0.47	1.7	0.72	0.28
	ST04	4.5	4.5	3.3	1.0	0.74	1.7	0.58	0.42
	ST05	6.5	6.2	2.0	0.96	0.30	1.3	0.76	0.24
2003 January	ST02	4.8	4.8	1.6	0.99	0.34	1.3	0.75	0.25
	ST04	7.2	6.9	1.3	0.96	0.18	1.1	0.84	0.16
2003 April	ST02	5.4	3.8	2.1	0.71	0.39	1.1	0.65	0.35
	ST04	6.0	9.1	1.6	1.5	0.26	1.8	0.85	0.15
	ST05	5.2	6.5	1.5	1.3	0.30	1.6	0.81	0.19
2003 July	ST01	4.4	4.9	2.5	1.1	0.56	1.7	0.66	0.34
	ST02	3.9	3.2	1.7	0.82	0.43	1.3	0.65	0.35
	ST03	4.2	7.3	4.4	1.7	1.1	2.8	0.62	0.38
	ST04	5.4	9.0	2.8	1.7	0.51	2.2	0.76	0.24
Σ PTs									
2002 July	ST02	0.70	0.41	0.24	0.58	0.34	0.92	0.63	0.37
	ST04	0.54	0.45	0.24	0.84	0.44	1.3	0.66	0.34
2002 October	ST02	0.27	0.21	0.55	0.76	2.0	2.8	0.28	0.72
	ST04	0.29	0.38	1.5	1.3	5.1	6.4	0.21	0.79
	ST05	0.57	0.49	0.63	0.86	1.1	2.0	0.44	0.56
2003 January	ST02	0.74	0.52	0.50	0.71	0.67	1.4	0.51	0.49
	ST04	0.75	0.57	0.46	0.76	0.62	1.4	0.55	0.45
2003 April	ST02	0.86	0.38	0.26	0.44	0.31	0.74	0.59	0.41
	ST04	0.78	0.46	0.17	0.59	0.21	0.80	0.73	0.27
	ST05	0.92	0.51	0.35	0.55	0.38	0.93	0.59	0.41
2003 July	ST01	0.27	0.031	0.016	0.11	0.06	0.17	0.66	0.34
	ST02	0.16	0.083	0.021	0.53	0.14	0.67	0.80	0.20
	ST03	0.036	0.035	0.033	0.98	0.94	1.9	0.51	0.49
	ST04	0.033	0.13	0.018	3.8	0.54	4.4	0.88	0.12

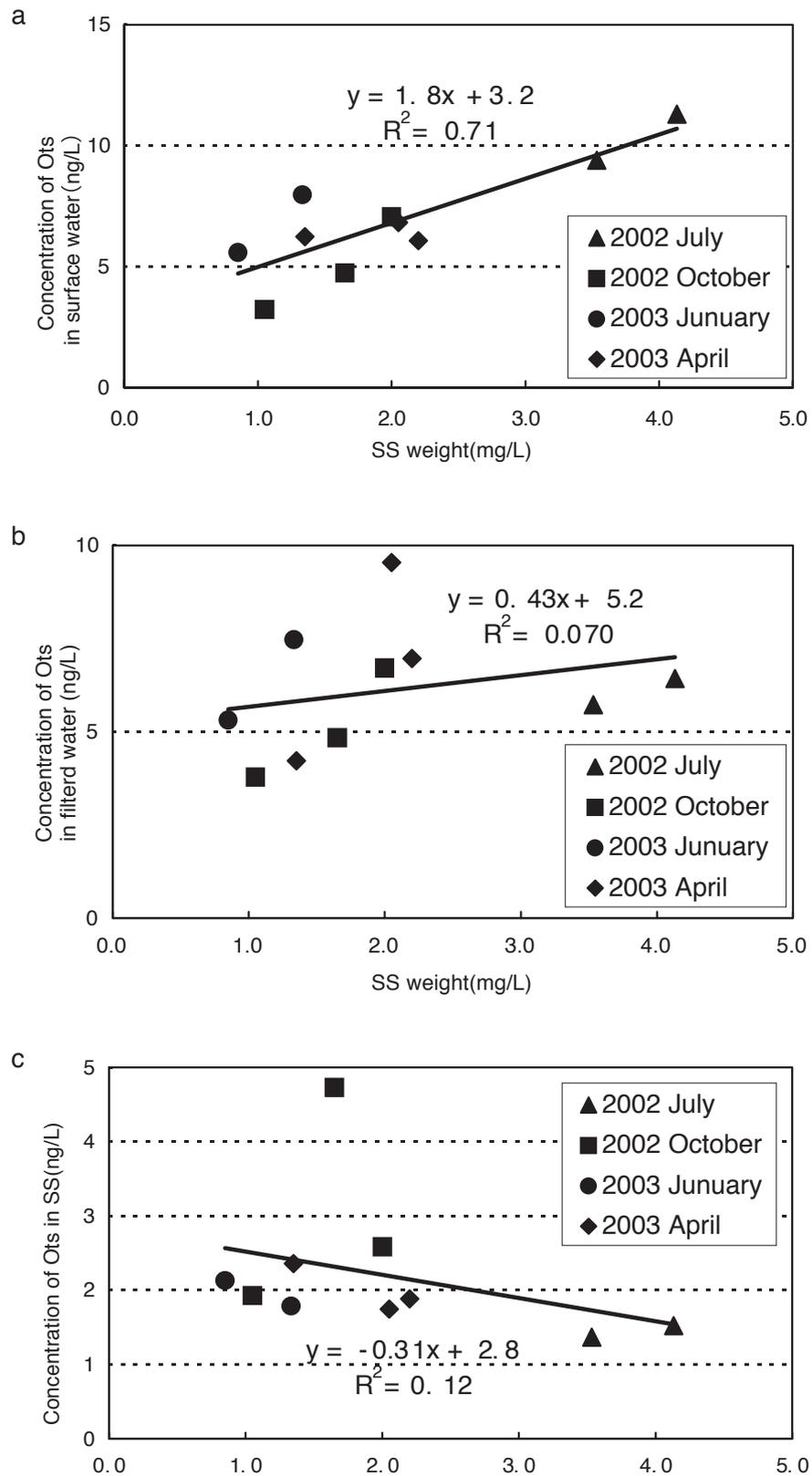


Fig. 5. Relationship between SOTs concentration and SS weight. a : SOTs concentration in surface water versus SS weight. b : SOTs concentration in filtered water versus SS weight. c : SOTs concentration in SS versus SS weight.

は従来の方法では検出限界以下である濃度においても精度良く OTs 濃度を測定する必要があり、分析法の改良を行う必要があった。

今回の測定法では既法よりサンプル量を10倍程度増やしたため、OTs を10倍程度感度良く分析が可能になることが期待された。海水試料9LとするとS/N比が3に相当する濃度は海水でそれぞれMBT 0.1ng/L, DBT 0.05ng/L, TBT 0.06ng/L, MPT 0.5ng/L, DPT 0.01ng/L, TPT 0.01ng/Lとなった。一方環境省による分析法では検出限界がそれぞれDBT 0.42ng/L, TBT 0.31ng/L, MPT 0.55ng/L, DPT 0.25ng/L, TPT 0.17ng/Lである。S/N比と検出限界では数値の計算方法が異なるため一概には比較できないが、MPTなど物質によっては測定感度がほとんど変わらないものも存在した。今回サンプル量を10倍にすることにより、毒性の強いTBTやTPTの測定感度を向上させることができた。

今回の海水中 OTs 濃度測定では、時期、地点によってはろ過水とSS中の濃度の合計が表層水中の濃度を超える状態が見られた (Table 2)。この原因としては、低濃度での測定による誤差の上昇や含まれるSS中のOTsの誘導体化が不十分である可能性が考えられた。しかし、ろ過水中とSS中の合計値は大きい場合でも表層水のOTs濃度の2倍程度であり、非常に低濃度の測定値であることを考慮すると特に悪い精度ではないと考えられる。

本研究の結果では、海水中 OTs の多くは溶存態として存在しており、海水中 OTs が懸濁態として存在するという過去の報告 (Randall *et al.*, 1986) と相反する結論となった。しかし、最近の瀬戸内海での報告 (田尾ら, 1999) では海水中ではBTs, PTsの多くは溶存態として存在しており、本研究の結果と一致している。過去の報告は汚染の激しい時期、地点の報告がほとんどであり、今回のような条件では有機スズ化合物の挙動が異なることが推測された。

また、表層水中 OTs 濃度とSS重量の間には正の相関が認められた (Fig. 5 a)。また、季節ごとに見ていくと季節により傾きや切片が異なる事が示された。ろ過海水中 OTs 濃度とSS重量の関係 (Fig. 5 b) においては、年間を通して正の相関関係は示されなかった。しかし、季節ごとに見ると、季節により傾きや切片が異なるものの、OTs濃度とSS重量の間に正の相関関係が存在した。そのため、海水中 OTs 濃度はSS重量のみに依存して濃度に変化するわけではないことが示唆された。つまり、海水中の懸濁態 OTs 濃度はSS濃度に依存して高くなり、溶存態 OTs 濃度

はSS濃度が大きくなる環境中で高くなると考えられた。この2つの要因が重なることにより、SS重量が大きくなると海水中 OTs 濃度が高くなると推測された。

OTs の存在状態や OTs 濃度のSS重量との関係について全体の傾向から外れる地点、時期が存在するが、これらのほとんどがST4のデータである。ST4は太田川の河口に近く、河川水の影響を受けやすい地点であるため、河川水の影響についても考慮する必要がある。

文 献

- Bech M, 2002: A survey of imposex in muricids from 1996 to 2000 and identification of optional indicators of tributyltin contamination along the east coast of Phuket Island, Thailand, *Mar.Pollut.Bull.*, **44**, 887-896.
- Bryan G. W., Gibbs P. E., Hummerstone L. G. and Burt G. R., 1986: The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England: Evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints, *J.Mar.Biol.Ass.U.K.*, **66**, 611-640.
- Bryan G. W., Gibbs P. E., Huggett R. J., Curtis L. A., Bailey D. S. and Dauer D. M., 1989: Effects of tributyltin pollution on the mud snail, *Ilyanassa obsoleta*, from the York River and Sarsh Creek, Chesapeake Bay, *Mar.Pollut.Bull.*, **20**, 458-462.
- Bryan G. W., Gibbs P. E. and Burt G. R., 1988: A comparison of the effectiveness of tri-*n*-butyltin chloride and five other organotin compounds in promoting the development of imposex in the dog-whelk, *Nucella lapillus*, *J.Mar.Biol.Ass.U.K.*, **68**, 733-744.
- Evans S.M., Leksono T. and Mckinnell P.D., 1995: Tributyltin pollution: a diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints, *Mar. Pollut.Bull.*, **30**, 14-21.
- Fent K. and Meier W., 1992: Tributyltin-induced effects on early life stages of Minnows *Phoxinus phoxinus*, *Arch.Environ.Contam.Toxicol.*, **22**, 428-438.
- Gibbs P. E., Bryan G. W. and Pascoe P. L., 1991: TBT-induced imposex in the dogwhelk, *Nucella*

- lapillus*: Geographical uniformity of the response and effects, *Mar. Environ. Res.*, **32**, 79-87.
- 堀口敏宏, 清水誠, 1992: 問題の経緯と汚染状況, 有機スズ汚染と水生生物影響 (里見至弘・清水誠編), 恒星社厚生閣, 東京, pp. 99-135.
- Horiguchi T., Shiraishi H., Shimizu M., Yamazaki S., and Morita M., 1995: Imposex in Japanese gastropods (*Neogastropoda* and *Mesogastropoda*): effects of tributyltin and triphenyltin from antifouling paints, *Mar. Pollut. Bull.*, **31**, 4-12.
- 池田久美子, 南卓志, 山田久, 小山次朗, 2002: 日本海底層の食物網における有機スズ化合物の生物濃縮, *環境化学*, **12**, 105-114.
- 環境庁環境保健部環境安全課, 1998: 平成9年度化学物質分析法開発調査報告書 (増補・改訂版), 環境庁, 東京, 34pp.
- 環境省環境保健部環境安全課, 2002: 第5部平成13年度有機スズ化合物に関する環境調査結果, 平成13年度版化学物質と環境, 環境省, 東京, pp. 217-238.
- 小山次朗, 清水昭男, 1992: 水生生物に対する影響, 有機スズ汚染と水生生物影響 (里見至弘・清水誠編), 恒星社厚生閣, 東京, pp. 86-98.
- Khan A., Weis J.S., Saharig C.E. and Polo E., 1993: Effect of tributyltin on mortality and telson regeneration of grass shrimp, *Palaemonetes pugio*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **50**, 152-157.
- Osada M., Nomura T. and Mori K., 1993: Acute toxicity and accumulation of tributyltin oxide in the Japanese oyster, *Crassostrea giga*, *Suisanzoshoku*, **41**, 439-443.
- Randall, L. and Weber, J. H. 1986: Adsorptive behavior of butyltin compounds under simulated estuarine conditions, *the science of the total environment*, **57**, 191-203.
- Smith P.J., 1996: Selective decline in imposex levels in the dogwhelk *Lepsiella scobina* following a ban on the use of TBT antifoulants in New Zealand, *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 362-365.
- 杉田昭夫, 1992: 問題の経緯, 有機スズ汚染と水生生物影響 (里見至弘・清水誠編), 恒星社厚生閣, 東京, pp. 9-19.
- 田尾博明, Rajendran R. B., 長縄竜一, 中里哲也, 宮崎章, 功刀正行, 原島省, 1999: 瀬戸内海における有機スズ化合物の分布, *環境化学*, **9**, 661-671.
- Triebkorn R., Kohler H. R., Flemming J., Braunbeck T., Negele R. D., Rahmann H., 1994: Evaluation of bis (tri-*n*-butyltin) oxide (TBTO) neurotoxicity in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). I. Behavior, weight increase, and tin content, *Aquatic Toxicology*, **30**, 189-197.
- U. S. Environmental Protection Agency (EPA), 1996: ECOTOX Database, <http://www.epa.gov/ecotox/>
- Vries H., Penn inks A. H., Senoia N. J. and Seine W., 1991: Comparative toxicity of organotin compounds to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) yolk sac fry, *the Science of the Total Environment*, **103**, 229-243.