

有機スズ類の生物影響に関する文献調査 特に規制前後から近年における野外濃度レベルおよび暴露実験を中心として

丸茂恵右

Bibliographical Study of the Organotins on Biological Effects Principally Concentration Levels in Natural Environments and Exposure Experiments from Nearly the Legislations to Recent Years

Keiyu Marumo* §

要約：有機スズ類（ブチルスズとフェニルスズに限る）の自然界における濃度レベル、生物に対する暴露実験について文献調査を行った。

我国の有機スズ汚染は、1991年の有機スズ系漁網防汚剤および船底塗料の規制以来海水、生物では減少傾向にあるが、海底土では横ばい状態である。これは有機スズ類、特に量的に最も多いトリブチルスズ（TBT）の吸着性の強い性質に起因するものと考えられる。

貝類のTBT体内濃度は一般に汚染源に近いほど高い。生物濃縮係数はムラサキガイの例では、5,000-60,000の範囲であった。通常、新腹足類のTBT濃度と雌の雄化現象であるインポセックスの進行度合との間には正の相関関係がみられた。

貝類暴露実験から、餌からの取り込み経路が重要であることが明らかになった。餌が充分にある条件下ではTBTの50%以上は餌から取り込まれた。また、TBTの部位別の蓄積は鰓と内臓に多く、外套、筋肉では少なかった。TBTの蓄積量や影響は種あるいは発育段階の違いによって異なる結果が得られた。魚類暴露実験から、TBTの影響は魚類の生活史の初期に大きい傾向がみられた。マダイ、ボラ、アミメハギの3種の幼魚の濃縮係数の範囲は2,400-11,000であり、暴露濃度が低いほど大きい傾向がみられた。生物に対する有機スズ（TBT0）の急性毒性影響レベルは、植物プランクトン10 $\mu\text{g/L}$ 、動物プランクトン1 $\mu\text{g/L}$ 、巻貝5~50 $\mu\text{g/L}$ 、二枚貝はマガキの20 $\mu\text{g/L}$ からムラサキガイの3,000 $\mu\text{g/L}$ と種間変動が大きい。魚類では、海産魚20 $\mu\text{g/L}$ 、淡水魚30 $\mu\text{g/L}$ であった。

キーワード：有機スズ類、ブチルスズ、フェニルスズ、海水、海底土、海産生物

Abstract: Some studies on organotin compounds (butyltin and phenyltin) were reviewed especially in relation to concentrations in coastal environment and exposure experiments to marine organisms.

Organotin pollution of seawater and marine organisms in Japan has been decreasing since the regulation for antifouling agents of fish nets and the bottom of ships in 1991, on the other hand, remaining unchanged on marine sediments. This is attributed to the strong adsorbability of tributyltin (TBT) which is large in amount.

Tributyltin concentrations of shellfishes were higher in neighbouring sites to pollutants. Bioconcentration factor (BCF), in case of *Mytilus galloprovincialis*, were 5,000-60,000. Generally, positive correlation were shown between TBT concentrations and degrees of imposex, masculinization of female, in Neogastropods.

By experimental findings of shellfishes, above the half of TBT concentration was due to dietary uptake under plenty food conditions. Moreover, TBT were more accumulated in the gill and viscera than in the mantle and muscle. Accumulated amounts and the degrees of effect of TBT were different by species and stages. Effects of TBT had been more severe on early life stages in some fishes. Biological concentration factors of juveniles of the three species, red sea bream (*Pagrus major*), mullet (*Mugil cephalus*), file fish (*Rudarius ercodes*), were 2,400-11,000. These values were higher in lower exposure concentration conditions.

(2002年7月22日受付, 2002年9月24日受理)

*1 財団法人 海洋生物環境研究所 中央研究所 (〒299-5105 千葉県夷隅郡御宿町岩和田300)

§ E-mail: marumo@kaiseiken.or.jp

Toxic effect levels of TBTO to marine organisms were $10 \mu\text{g/L}$ in phytoplankton, $1 \mu\text{g/L}$ in zooplankton. Of shells, snails were $5\text{-}50 \mu\text{g/L}$ and bivalves varied widely 20 (oyster)- $3,000$ (mussel) $\mu\text{g/L}$. As to fishes, toxic effect levels were $20 \mu\text{g/L}$ in marine fish and $30 \mu\text{g/L}$ in freshwater fish.

Keywords : Organotins, Butyltin, Phenyltin, Seawater, Sediment, Marine organisms

目 次

はじめに	37
調査目的	39
調査方法	39
調査結果	39
1. 有機スズの動態と生物への影響	39
1) 有機スズの化学的性質と海洋中における挙動	39
2) 生物毒性影響レベル	40
3) 生物濃縮	41
4) 巻貝類のインボセックス	42
5) 主要各国における規制状況	43
6) 今後の課題	45
2. 有機スズの環境濃度と暴露実験	45
1) 環境濃度	45
(1) 海水	45
①日本	45
②ヨーロッパ	48
③アメリカ	49
④その他の諸国	50
(2) 海底土	50
①日本	50
②ヨーロッパ	50
③アメリカ, カナダ	53
④その他の諸国	54
(3) 貝類	54
①イガイ類	54
(<i>Mytilus edulis</i> , <i>M. galloprovincialis</i>)	
②カキ類	57
(<i>Crassostrea gigas</i> , <i>C. virginica</i> , <i>Ostrea sandwichensis</i>)	
③チヂミボラ類	59
(<i>Nucella lapillus</i> , <i>N. lima</i>)	

④イボニシ類 61
 (*Thais clavigera*, *T. tuberosa*, *T. bronni*, *T. orbita*)

⑤その他の貝類 61

2) 暴露実験 63

(1) 貝類 63

(2) 魚類 68

(3) その他の生物 71

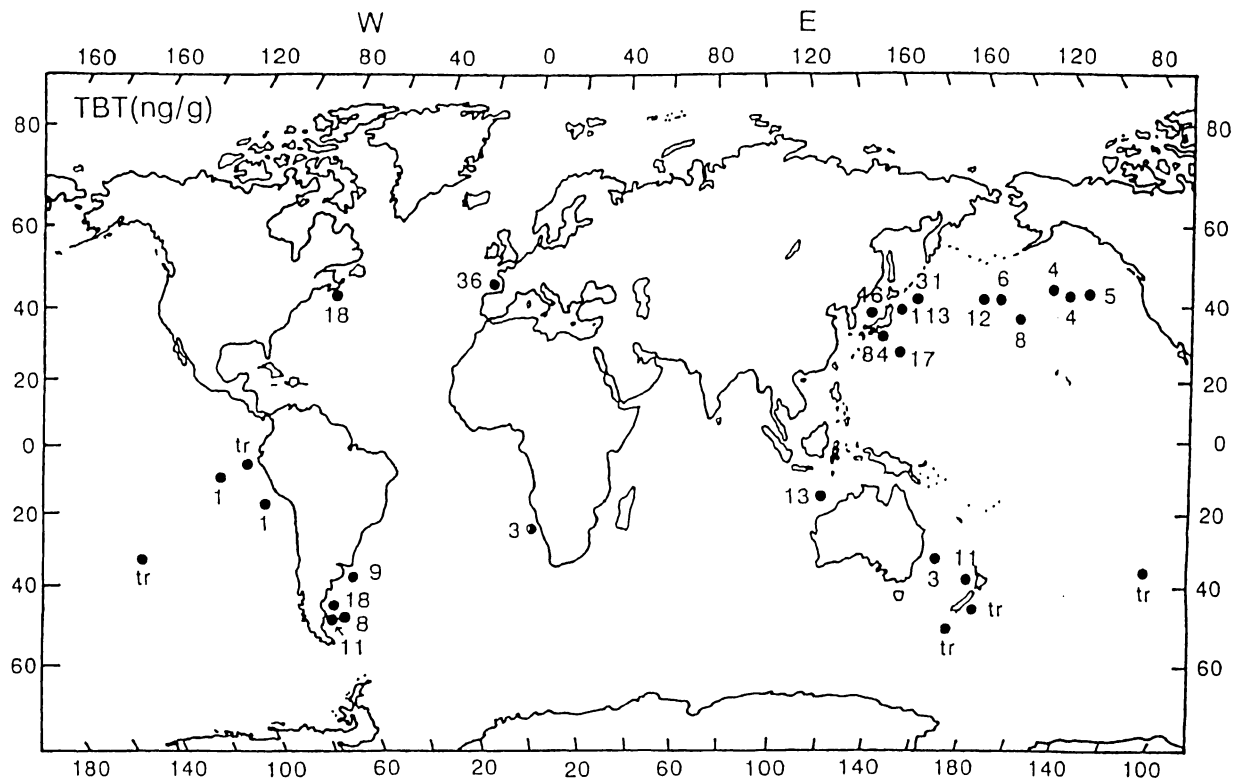
謝辞 76

引用文献 76

はじめに

有機スズ化合物は、我国においては1960年頃から付着生物を除去するための防汚塗料として、船底塗料および漁網・養殖用網に使われ始めた。その一方で、工業的にも塩化ビニールの安定剤、合成樹脂等の触媒、農薬、木材防腐剤などに幅広く利用されてきた。このような背景のもとに、国内外において有機スズ化合物による海洋環境汚染の問題が関心を集めるようになってきた。また近年では、新腹足類および中腹足類の雌の雄化、いわ

ゆるインボセックスの原因物質としての有機スズの問題が、にわかにはクローズアップされてきた。このような状況から、1980年代から各国において有機スズ化合物の法的な禁止措置が行われるようになってきた。我国においても、1991年に有機スズ系漁網防汚剤の全面禁止措置がとられた。有機スズ化合物のうち、防汚塗料として用いられるものは、トリブチルスズ (TBT) およびトリフェニルスズ (TPT) であり、なかでもビス (トリブチルスズ) = オキシド [$(C_4H_9)_6Sn_2O$] (TBTO) が広く使用されている。



第1図 世界各地に生息するイカ類の肝臓中のTBT濃度 (Yamada et al, 1997より抜粋)

第1表 日本沿岸域の海水中のTBTおよびTPT濃度範囲の経年変化 (ng /L, 環境庁 2000)

年	T B T	T P T
1991	ND-67	ND-14
1992	ND-84	ND-44
1993	ND-49	ND-11
1994	ND-30	ND-10
1995	ND-42	ND
1996	ND-14	ND-T R
1997	ND-9	ND-T R
1998	ND-8	ND-1.5
1999	ND-9.8	ND-4

ND : TBTは <3ng/L
TPTは <1ng/L

第2表 日本沿岸域の海底土中のTBTおよびTPT濃度範囲の経年変化 (ng /g dry, 環境庁 2000)

年	T B T	T P T
1991	ND-420	ND-340
1992	ND-420	ND-90
1993	ND-1600	ND-150
1994	ND-440	ND-260
1995	ND-570	ND-110
1996	ND-930	ND-220
1997	ND-240	ND-280
1998	ND-730	ND-65
1999	ND-450	ND-62

ND : TBTは <0.8 μ g/Kg乾重
TPTは <1 μ g/Kg乾重

第3表 日本沿岸域の魚類のTBTおよびTPT濃度範囲の変化 (ng /g wet, 環境庁 2000)

年	T B T	T P T
1991	ND-590	ND-590
1992	ND-430	ND-260
1993	ND-370	ND-340
1994	ND-170	ND-280
1995	ND-540	ND-250
1996	ND-240	ND-270
1997	ND-140	ND-120
1998	ND-90	ND-50
1999	ND-120	ND-48

ND : TBTは <50 μ g/Kg湿重
TPTは <20 μ g/Kg湿重

第4表 日本沿岸域の貝類のTBTおよびTPT濃度範囲の変化 (ng /g wet, 環境庁 2000)

年	T B T	T P T
1991	ND-380	ND-90
1992	ND-450	ND-110
1993	ND-780	ND-70
1994	ND-100	ND-40
1995	ND-350	ND
1996	ND-90	ND
1997	ND-240	ND-70
1998	ND-110	ND-tr
1999	ND-tr	ND-tr

ND : TBTは <50 μ g/Kg湿重
TPTは <20 μ g/Kg湿重

地球規模での汚染状況を把握するために、ほとんどの種が1年の生活環を持つイカ類の有機スズ化合物 (TBTおよびTPT) が分析された。第1図に世界各地に生息するイカ類の肝臓中のTBTを示した。この図から明らかなように南半球に比較して、北半球の特に先進国の沿岸域で高い濃度がみられた (Yamada *et al.*, 1997)。

我国沿岸域における近年の有機スズ汚染は、

1991年の規制以来海水、生物 (魚類、貝類) では減少傾向にある (第1表、第3表、第4表)。その一方で、吸着性の強いTBTは海底土中では粒子に吸着し長期間残存することが知られており、規制以後もTBT濃度は海水や生物とは異なり横ばい状態にある (第2表)。その残存したTBTは、底質環境に生息する生物に影響を与え、これらの生物は、取り込んだ有機スズ類を体内中に濃縮する。また、

海底土から海洋中への再溶出の可能性も考えられ、引き続いてのモニタリング調査の必要性があると考えられる。

この文献調査では、規制前後の80年代から最近にかけての有機スズと生物に関する文献についてまとめた。この文献調査の構成は、最初に総論として有機スズの化学的性質と海洋中における挙動、生物毒性影響レベル、生物濃縮、巻貝類のインボセックス、主要各国における規制状況、今後の課題について概論を述べた。次に各論として、海水、海底土、貝類の自然条件下における濃度および貝類、魚類、その他生物の暴露実験について論文毎に概説した。

調査目的

この文献調査は、水産庁委託事業「平成12年度内分泌かく乱物質魚介類影響実態把握等調査」の一環として、環境中の有機スズ濃度の範囲および水生生物の実験による有機スズの取り込み・排出などのパラメータを把握するために実施したものである。なお、環境濃度については、海洋環境に限って記述を行ったが、暴露実験の魚類に関しては、海水魚に加えて一部淡水魚の文献についても記述を行った。

調査方法

今回の調査では、データベースとしてCurrent ContentsのAgriculture分野（1999年はLife Science分野を含む）の1990～1999年を用いて検索を行った。キーワードはORGANOTIN, ORGANOTINS, TRIBUTYL TIN, TRIBUTYL TINS, TBT, TBTOとした。更に、この他に随意に文献を収集した。

なお、有機スズ化合物濃度の表記については研究者によりTBT表記とSn表記がみられるが、この文献調査の中では原著通りに表記した。両者の換算値としては、 $TBT濃度 = Sn濃度 \times 2.44$ (i. e. Gibbs and Bryan, 1994) がよく用いられる。また、乾重量と湿重量の換算比は生物種により異なる。一例を挙げると、巻貝のチヂミボラ類の *Nucella lima* の例では3.66であるという (Short *et al.*, 1989)。

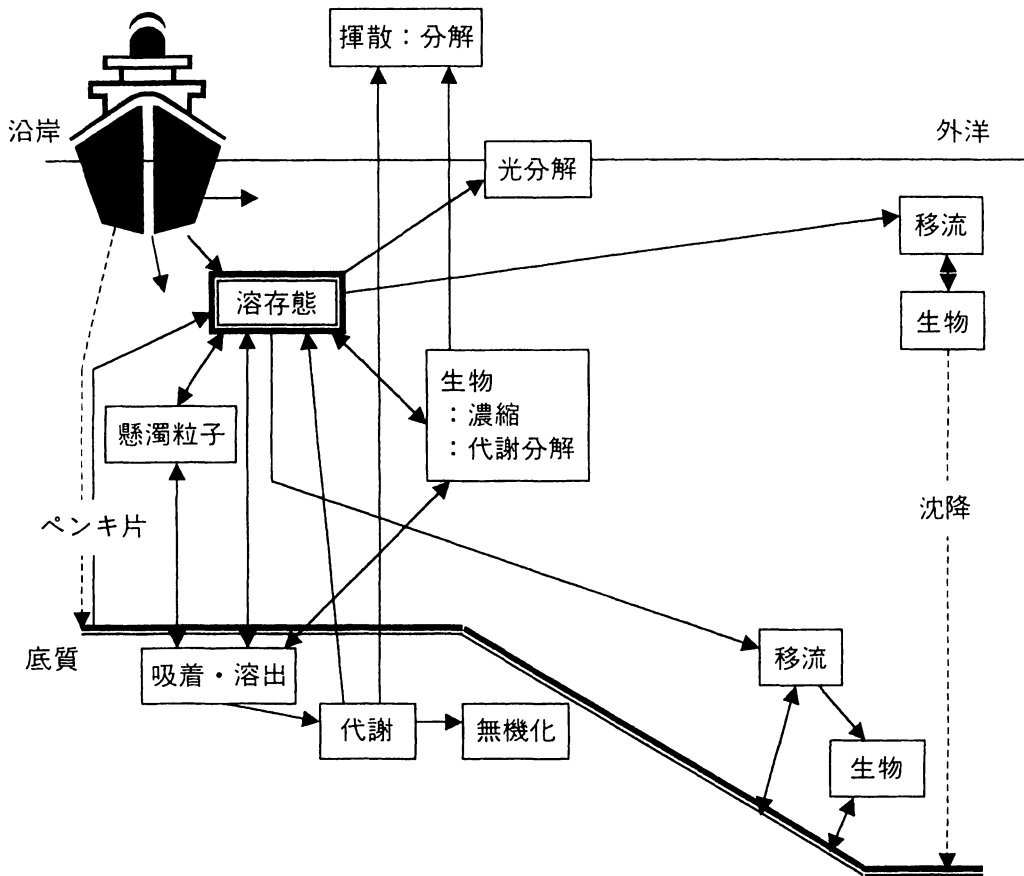
調査結果

1. 有機スズの動態と生物への影響

1) 有機スズの化学的性質と海洋中における挙動

有機スズ化合物は、4価のスズ原子にアルキル基やフェニル基などが共有結合した有機金属化合物の総称である。このうち、トリブチルスズ (TBT) やトリフェニルスズ (TPT) などの三置換体の有機スズ化合物は、微生物、藻類および貝類などの増殖を強く抑制することから、漁網の防汚剤や船底の防汚塗料をはじめとして、木材の防腐剤や工業用・農業用の殺虫・殺菌剤として広く使われてきた (高橋・田辺, 2001)。有機スズ化合物は、水に対して溶けにくい物質であり、水中からは揮散しない。海水中では主としてTBTC1として存在する。海水中に溶解したTBT化合物は、光化学分解、懸濁粒子への付着、底質への移行、生物への吸収、代謝ならびに移流などの過程を経て減少していく (柴田・堀口, 2001, 第2図)。有機スズ化合物のなかでTBTは脂溶性の高い物質であるとともに、解離状態では脂溶性の側鎖と親水性部分をもつ界面活性剤類似の構造をとり、水面近くの表面マイクロ層 (水面から0.1mm前後) に集積しやすい (柴田・堀口, 2001)。また、TBTは吸着性の強い物質で海水中に溶出した後、容易に粒子と結合して海底に沈降する。この吸着性の強さについて、Fent and Muller (1991) はスイスのチューリッヒの下水処理場の調査でブチルスズの81-92%は懸濁物質に吸着していたと報告している。一度海底土に吸着したTBTが再び脱着するか否かについては、容易に脱着しないという説と脱着して海水中のTBTの供給源になるという2つの異なる見解がある (森田, 1992)。

TBTの海洋中での分解には、生物的分解と非生物学的分解の2つの経路がある。このうちより重要なのは生物的分解である。TBT・TPTは脱アルキル化、脱アリル化を経て無機化される。海水中でのTBTの半減期は、1-2日 (濃密藻類培養液, Lee *et al.* (1989)) から60日 (5°C海水, Thain *et al.* (1987)) と幅がある。国内では大阪府堺泉北港の13日という報告がある (Hattori *et al.*, 1988)。これだけの差がみられるのは、水温、光、生物分解などの環境条件の違いにより変動が激しいためであると考えられる。Watanabe *et al.* (1992) は、沿岸と外洋の夏と冬のTBTの消失に関する各要因を検討した結果、沿岸では夏、冬とも



第2図 有機スズの海洋中における挙動 (柴田・堀口, 2001より抜粋)

90%近くが生物分解で消失するのに対して、外洋では光分解が重要な要因で全体の60~80%を占めることを指摘した。海底土では海水に比較して半減期ははるかに長く4~5ヶ月という報告が多いが (c.f. 里見, 1991, 森田, 1992), なかにはシルトと粘土の海底土で2-4日, 砂質の海底土で13日という報告もある (Lee *et al.*, 1989)。逆に半減期が長い報告例としては, TBTで1.85年, TBT, DBT, MBTがそれぞれ2.1年, 1.9年, 1.1年, また, 水温が低く生物活動が低いと予測されるカナダ太平洋岸のバンクーバー周辺の堆積物の分析結果からは8.7年という結果も得られている (柴田・堀口, 2001)

2) 生物毒性影響レベル

生物に対する毒性影響レベルは生物種により異なる。毒性は急性毒性と慢性毒性に分類される。急性毒性は通常24, 48, 72, 96時間後の半数致死濃度 (LC₅₀; Medium Lethal Concentration) として表される。また, 慢性毒性は数ヶ月以上の長

期間にわたって暴露を行い, その結果は最大許容濃度 (MATC; Maximum Allowable Toxicant Concentration) として表される。急性毒性は直接死亡率が影響の指標となるが, 慢性毒性は体重, 産卵数, 稚仔魚への影響, 忌避行動などの生理的, 生態的現象が指標となる場合が多い。

各生物群における毒性影響濃度は, 植物プランクトンでは10 μg/L前後 (急性) で繁殖阻害を起こしたが, 淡水産よりも海産のほうが鋭敏であり, 耐性は浮遊種よりも付着種のほうが強かった。繁殖阻害濃度よりも低い濃度で, 光合成阻害が起こっていた。動物プランクトンも植物プランクトンと同様, 海産種のほうが毒性に対する反応は鋭敏であったが, 影響を受ける濃度は1 μg/L前後 (急性) と植物プランクトンよりも低い濃度であった (里見, 1985)。しかも, 動物プランクトンの場合, 致死濃度より低い濃度で逃避行動がみられた (Laughlin and French, 1984)。その一方で, エビ類の1種 *Palaemonetes pugio* では短時間のうちに忌避行動を示さない濃度レベルが5.6~75

$\mu\text{g TBT/L}$ であるにもかかわらず、急性毒性を示す濃度レベルは $31\ \mu\text{g TBT/L}$ であり、そのため汚染水域から忌避できずにへい死する可能性が指摘されている（堀口ら，1992）。

貝類の急性毒性は、淡水産巻貝 $50\ \mu\text{g/L}$ に対して海産巻貝 $5\ \mu\text{g/L}$ と耐性が1桁違っている。また、二枚貝は種間変動が大きくマガキ *Crassostrea gigas* は $20\ \mu\text{g/L}$ に対して、ムラサキイガイ *Mytilus galloprovincialis* では $3,000\ \mu\text{g/L}$ と10倍以上の相違がみられる。また、同じ種の成体と幼生でも耐性は大きく違い、マガキの場合成体の96時間後の半数致死濃度は $290\ \mu\text{g/L}$ であるが、幼生では $1.6\ \mu\text{g/L}$ で成長が完全に阻害された（里見，1985）。マガキの各成長段階の影響濃度レベルは受精阻害 $100\ \mu\text{g TBT/L}$ 、卵割阻害 $10\ \mu\text{g TBT/L}$ 、幼生の成育 $0.1\ \mu\text{g TBT/L}$ であった（堀口・清水，1992）。マガキのTBTに対する特異的な形態異常である殻の肥厚現象は $0.002\sim 0.02\ \mu\text{g TBT/L}$ で認められた（Alzieu *et al.*，1989）。巻貝類では、TBTに敏感なためTBT汚染の指標種として有効とされているチヂミボラ類の1種（*Nucella lapillus*）では $3\sim 5\text{ng/L}$ ではほとんどの雌が不妊であるが、卵形成は正常に行われていた。しかし、濃度が 10ng/L 以上になると卵形成は停止され、精子形成が開始された（Gibbs *et al.*，1988）。ただ、この種は浮遊幼生を持たないため、一旦個体群がインボセックス（雌の雄化現象）に陥ると環境が改善されても回復に時間がかかるが、浮遊幼生を持つ種では、汚染の少ない場所からの加入の可能性が考えられる。

魚類では海産（ $20\ \mu\text{g/L}$ ）と淡水産（ $30\ \mu\text{g/L}$ ）と同じ様な耐性値であった。忌避行動はこれより低い濃度（ $10\ \mu\text{g/L}$ ）で起きる。稚仔魚ではこれより耐性は小さい（里見，1985）。さまざまな魚類実験の病理学的所見から、影響が観察されない濃度、無作用濃度は 0.01ppb と判定された（里見，1987）。魚類でも貝類同様生殖巣の発達阻害がみられ、 0.1ppb 以上で精巣重量比が低下し、 2ppb 以上で卵巣重量比が低下した（清水ら，1988）。

3) 生物濃縮

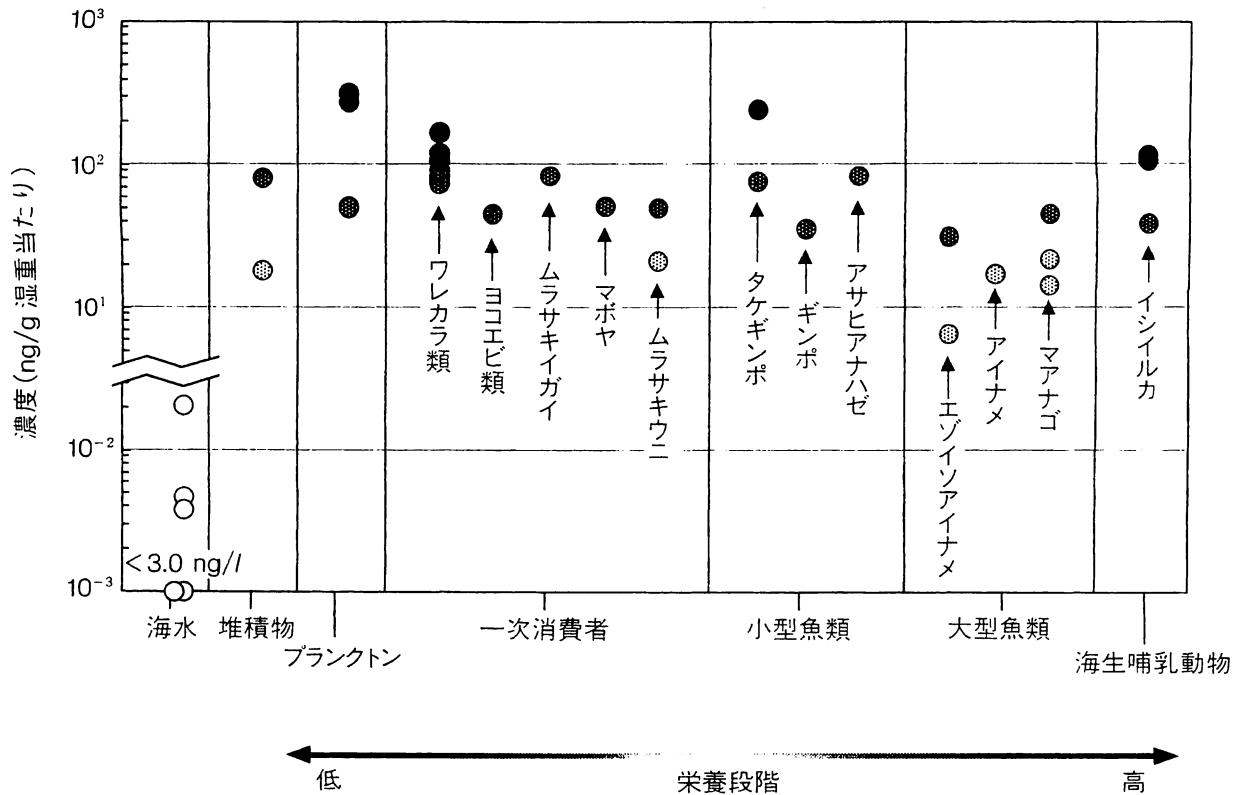
水生生物による化学物質の蓄積は、(1) 水中に溶存する化学物質を鰓から濃縮する経路（経鰓濃縮，Bioconcentration）、(2) 餌料中の化学物質を消化管から濃縮する経路（経口濃縮，Biomagnification）の2つの経路に大別される。

これら2つの経路の濃縮経路が明確に区分できない場合を生物濃縮Bioaccumulationと呼んでいる（山田，1992）。生物濃縮係数は、化合物の物理化学的特性であるオクタノール-水分配係数（Octanol water partition coefficient, Pow）によって大きな影響を受ける。logPowが2-4の物質は水中に溶存状態で存在するために、水汚染物質として存在する。この値がさらに小さくなると蒸気圧が高くなり大気に揮発する。logPowが4-6の間では、懸濁物質との親和性や脂溶性も高くなるため海底土や生物に蓄積されやすくなる（田辺・立川，1981）。TBTやTPTのlogPowは2-4であり、脂溶性が高く生体内に取り込まれやすい。しかし、有機金属である有機スズ化合物はPCBsなどの脂溶性汚染物質とは異なった蓄積性を示す。すなわち、PCBsの蓄積が臓器や組織の脂肪中に多く存在しているのに対して、有機スズ化合物の蓄積は臓器・組織の脂肪含量に依存しない。こうした有機スズ化合物の体内分布の特徴はPCBsなどの有機塩素化合物よりはむしろ水銀などの毒性元素に似ている。この原因としては、有機スズ化合物はタンパク質のSH基やNH基と高い親和性を持つことが指摘されている（高橋・田辺，2001）。

山田（1999）はマダイを使った実験で体内のTBTおよびTPT濃度と脂肪含量の相関について検討を行ったが、両者の間には明瞭な関係をみだすことはできなかった。食物連鎖による濃縮について、PCBsなどの安定性の高い有機塩素化合物では食物連鎖を通して数十倍から数百倍の濃縮率で蓄積することが知られているが、ブチルスズ化合物の場合食物連鎖を通じた生物濃縮はそれほど顕著でないと言われている。

第3図に大槌湾の海水から多様な栄養段階の生物のブチルスズ化合物の体内濃度を示した。海水中のブチルスズ化合物は堆積物や生物に対しては数千倍から数万倍濃縮されるが、食物連鎖を通じた濃度レベルの増加はみられなかった。この原因としては、ブチルスズ化合物が体内で分解・排泄されやすいこと、消化管からの吸収率が悪いことなどが考えられる（高橋・田辺，2001）。

TBTの生物濃縮係数は、一般に環境水濃度が低いほど大きくなる傾向が認められた（里見，1991）。主要な生物種の濃縮係数は、TBT0ではマガキ2,300-11,400（Waldock and Thain，1983）、マガキ1,500-4,000（Osada *et al.*，1993）、ムラサキイガイ1,500-7,300（Laughlin and French，1984）、



第3図 大槌湾における海水、堆積物および各栄養段階の生物体内中のブチルスズ化合物濃度 (高橋・田辺, 2001より抜粋)

ヨーロッパチヂミボラ6,000-20,000 (Bryan *et al.*, 1987), マダイ9,400-11,000 (山田, 1999), ボラ2,400-3,000 (山田, 1999), アミメハギ3,200-3,600 (山田, 1999) アゴハゼ8,000-11,000 (清水・木村, 1987) などである。部位別の濃縮係数は、コイの例 (Tsuda *et al.*, 1988) では (TBTO), 腎臓3,200, 胆嚢1,300, 肝臓600, 筋肉500であった。また、マダイの例では吸着により鰓や表皮でも高い値がみられた (里見, 1990)。

4) 巻貝類のインポセックス

一部の有機スズ化合物 (TBT, TPT) によって引き起こされる雌の腹足類 (巻貝類) に雄の生殖器官が形成する現象は、1969年にイギリスのPlymouthでヨーロッパチヂミボラ *Nucella lapillus* の雌にペニス様突起を持つ個体がBlaberによって報告されたのが最初である。次いで、1971年にはアメリカのコネチカットでコジキムシロガイ *Ilyanassa obsoleta* で更に進んだ症状を発見し、これをインポセックス (imposex) と名付

けた (Gibbs *et al.* 1994)。インポセックスという言葉は、Smithによって始めて用いられた (堀口・清水, 1992)。これ以後世界各地からインポセックスの報告例は、現在までに140種におよび、そのうち少なくとも7種ではインポセックスに付随した産卵障害が主因とみられる個体群の減少も報告されている (ヒョン・堀口, 2000)。我国においては、1990年から1992年にかけて日本沿岸32ヶ所において *Thais clavigera* (イボニシ) および *T. bronni* (レイシガイ) の有機スズ濃度とインポセックスの関係を精力的に調査した事例がある (Horiguchi *et al.*, 1994)。これによると、インポセックスは1測点 (佐渡, 相川) を除いてほぼ100%の割合で発生しており、その症状は汚染周辺海域で重く、産卵障害も認められる。しかし、これらの種の生活史には長い浮遊幼生期間があり、汚染レベルの低い海域からの幼生の補充が見込まれるため、現状では再生産への影響はそれほど顕著ではないと述べている。一般に海産巻貝のインポセックスは、① 汚染レベルに応じたペニスの伸長、② 体内TBT量との正の相関、③ 重

症個体では精輸管により輸卵管が閉塞されて産卵不能，④ 卵巣が精巣に転化して精子を産生，⑤ 一連の症状は不可逆的などの特徴を持つ（堀口ら，1996）。

インボセックスの発現機構は，最近ではTBTのアロマトラーゼ活性および硫酸抱合酵素活性の阻害作用によるという考え方が有力になっている。すなわち，ステロイドホルモン合成経路のなかで雌性ホルモン（E2，E1，エストリオールなど）は雄性ホルモン（テストステロン）からアロマトラーゼ（CYP19）という酵素の働きで作られるが，TBTはこのアロマトラーゼ活性を阻害し，同時にテストステロンおよび代謝産物の排泄を促進する硫酸抱合酵素活性も阻害する。これらの作用によりテストステロン濃度が上昇し，雌の雄性化が起きると考えられている（川合，2001）。

5) 主要各国における規制状況

各国における規制状況を第5表にまとめて示

した。

我国では1990年には『化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）』により，毒性の最も強いと考えられているTBTが第1種特定化学物質に，その他のTBT化合物およびTPT化合物が第2種特定化学物質に指定された（第6表）。なお，ここで言う第1種特定化学物質とは，難分解性，蓄積性および慢性毒性のある物質で，原則として製造，輸入の両方が禁止される物質である。第2種特定化学物質とは，難分解性および慢性毒性のある物質で，製造および輸入数量の届出が義務づけられ，これに伴う制限等がおこなわれる物質である。

また，水産庁においても食品衛生の観点から1972年に，有機スズ化合物等有害物質を主成分とする漁網防汚剤の使用自粛の指導通達を始めとして，以後化審法による規制状況を踏まえ6回にわたる通達を行ない，1988年に有機スズ系船底塗料および漁網防汚剤の全面使用自粛について，水産

第5表 主要各国における有機スズの規制状況（Stewart, 1996より抜粋）

国名	規制年	内容
日本	1990	TBTを第1種特定化学物質として認定し，輸入は禁止，TBT塗料は共重合タイプで10%以上，放散タイプで8%以上のTBTを含有を規制
フランス	1982	大西洋のカキ養殖業保護のために実施，養殖水域周辺の25トン以下の小型船について有機スズ3%以上の船底塗料の禁止 後にこの規制はすべての沿岸域での25m以下の小型船の全面禁止に強化，拡張された（ <i>French Temporary Ban</i> ）
イギリス	1987	トリ体の有機スズを含む25m以下の船舶の船底防汚剤および養殖用器材の製造禁止 すべての防汚剤は船底付着生物の防除剤として登録し，販売・使用にあたっては船底付着生物防除剤に関する諮問委員会の許可を得なければならない トリ体の有機スズ塗料共重合体中の総スズ量が7.5%以下，あるいは遊離スズとして2.5%以下で，20L以上のドラム缶でのみ販売
アメリカ	1988	1987年に制定された環境管理基準（ <i>Environmental Quality Standard, EQS</i> ）では許容限界は淡水中では20ng Sn/L，海水中では2ng Sn/Lであった 規制は1986年にバージニア州から始まり，それからカリフォルニア州，メリーランド州などいくつかの海に面した州で独自の規制が行われたが，1988年に連邦有機スズ防汚塗料規制条例が制定された，その内容は25m以下の船舶に対するすべての有機スズ系防汚剤塗装の禁止，25m以上の船舶に対しては4 μ g TBT/cm ² /日以下の低濃度の放出のみ許可 すべての防汚剤は登録し，1990年からはTBT塗料は免許制になった

第6表 有機スズ化合物の規制状況（杉田，1992より抜粋）

規制・指定	有機スズ化合物の名称	化学構造
第1種 特定化学物質	TBTO (ビス(トリブチルスズ)オキシド)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$
第2種 特定化学物質	I TBTO以外の TBT (トリブチルスズ) 化合物 ① トリブチルスズ=メタクリラート ⑩ ビス(トリブチルスズ)=マレアート ② ビス(トリブチルスズ)=フマラート ⑪ トリブチルスズ=クロリド ③ トリブチルスズ=フルオリド ⑫ トリブチルスズ=シクロペンタンカルボナート及びこの類縁化合物の混合物(別名トリブチルスズ=ナフテナート) ④ ビス(トリブチルスズ)=2,3-ジブロモスタジナート ⑤ トリブチルスズ=アセタート ⑥ トリブチルスズ=ラウラート ⑬ トリブチルスズ=1, 2, 3, 4, 4a, 4b, 5, 6, 10, 10a, -デカヒドロ7-イソプロピル-1, 4a, -ジメチル-1-フナントレンカルボナート及びこの類縁化合物の混合物(別名トリブチルスズロジン塩) ⑦ ビス(トリブチルスズ)=フタラート ⑧ アルキル(c=8)アクリラート・メチル=メタクリラート・トリブチルスズ=メタクリラート共重合体 ⑨ トリブチルスズ=スルファマート	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{Sn}-\text{X} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ X=P, Cl, アセタート, スルファマート, ロジン塩, ラウラート, メタクリラート, アルキルアクリラート等の共重合体等
	II TPT (トリフェニルスズ) 化合物 ① リフェニルスズ=N, N-ジメチルジチオカルバマート ② トリフェニルスズ=フルオリド ③ トリフェニルスズ=アセタート ④ トリフェニルスズ=クロリド ⑤ トリフェニルスズ=ヒドロキシド ⑥ トリフェニルスズ脂肪酸(c=9~11)塩 ⑦ トリフェニルスズ=クロロアセタート	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{Sn}-\text{X} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ X=アセタート, クハハアセタート, 脂肪酸(C=9~11)塩, P, Cl, OH, N, N-ジメチルオカルバマート

業界関係各方面に通知している（杉田，1992）。

一方諸外国では、フランスで最初に有機スズの規制が行われた。この始めは、1974年にボルドー近郊のArcachon湾でカキの石灰化異常が発見された。更に、1978~1980年にはフランス全土中のカキ養殖場において異常なカキの発生がみられ、生産量も1980年~1981年にかけて最低を記録した。これらの状況に鑑みて、フランスは1982年に25m以下のボートの有機スズ含有塗料の全面禁止、有機スズ含有量3%以上の塗料の使用禁止等の内容を盛り込んだ規制法を制定した。この結果、1985年には1982年に比較して、Arcachon湾のカキのスズ(Sn) および有機スズの体内濃度は1/5-1/10に減少した。環境目標濃度は、規制当時はマガキの繁殖に対して無作用濃度の20ng/Lとしたが、将来的には1-2ng/Lに変更される可能性も考えられる。

イギリスでは、全長25m以下の小型船と魚介類養殖場に用いられる構造物へのトリブチルスズ化合物を含む塗料の全面禁止、コポリマー型塗料の全スズ含有量の上限を5.5%とするなどの項目を眼目とした使用規制法が1986年（1987年修正・追加）に成立した。環境設定濃度は、20ngSn/L以下（淡

水）、2ngSn/L以下（海水）であった。このような規制にもかかわらず、環境水、養殖場などにおいて高濃度の有機スズが検出され、またイングランド南西部においてヨーロッパチヂミボラ *Nucella lapillus* でインボセックスが確認された。モニタリング調査の結果、環境濃度が目標濃度に達しないため、影響を受けているすべての水域のリストとマップの作製、水質基準の達成されていない水域のモニタリング結果の報告、これらの基準を達成するための明細と実行のタイムテーブルなどの内容を盛り込んだ環境水質基準が1989年に改めて設定された。

アメリカでは、1988年に全長25m以下の小型船に対するTBT含有塗料の使用禁止、10年間モニタリング調査の実施などの内容を盛り込んだ有機スズ防汚塗料規制法が発効された。これに先立ち1985年には、EPA (Environmental Protection Agency) のTBTの生物毒性に対する評価として、貝類では60~100ng/Lで影響が現れることを指摘している。それ以下の濃度でも20ng/Lで巻貝の不妊化・繁殖力の低下、50ng/Lで二枚貝の成長速度の低下などを確認している。また、甲殻類では

140ng/Lで成長・発生段階への影響、魚類では成魚を200ng/Lの濃度に暴露すると稚魚の死亡率が増加することなどが明らかになった（丸山，1992）。

6) 今後の課題

我国では有機スズ化合物は1991年の規制以来、環境濃度は徐々に減少してきている。特に港湾やマリナーなどの直接的な汚染水域の水質は改善されてきた。しかしその一方で、TBT化合物が、沖合あるいは外洋域からも検出されるようになった。これらの沿岸域の汚染を改善し、地球規模での汚染を防止するためには、外洋域航行船舶にも使用禁止を義務づけるなどの国際的な協調のもとで規制を強化する必要がある（山田，1999）。

生物的な側面からみても、巻貝のインポセックス発症状況は規制前後であまり改善がみられないという報告がある（堀口ら，1996）。また、これまでは浅海域に限られていた有機スズ類がハダカイワシ類などの底層に生息する魚類から検出されたという報告もみられる（Takahashi *et al.*, 2000）。海水に較べてはるかに半減期が長いと考えられている海底土に堆積した有機スズ類は底生生物により蓄積され、さらに底層魚などの食物連鎖中の高次な捕食者に蓄積される。このように海底土は二次的な汚染源となり影響が長期間持続することから、底質環境基準を策定する手法の開発も叫ばれている（山田，1999）。

更に有機スズ類が生物体内に入った後の毒性作用のメカニズムの研究は、今後の研究テーマとして欠くことができないものであろう。

2. 有機スズの環境濃度と暴露実験

1) 環境濃度

(1) 海水

海水中の有機スズの濃度範囲をまとめて第7(1)-(2)表に示した。

① 日本

千葉ら（1991）は1988年～1989年の2年間にわたって、仙台港内港（3測点）および外港（5測点）において海水中のTBT、TPT濃度を測定した。その結果、TBT濃度範囲は内港で16-20ng/L、外港で10ng/Lであり、内港のほうが高い傾向が認められた。年による差はみられなかった。また、TPT濃度は内港の各測点から、TBT濃度よりはやや高い24-26ng/Lの範囲で検出された。

高橋（1991）は、広島湾、舞鶴湾、室津湾（兵

庫県）、下松湾（山口県）の各湾で1989年にTBTおよびDBTを測定した。濃度の頻度分布では、TBT、DBTとも10-50ng/Lの濃度範囲にモードが認められた。各湾の比較では、大きな湾より室津湾のような海水交換率の悪いと考えられる小さい湾で高い濃度を示した。また、TBTとDBTの間には高い相関関係がみられ（相関係数 $r=0.898$ ）、DBT化合物はTBT化合物の分解に起因していることを指摘している。

Harino *et al.*（1998a, b）は、1996年に大阪港および岩手県の大槌湾で海水中のTBTおよびTPT濃度を測定して比較、検討を行った。それによると、大阪港ではTBTの濃度範囲は4-36ng/Lであったが、TPTは検出されなかった。高濃度のTBTは、マリナーや船着き場近辺の測点で検出された。濃度は大槌湾に比較して低い値であった。ブチルスズの中では、MBTの比率が最も高かった。このことから、大阪港のTBT収支は流入よりも分解のほうが大きいのではないかと推察している。一方、大槌湾のTBTの濃度範囲は8-74ng/Lであった。TPTは、1測点のみで検出された（9ng/L）。高いTBT濃度は、造船所の近くの測点で観測された。ブチルスズの比率は、大阪港の場合と異なり、TBTの比率が最も高かった。両サイトのTBTの起源は、大阪湾は航行船舶、大槌湾は造船所ではないかと推察している。

Hashimoto *et al.*（1998）は、マラッカ海峡および東京湾でタンカーの航路上でブチルスズおよびフェニルスズ濃度を測定した。その結果、フェニルスズは検出されなかった。TBTは、1996年の調査では、外海（ $<0.1-0.3$ ng/L）に比較してマラッカ海峡（ $0.1-5.2$ ng/L）、東京湾（ $<0.1-7.4$ ng/L）で高い値が認められた。TBT/DBT比は、東京湾（16%）に比較してマラッカ海峡（217%）で高く、近年TBTが負荷した様子が窺われた（1996年調査）。東京湾では1993年から1996年にかけて、総ブチルスズ量およびTBT/DBT比が減少した。これは1990年以降の規制の効果であるとしている。その一方で、1996年には高濃度のDBT、MBTが残存していた。このDBTおよびMBTの起源は、海洋中のTBTの分解によるばかりでなく、陸上からの工場排水等の影響も大きいことを指摘している（工場排水中の濃度、12.2（TBT）、21.7（DBT）、58.4（MBT）ng/L）。

田尾ら（1999）は、低濃度（ 1.0 ngSn/L以下）の有機スズ化合物の測定により、汚染実態を港湾

丸茂：有機スズ類に関する文献調査

第7(1)表 各海域における海水中の有機スズの濃度範囲 (ng/L)

調査海域	調査年月日	有機スズ濃度 (ng/L)	文献
仙台湾	1988-1989	TBT 16 - 20 (内港) 10 (外港)	千葉ら (1991)
広島湾 (広島)	1989. 4. -11.	TBT ND - 110 DBT ND - 100	高橋 (1991)
舞鶴湾 (京都)	1989. 4. -11.	TBT ND - 280 DBT ND - 270	
室津港 (兵庫)	1989. 5. -7.	TBT 130 - 560 DBT 140 - 400	
下松湾 (山口)	1989. 7.	TBT 50 - 120 DBT 30 - 70	
大阪港	1996	TBT 4 - 36	Harino <i>et al.</i> (1998a)
大槌湾	1996	TBT 8 - 74	Harino <i>et al.</i> (1998b)
マラッカ海峡	1996. 2.	TBT 0.1 - 5.2 DBT <1 - 2.4 MBT 0.2 - 5.9	Hashimoto <i>et al.</i> (1998)
外海	1996. 2.	TBT <1 - 0.3 DBT <1 MBT <1 - 0.2	
東京湾	1993. 12. 1994. 1. 1996. 12.	TBT 4.0 - 11.8 DBT 2.6 - 32.9 MBT <1 - 16.3 TBT 3.0 - 11.4 DBT 16.3 - 53.4 MBT <1 - 19.2 TBT <1 - 7.4 DBT 5.4 - 50.1 MBT 13.0 - 78.6	
瀬戸内海 (ng Sn/L)	1999. 1.	TBT 0.207 - 1.015 DBT 0.698 - 2.29 MBT 0.032 - 0.538 TPT 0.0208 - 0.0959 DPT 0.0024 - 0.0258 MPT 0.0024 - 0.0144	田尻ら (1999)
フランス大西洋沿岸	1986. 3. 1986. 7. 1986. 10. 1987. 3. 1987. 7. 1987. 10.	TBT <2 - 78 DBT 1 -17 MBT 2 - 7 TBT <2 - 235 DBT <1 - 50 MBT <2 - 21 TBT 44 - 1,500 DBT 4 - 40 MBT 4 - 200 TBT <1 - 150 DBT <1 -44 MBT <1 -10 TBT <1 - 284 DBT <1 -194 MBT <1 - 46 TBT <2 - 133 DBT <1 -19 MBT <1 - 11	Alzieu <i>et al.</i> (1989)
チレニア海北部沿岸 (イタリア)	1988. 4. 8. 1988. 5. 18. 1988. 6. 15. 1988. 7. 6. 1988. 8. 26.	港湾 TBT 560 DBT 340 マリーナ TBT 440 DBT 90 港湾 TBT 810 DBT 85 マリーナ TBT 260 - 2,060 DBT 45 - 198 港湾 TBT <20 - 610 DBT <20 -140 マリーナ TBT 360 - 3,930 DBT 75 -750 港湾 TBT 400 DBT 100 マリーナ TBT 340 - 1,880 DBT 120 -340 港湾 TBT <20 - 410 DBT <20 - 75 マリーナ TBT 570 - 1,650 DBT 150 -210	Bacci <i>et al.</i> (1989)
地中海沿岸 (フランス, イタリア, トルコ, エジプト)	1988. 4. -9.	TBT 工業排水 1,125 - 12,150 港湾 <10 - 936 マリーナ 10 - 3,930 養殖場 <2 - 17 DBT 工業排水 65 - 385 港湾 <20 - 484 マリーナ <1 - 750 養殖場 <1 - 38 MBT 工業排水 <100 港湾 <100 - 2,774 マリーナ <0.5 - 98 養殖場 <1 - 26	Gabrielides <i>et al.</i> (1990)
イギリス南西沿岸 (ng Sn/L)	1986 - 89	最小値 表面 38 表層 18 干潮時 (0.5m層) 51 満潮時 (0.5m層) 21	Cleary (1991)

丸茂：有機スズ類に関する文献調査

第7(2)表 各海域における海水中の有機スズの濃度範囲 (ng/L)

調査海域	調査年月日	有機スズ濃度 (ng/L)	文献
オランダ沿岸	1988	TBT マリーナ 120 - 4,000	Ritsema <i>et al.</i> (1991)
	1989	TBT マリーナ 17 - 7,210	
		DBT 港湾 0.1 - 160	
		TBT マリーナ 0.1 - 1,340	
		DBT 港湾 0.1 - 73	
		TBT マリーナ 0.1 - 460	
	DBT 港湾 0.1 - 31		
イギリス南部沿岸	1986. 5. -9.	TBT 養殖場 11 - 38 (平均25)	Waite <i>et al.</i> (1991)
	1987. 5. -9.	港湾・マリーナ 22 - 1,160 (297)	
		養殖場 6 - 36 (20)	
	1988. 5. -9.	港湾・マリーナ 23 - 1,090 (428)	
		養殖場 6 - 76 (22)	
1989. 5. -9.	港湾・マリーナ 19 - 1,960 (398)		
	養殖場 2 - 11 (9)		
	港湾・マリーナ 16 - 266 (74)		
イギリス南東部沿岸 (ng Sn/L)	1990. 6. -8.	TBT <3.0 - 71.2	Dowson <i>et al.</i> (1992)
		DBT <1.0 - 114	
		MBT <1.0 - 56.3	
ナポリ湾 (イタリア) (ng Sn/L)	1991. 5. 1991. 7. 1991. 9. 1991. 11.	全スズ 210 - 690 (平均441)	Cocchieri <i>et al.</i> (1993)
		有機スズ 10 - 350 (68)	
		270 - 2,470 (876) 40 - 560 (166)	
		410 - 920 (653) 30 - 370 (137)	
		170 - 740 (350) 10 - 280 (54)	
Fyn島南東沿岸 (デンマーク) マリーナ (ng Sn/L)	1989. 5. 9.	有機スズ 50 - 78	Kure and Depledge (1994)
	TBT 45 - 70		
	1989. 10. 31	有機スズ 35 - 382	
		TBT 24 - 378	
地中海 (コートダジュール沿岸)	1995. 5. 26	TBT <0.6 - 459	Tolosa <i>et al.</i> (1996)
	1995. 6. 15	DBT <0.5 - 221	
		MBT <0.9 - 26	
		TPPT <1 - 28.6	
		DPT <1	
		MPT <1	
San Diego湾	1988. 2. 以前	ヨットハーバー 100以上	Valkirs <i>et al.</i> (1991)
	1989. 4. -90. 7.	17 - 29	
	1988. 2.	海軍基地周辺 14	
	1988. 10. -90. 7.	3.3 - 6.7	
	1987. 10. -89. 1.	湾北部 6.8 - 13	
	1990. 4. , 7.	3.2 - 3.4	
	1987. 10. , 88. 2.	湾南部 10	
	1988. 10 -90. 7.	1.3 - 3.6	
Maine湾 (アメリカ)	1991. 8. , 9	TBT ND - 11	Larsen <i>et al.</i> (1997)
		DBT ND - 5	
		MBT ND - 4	
Tolo港 (香港) Victoria港 (香港)	1989	ND - 550	Chiu <i>et al.</i> (1991)
		170 - 2,740	
香港沿岸域	1988	TBT <90 - 510	Lau (1991)
	1989	<90 - 1,000	
バーレーン沿岸 (ng Sn/L)		TBT 2.29 - 17.88	Hasan and Juma (1992)
Alexandria Harbours (エジプト)		TBT Western Harbour (軍港, 商港)	Abd-Allah (1995)
		ND - 83.5 (平均39.6)	
		Eastern Harbour (漁港)	
		18.0-49.0 (27.8)	
		DBT Western Harbour 27.0 - 57.5 (34.8)	
		Eastern Harbour 14.5 - 59.0 (24.5)	
		MBT Western Harbour ND - 61.0 (25.8)	
		Eastern Harbour 11.0 - 69.0 (24.6)	
		TPPT Western Harbour ND - 135.0 (41.8)	
		Eastern Harbour ND - 37.0 (11.4)	
DPT Western Harbour 45.0 - 204.0 (112.6)			
Eastern Harbour ND - 20.5 (6.6)			
地中海 (トルコ近海)	1988-89	TBT ND - 59	Kubilay <i>et al.</i> (1996)
		DBT ND - 133	
		MBT ND - 633	

近傍域のみならず、瀬戸内海全域にわたり調査した(TBT 0.207-1.015 ngSn /L, DBT 0.698-2.29 ngSn /L, MBT 0.032-0.538 ngSn /L)。それによると、TBT濃度は、大阪湾から別府湾に向かうに連れて、徐々に減少した。この原因としては、外国船舶からの溶出量が少ないことおよび外洋水との交換量が多いことを挙げている。また、従来のブチルスズ、フェニルスズ以外にオクチルスズ化合物(プラスチック安定剤起源)による汚染の進行がみられた。TPT以外のブチルスズ、フェニルスズ化合物は、ほとんどが溶存態として存在していた。その一方で、分子量の大きいトリ、ジオクチルスズ化合物は、懸濁態として存在していた。有機スズ化合物の海洋生態系におよぼす全体像を把握するためには、ブチル、フェニル以外の化学種についても考慮する必要があることを指摘している。

② ヨーロッパ

フランス大西洋沿岸のブチルスズ濃度が1986年と1987年の3月、7月、10月にモニタリング調査された(Alzieu *et al.*, 1989)。ブチルスズの濃度範囲は、TBT<2-1,500ng/L (1986), <1-284ng/L (1987), DBT<1-50ng/L (1986), <1-194ng/L (1987), MBT<2-200ng/L (1986), <1-46ng/L (1987)であった。多くの試料では、TBT濃度が最も高く、DBT, MBTの順に減少していったが、いくつかの試料ではTBTよりDBTのほうが高い場合もみられた。このことは環境条件によっては、TBTの分解速度が変化することを示していると考えられる。マリーナにおけるTBTの濃度範囲は2-1,500 ng/Lであった。高い濃度は、船底塗料からの浸出によるもので、この影響がないバックグラウンド海域での値は、5ng/L以下と考えることができる。

Bacci and Gaggi (1989) は、イタリアのチレニア海北部の港湾およびマリーナで、1988年4月から8月にかけてブチルスズ濃度を測定した。それによると、濃度範囲は港湾では、TBT<20-810 ng/L, DBT<20-340ng/L, マリーナではTBT260-3,930 ng/L, DBT45-750ng/Lであった。TBTの1日の負荷量は、それぞれ小型のボートの多い小港では500g, 大型船の出入りする大きな港では2kgのオーダーではないかと推測している。また、発電所の放水口からは多くのTBTが排出され、その排出量は1日に7kgに及んでいた。

Gabrielides *et al.* (1990) は、地中海沿岸域(フランス, イタリア, トルコ)の工場排水, 港

湾, マリーナ(小型船舶用の港), 養殖場で1988年4月から9月に採取した海水中のブチルスズ濃度を測定した。発電所の放水口(Leghorn power plant, イタリア)では、極めて高濃度のTBTが検出された(11,930および12,150ng/L)。TBT濃度の範囲は、この特に高い値を除けば、港湾では83-210ng/L, マリーナでは100-1,000ng/L (DBTは200 ng/L以下), フランス沿岸のイガイおよびカキの養殖場では<2-17ng/Lであった。

Cleary (1991) によれば、イギリスがTBTの規制に踏み切った1986-1987年以降のイギリス南西部沿岸の表面層(surface microlayer)および表層(sub-surface waters)の有機スズ濃度は1988年には減少し始め、1989年もこの傾向は続いた(最大で表面水で1/20, 表層水で1/10に減少)ことを報告している。1988年の調査では、TBT濃度が最も低い測点では、表面層で38 ng Sn/L, 表層で18ng Sn/Lであった。最も汚染の進んでいる測点では、100ng Sn/L以上であった。1988年から1989年にかけての減少傾向は、マリーナの表面層で特に大きかった。鉛直的には、表面層で最大値、底層で最小値がみられた。潮の干満による差については、干潮時に最大濃度、満潮時に最小濃度であった。このように、海水中の濃度自体は減少しているにもかかわらず、89年現在の海水濃度レベルは、ある生物種にとっては、慢性影響を引き起こすのに十分な濃度であることを指摘している。

Ritsema *et al.* (1991) は、1988年および1989年にオランダ沿岸域でブチルスズ濃度を測定した。1988年の調査では、マリーナでは120-4,000ng/Lの濃度で検出されたが、その他の測点では溶存態のTBTは検出されなかった(検出下限値0.1ng/L)。DBT, MBTは、ドックに近い測点を除いて25ng/L以下の値であった。1989年の溶存態TBT濃度は、マリーナでは17-7,210ng/L, 港湾では0.1-160ng/Lであった。DBT, MBTのマリーナにおける最大値はそれぞれ1,340, 460 ng/Lであった。1989年の溶存態TBTは、4月から5月の終わりにかけて増加し、その後は減少したが、10月初めに再び高いピークがみられた。この2つのピークについて、5月のピークは新しく塗装し直したボートの進水によるものであろうと考えられた。また10月のピークは、10月初めにマリーナで高密度の藻類の発生がみられたことから、今回の調査では溶存態TBTは0.45 μ mのメッシュで濾過した海水で測定しており、濾紙を通過した0.45 μ m以下の微少藻類に吸着し

たTBTが溶存態として測定されたのであろうと推測している。

Waite *et al.* (1991) は1986-1989年にかけて、イギリスのTBT規制後のイギリス南部沿岸海域における影響について養殖場（カキ、イガイ）および港湾・マリーナでモニタリング調査を行った。1986-1989年のTBTの各年の平均値は、養殖場では25, 20, 22, 9ng/L, 港湾・マリーナでは297, 428, 398, 74ng/Lであった。全体として、1989年は1986年に比較して、TBT濃度が1/3から1/4に減少していた。

Dowson *et al.* (1992) は、1990年の6月から8月にかけてイギリス南東部沿岸で、ブチルスズ汚染について調査した。その結果、TBTは<3.0-71.2ng Sn/L, DBTは<1.0-114ng Sn/L, MBTは<1.0-56.3ng Sn/Lであった。高濃度のTBTは、マリーナや船着場などでみられた。ブチルスズ濃度の比較では、一部例外を除けば、TBT, DBT, MBTの順で高い値がみられた。海水中のTBTの起源はボートからの溶出のほか、浚渫時に海底土から再溶出した可能性も考えられる。

イタリアのナポリ湾で、1991年5月, 7月, 9月, 12月に総スズ濃度と有機スズ濃度が測定された(Cocchieri *et al.*, 1993)。5月から11月までの総スズ濃度の平均値は、441(5月), 876(7月), 653(9月), 350(12月) ng Sn/Lであった。一方、有機スズ濃度平均値は、68(5月), 166(7月), 137(9月), 54(12月) ng Sn/Lであった。季節的には、ボートの活動が盛んな春季から夏季に多い傾向がみられた。ほとんどの有機スズの値は、無作用濃度No Observable Effects Level (NOEL) の20ng/Lを超えていた。

Dowson *et al.* (1993) は、1990年から1992年、すなわちTBT規制5年後までの、イギリス南東部沿岸のTBT濃度の時間的変化を追った。TBTの減少傾向は1991年以降顕著で、1991年冬季には、検出下限値(3ng/L)以下が19試料中13試料であったものが、1991年夏季の調査では21試料中19試料になった。更に、1991年秋季と1992年春季の調査では21試料すべてが、検出下限値以下になった。

Kure and Depledge (1994) は、デンマークのFyn島周辺海域で1988年秋から1989年秋にかけてマリーナおよびマリーナ以外の海域で海水の全有機スズ濃度、TBT濃度を測定した。海水の有機スズ、TBTともマリーナ以外の海域では検出下限値以下(<10ng Sn/L)であった。それに較べてマ

リーナでは、1989年5月には50-78ng Sn/L(有機スズ), 45-70ng Sn/L(TBT), 10月には35-382ng Sn/L有機スズ), 24-378ng Sn/L(TBT)の範囲で検出された。海水中の有機スズの70-90%はTBTであった。有機スズ濃度の年変動はプレジャーボートの活動時期と一致していた。すなわち、有機スズ濃度は3月から4月ころから上昇し始め、夏のシーズンに高い濃度に達し、秋口から減少し始めた。

Tolosa *et al.* (1996) は、1995年5月および6月に地中海沿岸(フランスのコートダジュール沿岸)において有機スズ濃度を測定した。有機スズの濃度範囲は、TBT <0.6-459ng/L, DBT <0.5-221ng/L, MBT <0.9-26ng/L, TPT <1-28.6ng/L, DPT, MPTはすべて検出下限値(<1ng/L)以下の値であった。ブチルスズの中では、TBTの値が最も高かった。TBT/DBT比は1.5-7.3で、最近TBTが負荷された様子が窺われた。フランスでは1982年に使用が禁止され、地中海沿岸域では1991年までに禁止されたにもかかわらず、95年現在でも生態毒性的には危険なレベルにある。しかしながら、1988年10月に行った調査(Alzieu *et al.*, 1991)に比較するとそのレベルは減少していた(TBTの濃度範囲、今回調査12-459ng/L, 1988年調査20-1,560ng/L, 平均値の比較では、1988年の20%に減少)。

③ アメリカ

Valkirs *et al.* (1991) は、サンディエゴ湾において1986年10月から1990年7月にわたってTBTのモニタリング調査を行った。その結果、TBT塗料の規制の効果により、モニタリング各測点で、表面水のTBT濃度は減少した(例えばヨットハーバーでは、100ng/L以上(1988年2月以前)→17-29ng/L(1989年4月から1990年7月))。TBT濃度は90年現在も減少し続けており、回帰分析の結果から8ヶ月から2年間で調査時の濃度の半分程度のレベルになるであろうと予測している。

メイン湾の河口域で、25m以下のボートへの有機スズ含有防汚塗料の使用が禁止された4年後の1991年夏にブチルスズ濃度が測定された(Larsen *et al.*, 1997)。各測点の濃度範囲は、TBT <1-11ng/L, DBT <1-5ng/L, MBT <1-4ng/Lであった。測定値は、従来報告されているマリーナや造船所の多い海域から報告されている値に比較して小さいものであった。これは本調査試料が、ボートシーズン末期の1回のみでのサンプリングによるものであることが原因していることも考えられる。従っ

て、将来この海域では、季節や潮の干満などを考慮した調査が必要であることを指摘している。

④ その他の諸国

Chiu *et al.* (1991) は、香港の大きな港湾設備を持つVictoria湾と小規模な国際港であるTolo港において1989年にTBTの汚染度合を測定した。その結果、Tolo港の濃度範囲はND-550ng/L、Victoria湾では170-2,740ng/Lの濃度レベルであった。この濃度レベルは、欧米の港湾のそれに匹敵するものであった。

香港沿岸域のマリーナ、港湾、台風避難施設、養殖施設などで1988年と1989年にTBTのモニタリング調査が行われた(Lau, 1991)。濃度範囲は、1988年が<90-510ng/L、1989年が<90-1,000ng/Lであった。これらの施設では、防汚剤由来のTBTが多く検出された。最高値の1,000ng/Lはマリーナ(Cove marina)で検出された。また、養殖場の90%以上で90ng/Lを超える濃度のTBTが検出された。これは、恐らくは生け簀に使われるTBTを塗った漁網が原因であると考えられた。

Ilasan and Juma (1992) は、ペルシャ湾内のバーレーンの海水中のTBTの状況を調査した。TBTの濃度範囲は229-1,788ng Sn/Lで、平均値は597ng Sn/Lであった。マリーナ、造船所、ヨットクラブなど4ヶ所を対象とし、各地点には対象施設から0, 0.5km, 1kmの3測点を設け、それぞれ5, 2, 2試料を採取した。調査を行った地点間、測点間で有意な差はみられなかった。

Abd-Allah (1995) は、エジプトのAlexandria港内の軍港、商業港であるWestern Harbourおよび漁港であるEastern Harbourにおいて、溶存態および懸濁態の有機スズ濃度を測定した。有機スズ濃度は、Eastern Harbourに比較してWestern Harbourで高い値がみられた。溶存態有機スズ濃度の平均値を比較すると、Western Harbour (Eastern Harbour) TBT39.6 (27.8) ng/L、DBT34.8 (24.5) ng/L、MBT25.8 (24.6) ng/L、TPT41.8 (11.4) ng/L、DPT112.6 (6.6) ng/Lであった。ブチルスズ3態の溶存態と懸濁態の比較では、溶存態の比率が高い傾向がみられた(73-89%)。

Kubilay *et al.* (1996) は、1988~1989年にかけて地中海の北東部(トルコ沿岸)のブチルスズ濃度を測定した。濃度範囲は、TBT <8-59ng/L、DBT <0.8-133ng/L、MBT <0.4-633ng/Lであった。この調査の範囲では、DBTおよびMBTの起源としては、TBTからの分解生成物の他に陸上起源のもの

の流入の可能性も考えられた。

(2) 海底土

海底土の濃度範囲をまとめて第8(1)-(2)表に示した。

① 日本

千葉ら(1991)は、1987年から1989年の3年間、仙台港の内港および外港において海底土を採取し、一晚濾紙上に放置し、水分を除いた試料についてTBT、TPT濃度を測定した。その結果、各年の内港および外港における平均値(範囲)は次の通りであった。内港43(23-71)、20(12-33)、58(27-125)ng/g、外港12(9-16)、ND、50(36-71)ng/gであった。内港と外港を比較すると、1987、1988年は有意差が認められ内港のほうが高かったが、1989年には両者の間で有意差は認められなかった。

Harino *et al.* (1998a,b) は、1996年に大阪湾と大槌湾(岩手県)において海底土中のブチルスズおよびフェニルスズ濃度を測定した。試料の採取は大阪湾ではエクマン・バージ採泥器を、大槌湾ではスミス・マッキンタイヤー採泥器を使用した。大阪湾のTBTの濃度範囲は、10-2,100 ng/g dryであった。ブチルスズの中では、2測点を除いてTBTが優占した。これは海底土中におけるTBTの安定性(半減期が長いということ)を表している。その一方で、フェニルスズの中では、MPTとDPTが高い比率で存在した。大槌湾のTBTの濃度範囲は、10-640 ng/g dryであった。TBTは造船所近くの測点で高く、ブチルスズの中で優占していた(約60%)。TPTの濃度範囲は30-40ng/g dryであり、半数の測点で検出された。フェニルスズの中ではTPTが優占し、造船所の近くの測点で高い値であった。すなわち、TPTもTBTと同様に造船所起源であることが推察された。両サイトを比較すると、TBT濃度は大槌湾よりも、大阪湾で高い傾向がみられた。これとは逆に、TPT濃度は大槌湾で高い傾向がみられた。

② ヨーロッパ

1990年10月フランスのArcachon湾における表層土のブチルスズ濃度を測定した(Sarradin *et al.*, 1991)。試料は干潮時にinox採泥器を用いて、表層5cmの泥を採取し、-20°Cで貯蔵し測定された。濃度範囲はTBT 4-158ng Sn/g dry、DBT 6-141ng Sn/g dry、MBT 13-111ng Sn/g dryであった。フランスでは1982年の規制以来、マリーナにおいても特に高い値はみられていない。今回の調査結

丸茂：有機スズ類に関する文献調査

第8(1)表 各海域における海底土中の有機スズ濃度 (ng /g dry)

調査海域	調査年月	有機スズ濃度 (ng/g・dry)	文献	
仙台港	1987	TBTC 内港 23 - 71 (平均 43) 外港 9 - 16 (12)	千葉ら (1991)	
	1988	内港 12 - 33 (20) 外港 ND		
	1989	内港 27 - 125 (58) 外港 36 - 71 (50)		
大阪港	1996	TBT 10 - 2,100	Harino <i>et al.</i> (1998a)	
大槌湾	1996	TBT 10 - 640	Harino <i>et al.</i> (1998 b)	
Aracachon湾 (ngSn/g・dry)	1990.10.	TBT 4 - 158 DBT 6 - 141 DBT 13 - 111	Sarradin <i>et al.</i> (1991)	
イギリス南部沿岸	1986	TBT <10 - 4,660	Waite <i>et al.</i> (1991)	
	1987	10 - 1,080		
	1988	20 - 1,100		
	1989	<10 - 530		
イギリス南東部沿岸	1990	TBT <3.0 - 9,601 DBT <1.0 - 7,232 MBT <1.0 - 425	Dowson <i>et al.</i> (1992)	
イギリス南東部沿岸	1990夏	TBT <3 - 3,097 (平均 848)	Dowson <i>et al.</i> (1993)	
	1991冬	<3 - 4,207 (917)		
	春	<3 - 2,112 (474)		
	夏	<3 - 1,047 (404)		
	50	<3 - 734 (302)		
1992春	<3 - 568 (216)			
Fyn島南東沿岸 マリーナ (デンマーク)	1989.5.	全有機スズ 110-121 TBT 60 - 73	Kure and Depledge (1994)	
	1989.10	全有機スズ 71-364 TBT 45 - 74		
	マリーナ以外	1989.3.		N. D. (<10)
	1989.9.	N. D. (<10)		
	1989.9.	全有機スズ 72 TBT 53		
	1989.10	全有機スズ 84 TBT 51		
Poole Harvour (イギリス)	1985-1988	TBT 12 - 470 (平均 160)	Langston and Pope(1995)	
	1988-1990	9 - 505 (141)		
	1990-1992	4 - 521 (101)		
Tamar Estuary (ngSn/g・dry)	1991	10 - 44 (23)		
San Diego 湾 マリーナ	1988	TBT 15 - 1,100	Valkirs <i>et al.</i> (1991)	
		海軍基地 37 - 240		
		その他海域 1.7 - 78		
	1989	マリーナ 19 - 530		
		海軍基地 40 - 280		
		その他海域 7.7 - 70		
	1990	マリーナ 21 - 370		
海軍基地 42 - 180 その他海域 6.7 - 50				
Boston Harbour (アメリカ)	1988	TBT 96 - 459	Wuertz <i>et al.</i> (1991)	
		DBT 20 - 186		
		MBT ND - 72		
	1990	TBT 7.5 - 27		
		DBT ND - 1.9 MBT ND - 10.4		
Saint-Laurent Estuary (カナダ) (ngSn/g・dry)	1995	TBT <0.2 - 410	Saint-Louis <i>et al.</i> (1997)	
		DBT <0.2 - 61.1		
		MBT <0.5 - 30.5		

第8(2)表 各海域における海底土中の有機スズ濃度 (ng /g dry)

調査海域	調査年月	有機スズ濃度 (ng/g・dry)	文献
British Columbia (カナダ) (ngSn/g・dry)	1993. 7.	TBT 最大値 520 (8cm層)	Stewart and Thompson (1997)
		DBT 242 (8cm層)	
		MBT 59 (29cm層)	
Vancouver Harbour (カナダ)	1982-1985	TBT ND - 11,000	Maguire <i>et al.</i> (1986)
		DBT ND - 8,500	
		MBT ND - 3,400	
Boston Harbour (アメリカ)	1988	TBT ND - 518	Makkar <i>et al.</i> (1989)
		DBT ND - 316	
		MBT ND - 130	
Bohemia River (アメリカ) Chesapeake Bay	1991	TBT 15 - 590	McGee <i>et al.</i> (1995)
		DBT 4 - 110	
		MBT 0 - 13	
Pacific Coast (アメリカ)		TBT <10 - 770	Krone <i>et al.</i> (1996)
Portland and Boothbay Harbour (アメリカ)		TBT 24 - 12,400	Page <i>et al.</i> (1996)
		DBT 15 - 2,240	
香港沿岸	1988	TBT 14 - 1,690	Lau (1991)
	1989	<9 - 990	
バーレーン沿岸		TBT 128 - 1,930	Hasan and Juma (1992)
Auckland (ニュージーランド) (ngSn/g・dry)	1990	<2 - 1,360	de Mora <i>et al.</i> (1995)
マリーナ (香港) (ngSn/g・dry)	1994. 7.	TBT 中央値 500	Ko <i>et al.</i> (1995)
タイ沿岸域	1995. 3.	TBT 4 - 4,500	Kan-Atireklap (1997)
		DBT 2 - 1,900	
		MBT 7 - 410	

果から、TBT濃度はマリーナや船舶が係留してある場所で高く、そこから離れた場所の濃度は数 ng Sn/g dry程度であった。このような汚染された測点ではTBTの比率が高かった。その一方で、汚染源から離れた場所および水深の深い場所ではMBTの比率が高かった。このMBTの起源は、海底土中ではTBTの分解が遅いことから、海底土中のTBTの分解による寄与は少ないことを指摘している。

Waite *et al.* (1991) は、イギリス南部沿岸域で1986~1989年の4年間（サンプリング、7月~9月）にわたりカキ養殖場の表面海底土のTBT濃度を測定した。その結果、各年の濃度範囲は<10-4,600ng/g dry (1986), 10-1,080 ng/g dry (1987), 20-1,100 ng/g dry (1988), <10-530 ng/g dry (1989)であった。このうち、カキ養殖場とマリーナを兼ねている測点 (Bucklers Hard)を除くと、4年間の濃度範囲は<10-660ng/g dryであった。Bucklers Hardを除く各測点では、顕著な年変動はみられなかった。これらのカキ養殖

場をTBTの汚染度合によって次の4段階に区分した。1. 軽度汚染サイト (<10-50 ng /g dry), 2. 中位汚染サイト (60-200ng/g dry), 3. 重度汚染サイト (300-1,000ng/g dry) 4. Bucklers Hard (>1,000 ng/g dry)。Croach川周辺の表面海底土の濃度は、海水濃度の1,000~6,000倍であった。

イギリス南東部沿岸のTBT汚染について1990年6月から8月にかけて調査が行われた (Dowson *et al.*, 1992)。海底土表面の濃度範囲は、<3-3,935ng/g dryであった。試料を採集した測点のうち、半数以上が検出下限値未満であった。TBT値が検出された測点の多くは、20-100 ng /g dryの範囲にあった。調査サイトのうち5サイトは、非常に汚染度の高いサイトであり、TBT濃度は500 ng/g dryを超えていた。これらのサイトは、ボート活動が盛んなサイトであった。

Dowson *et al.* (1993) は、同じくイギリス南東部のEssexおよびSuffolk河口で1987年のTBTの規制以後の濃度変化について1990年夏から1992年

春にわたり測定を行った。ポリプロピレン製のシャベルで表面土を採取し、その中の上から1cmの最近堆積した土を試料として用いた。その結果、平均値は1990年 848 (夏), 1991年 917 (冬), 474 (春), 404 (夏), 302 (秋), 1992年 216 (春) ng /g dryであった。海底土の濃度は1990年以来徐々に減少してきている。TBT濃度の季節的、時間的変動については、測点により2つのタイプがみられた。1つのタイプは春から夏にかけて値が上昇し、1992年には1990年に比較してDBTとMBTの比率が増加したタイプ。もうひとつは夏から冬にかけて最大値を示すタイプで、このタイプの測点ではDBTとMBTの比率の増加傾向は認められなかった。

1989年にデンマークのFyn島において調査(Kure and Depledge, 1994)を行った。試料はプラスチック製のコアを用い採取した後、実験室で静置し、上部の1cm層を取り除き凍結乾燥したものを分析に供した。マリーナでは5月の有機スズ濃度は110-121 ng Sn/g dry, TBT60-73 ng Sn/g dry, 10月には71-364 ng Sn/g dry, 45-74 ng Sn/g dryであった。また、マリーナ以外の場所では、3月、5月には有機スズ、TBTとも検出下限値未満(<10ng Sn/g dry)であった。9月には有機スズ<10-72ng Sn/g dry, TBT<10-53 ng Sn/g dry, 10月には84ng Sn/g dry, 51 ng Sn/g dryであった。海底土中のTBTの比率はおおむね50%以上であった。

Langston and Pope (1995) は、イギリスでTBTが規制された1987年を挟んで、1985年から1992年にかけてイギリス南部Dorsetで海底土のTBT濃度を測定した。濃度範囲は、Poole港1985年から1988年 12-470 (平均160) ng Sn/g, 1988~1990年9-505 (平均141) ng Sn/g, 1990-1992年 4-521 (平均101) ng Sn/g, Tamar河口1991年 10-44 (23) ng Sn/gであった。イギリスにおける規制以来のTBTの減少傾向は、その蓄積性のため海底土では海水ほど顕著ではなかった。

③ アメリカ、カナダ

Valkirs *et al.* (1991) は、カリフォルニアのサンディエゴ湾でTBTが規制された1988年2月から1990年7月にかけて調査を行った。試料はステンレス製のVan Veen採泥器で採取され、そのうち上層の2cmは取り除かれた。マリーナの濃度範囲は、15-1,100 (1988), 19-530 (1989), 21-370 (1990) ng/g dryであり、その他の海域では1.7-240

(1988), 7.7-280 (1989), 6.7-180 (1990) ng/g dryであった。規制後、海水濃度は減少したが、それに比較して海底土の濃度は顕著な減少傾向はみられず、測点による差も大きかった。

ボストン港内のボート活動が盛んな水域で、1988年と1990年の規制前後の海底土中のブチルスズ濃度の比較調査が行われた(Wuertz *et al.*, 1991)。試料はエクマン採泥器で採取され、分析されるまで-20°Cで保存された。1988年の濃度範囲は、TBT 96-459ng/g dry, DBT 20-186ng/g dry, MBT<0.4-72ng/g dryであったものが、規制後の1990年には、TBT 7.5-27ng/g dry, DBT<0.4-1.9ng/g dry, MBT<0.4-10.4ng/g dryに減少した。この原因については、光化学的反応あるいは再懸濁による他所への移動よりも、生物学的あるいは化学的メカニズムによる減少のほうが大きいと推測している。

Saint-Louis *et al.* (1997) は、1995年にカナダのSaint-Laurent河口で海底土を調査した。試料は表面から5cm層を採取し、-20°Cで保存した。分析の結果、ブチルスズの濃度範囲はTBT<0.2-410ng/g dry, DBT<0.2-61.1ng/g dry, MBT<0.5-30.5ng/g dryであった。ブチルスズ濃度は港湾施設近辺で高く、港湾の外に出るに従って急激に減少した。DBT, MBTもいくつかの測点で検出されたが、これは環境・生物作用によるTBTの分解により生じたものと判断された。

Stewart and Thompson (1997) は、1993年7月にカナダのBritish Columbiaの港湾およびマリーナの海底土のブチルスズ濃度の鉛直分布について調査した。試料はステンレスのコアで60cm層まで採取し、船上で-78°Cで凍結した後、-20°Cで保存し、1cm間隔で分割した。1989年の規制にもかかわらず、海底土のブチルスズ濃度は依然として高かった。最大値は520 ng Sn/g dryで商船がTBTの供給源になっていることが考えられる。鉛直分布はサイトにより異なり、マリーナでは表面から8cmのところにTBTの最大値があった(表面64 ng Sn/g dry, 8cm層520ng Sn/g dry)。DBT, MBT濃度は更に低く、最大値はDBT 242ng Sn/g dry (8cm層), MBT 59ng Sn/g dry (29cm層)であった。このことは、規制後25m未満の小型船舶からの剥離塗料の海底土表面への落下量が減少していることを示している。しかし、その一方で港湾では、表面が最も高い値を示した。回帰モデルから、TBTの第一段階の分解までの半減期は8.7年と計算

された。この値は、従来言われている値よりも長い、水温が低いために微生物による分解が阻害されるためと解釈された。

その他の海域のブチルスズの濃度範囲は、TBT ND-11,000ng/g dry, DBT ND-8,500ng/g dry, MBT ND-3,400ng/g dry (バンクーバー港 1982-1985, Maguire *et al.*, 1986), TBT ND-518ng/g dry, DBT ND-316ng/g dry, MBT ND-130ng/g dry (ボストン港 1988, Makkar *et al.*, 1989), TBT 15-590 ng/g dry, DBT 4-110ng/g dry, MBT 0-13ng/g dry (Bohemia川, Chesapeake湾 1991, McGee *et al.*, 1995), TBT <10-770 ng/g dry (太平洋沿岸域 1986-1991, Krone *et al.*, 1996), TBT 24-12,400ng/g dry, DBT 15-2,240ng/g dry (ポートランド港, Boothbay港 1990-1992, Page *et al.*, 1996)であった。

④ その他の諸国

Lau (1991) は、1988年10月～11月と1989年4月～8月香港沿岸の養殖場、マリーナ、台風避難施設でTBT濃度を測定した。試料は採泥器で1ℓのサンプルビンに採取した後、分析まで凍結乾燥で保存した。濃度範囲は1988年 14-1,690ng/g dry, 1989年<9-990ng/g dryであった。

Hasan and Juma (1992) は、ペルシヤ湾内のバーレーンの海底土中のTBTの状況を調査した。試料はVan Veen採泥器で採取され、プラスチック容器で冷凍保存された。TBTの濃度範囲は128-1,930 ng Sn/gで、平均値は732 ng Sn/gであった。マリーナ、造船所、ヨットクラブなど4ヶ所を対象とし、各地点には対象施設から0, 0.5km, 1kmの3測点を設け、それぞれ5, 2, 2試料を採取した。TBT濃度は地点間で差があり、対象施設から遠ざかるほど低下する傾向が認められた。

1990年にニュージーランドのAuckland周辺で調査が行われた (de Mora *et al.*, 1995)。試料は測点により、鉛直方向にはコアあるいは表面土はステンレス製のドレッジで採取された。コアの試料は2cm間隔で分割された。それぞれの試料は分析まで-30℃で保存された。TBTの濃度範囲は、<2-1,360ng Sn/g dryであった。高い濃度のTBTが検出された測点は、海軍の乾ドック(船を収容してから排水し、船全体の修理・塗装が行われるようになっているドック)およびボートの洗浄施設の周辺の海底土であった(通常範囲300-800 ng Sn/g dry)。モデルを使った解析では、マリーナの海底土中の半減期は1.3-4.4年と計算された。

TBTの鉛直分布は、海底土の底質、周囲の環境条件等によって異なったが、洗浄施設の周辺では表面から4-6cmで高い値がみられた。マリーナでは10cm以深ではTBTは検出されなかった。商業ドックの周辺では、一般的には表面が最も高く、深くなるに従って減少した。海軍の造船所周辺では最大値は表面から2cmのところ検出された。

Ko *et al.* (1995) は、1994年7月に香港の6カ所のマリーナあるいは台風避難施設、8カ所の造船所の海底土を測定した。Petite Ponar採泥器で表面海底土を採取した。採取された海底土のうち、表面から2cmの土が試料として分析された。TBT濃度は、18,300ng Sn/g dry, 53,000ng Sn/g dryという非常に高い値が検出された測点もあったが、これは塗料の破片が混入したためと考えられた。各測点を通じた中央値は500ng Sn/g dryであった。TBT濃度は依然高いレベルにあり、前出のLau (1991)と同じ測点の結果と比較しても同じか、逆に増加している傾向が認められた。いくつかの測点では、TBT汚染は造船所から50m沖合にまで広がっていた。この調査から、小型船舶がTBT汚染の源になっていることが示唆された。

タイ沿岸域の海底土のブチルスズによる汚染状況が1995年に測定された (Kan-Atireklap *et al.*, 1997)。試料はエクマン・バージ採泥器で採取され、生物による分解を防ぐために10%のホルマリンが加えられた。それから分析まで-20℃で保存された。その結果、表層土の濃度範囲はTBT 4-4,500ng/g dry, DBT 2-1,900ng/g dry, MBT 7-410ng/g dryであった。TBTおよびDBTで1,000ng/g dry以上の高い濃度がみられた測点は、いずれも大型商船や外航船の出入りする港湾であった。その一方で、小型漁船が出入りする港湾や養殖場付近における濃度は比較的低い値であった。すなわち、タイにおけるTBT汚染は主に大型の外航船の防汚塗料に起因するものと考えられた。TBT, DBT, MBTの平均比率は、それぞれ52%, 21%, 27%であった。海底土中のTBTの分解は、熱帯地方のほうが亜熱帯地方に比較して早いと述べている。

(3) 貝類

貝類中の有機スズ濃度をまとめて第9(1)-(3)表に示した。

① イガイ類 (*Mytilus edulis*, ムラサキイガイ *M. galloprovincialis*)

Wade *et al.* (1988) は、1986年にアメリカ沿

岸14カ所で*M. edulis*の体内濃度を測定した結果、平均値（範囲）はTBT 425 (100-1540) ng Sn/g dry, DBT 239 (<5-870) ng Sn/g dry, MBT 221 ng Sn/g dryであった。ブチルスズの中のTBTの割合は25-100%で平均48%であった。

Higashiyama *et al.* (1991) は、1989年に東京湾の26カ所でムラサキイガイのブチルスズおよびフェニルスズ濃度を測定した。平均値はTBT 80ng/g wet, DBT 160ng/g wet, MBT 40ng/g wet, TPT 1,670ng/g wet, DPT 20ng/g wet, MPT 20ng/g wetであった。有機スズ濃度は漁港で高い値がみられた。湾外の測点では痕跡レベルであった。これらの結果からみて、東京湾内では高濃度の有機スズが生物体内に残存しており、特にTPTは、DPT, MPTに比較して2オーダー高い値であり、その分解が進んでいないことが窺われる。従って、TPTは今後の日本の海洋環境汚染において重要な問題になることを指摘している。

Page and Widdows (1991) は1985年から1989年にかけて、イギリスのCornwall, Sullom Voe 石油ターミナル (Shetland), ノルウエーのLangesundfjord, バミューダのHamilton港において*M. edulis*のブチルスズの体内濃度の測定を行った。Cornwallにおける体内濃度の季節変動は、冬に低く、船舶活動の活発な晩春から初夏にかけて高くなった。年変動については、全体として1987年から1989年にかけて、TBTの負荷量は減少した。Sullom Voe 石油ターミナルおよびLangesundfjordの*M. edulis*の体内濃度は、実験的に求められたSFG (Scope For Growth, 成長と再生産に必要なエネルギー基準量) に影響をおよぼす閾値以下の値であった。このことから、汚染海域と非汚染海域のSFG値の差は、TBT以外の例えば芳香族炭化水素のような他の毒性物質が関与しているかもしれない。Hamilton港の例では、TBTはSFGに対する影響の35%を担っており、残りの65%は石油由来の毒性物質によるものと推測している。

Uhler *et al.* (1993) は、1987年-1990年にわたってアメリカの東部沿岸46測点、西部沿岸32測点 (1987-1988年は東部沿岸12測点、西部沿岸5測点) で*M. edulis*の体内のブチルスズ濃度を測定した。東部沿岸の平均値（範囲）は、総ブチルスズ濃度では、1987年-1988年 448 (140-1,230), 1988年-1989年 488 (ND-6,010), 1989年-1990年 378 (20-1,900) ng/g dry, TBTは242 (10-1,200) ng/g dry, DBTは108 (10-580) ng/g dry, MBTは

48 (ND-140) ng/g dryであった。また、西部沿岸の平均値（範囲）は、総ブチルスズ濃度では、1987年-1988年 2,222 (50-5,280), 1988年-1989年 1,181 (ND-3,760), 1989年-1990年 553 (20-2,340) ng/g dry, TBTは355 (10-1,380) ng/g dry, DBTは162 (10-740) ng/g dry, MBTは97 (ND-300) ng/g dryであった。カキ類などを含めた二枚貝全体の体内濃度の結果から、東部および西部で大きな違いはみられなかった。測定した二枚貝の約40%は200ng/g dry以下の値であった。1,000ng/g dryを超えた個体は、東部沿岸で全体の7%、西部沿岸では12%であった。*M. edulis*のブチルスズ濃度は、東部沿岸の多くの測点では3年間で大きな濃度変化はみられなかった。東部沿岸では3測点 (マサチューセッツ, コネチカット, ニューヨーク) で減少し、4測点 (ロードアイランド, コネチカット, ニューヨーク2測点) では逆に増加した。西部沿岸の多くの測点で、総ブチルスズ濃度は減少し、増加した測点はなかった。すなわち、西部沿岸のほとんどの測点ではブチルスズ濃度は減少したが、東部沿岸では測点により違いがみられた。TBT : DBT比は2.6であり、後述のカキ類の6.2に比較して半分以下の値であった。このことから、イガイ類の方がカキ類に比較して効率的に代謝・排泄を行っていることが窺われる。

Page *et al.* (1995) は、自然条件下での*M. edulis*のTBTおよびDBTの体内濃度分布について、1989年7月に大型のタンカーが行き来するメイン州のポートランド港の石油基地施設周辺および9月にリゾート地で小型の漁船やボートが多いBoothbay港の特徴的な2つの港で調査を行った。濃度は全身ではTBT, DBTそれぞれ2,350, 340ng/g dryであった。部位別では鰓組織に多く分布しており、体全体の約2倍の濃度であった。移植試験の結果から、TBTの排出については2つのパターンがみられた。1つは鰓・消化腺組織でみられるような急速な排出とそれに伴って起きる緩やかな排出の2段階の排出過程であり、もう1つは体全体・生殖腺組織で観察されるような緩やかな単相の過程である。鰓組織の排出速度は、消化腺に比較して2.4倍早かった。急速な排出は海水の影響を受けやすい組織で起こる。この排出の半減期の範囲は急速な排出が2.2-5.3日であり、緩やかな排出が28-69日であった。

Harino *et al.* (1998a,b) は、大阪湾 (1995年6, 8, 11月, 1996年1月) と岩手県の大槌湾

丸茂：有機スズ類に関する文献調査

第9(1)表 各海域における貝類中の有機スズ濃度 (ng /g dry)

生物種	調査海域	調査年	濃度範囲(平均値) (ng /g dry)	文献			
<i>Mytilus edulis</i> (ngSn/g・dry)	Boston Harbor (マサチューセッツ)	1987	TBT 140 DBT 70 MBT<5	Wade et al. (1988)			
	Narragansett Bay (ロードアイランド)		170 <5 <5				
	Hempsted Harbor (ニューヨーク)		100 70 90				
	Throgs Neck		160 90 <5				
	Lower Bay		420 160 <5				
	San Diego Bay (カリフォルニア)		910 830 640				
	Mission Bay		680 260 290				
	San Pedro Harbor		1,540 520 740				
	San Francisco Bay		140 60 <5				
	Yaquina Bay (オレゴン)		200 90 <5				
	Tillamook Bay		150 40 50				
	Sinclair Inlet (ワシントン)		150 70 50				
	Elliot Bay		480 220 <5				
	Bellingham Bay		710 870 1,240				
	(ng/g・wet)		東京湾		1989	TBT 20 - 240 (80) DBT 40 - 540 (160) MBT 20 - 120 (40) TPT 280 - 5,930 (1,670) DPT 0 - 60 (20) MPT 10 - 510 (20)	Higashiyama et al. (1991)
			Cornwall (イギリス)			1987. 11.	
1988. 3.-10.		TBT 740 - 2,320 (1,510) DBT 340 - 950 (710)					
1989. 1.-9.		TBT 600 - 1,760 (1,140) DBT 590 - 1,000 (720)					
Shetland		1985	TBT 510 - 1,450 DBT 190 - 240				
			1986			TBT 30 - 1,770 DBT 30 - 430	
		1987	TBT 190 - 1,150 DBT 50 - 290				
		1988	TBT 230 - 1,050 DBT 50 - 220				
アメリカ東部沿岸		1987 - 88	BT 140 - 1,230	Uhler et al. (1993)			
		1988 - 89	BT ND - 6,010				
	1989 - 90	BT 20 - 1,900					
	1989 - 90	TBT 10 - 1,200					
	1989 - 90	DBT 10 - 580					
	1989 - 90	MBT ND - 1,200					
アメリカ西部沿岸	1987 - 88	BT 1,050 - 5,280					
	1988 - 89	BT 120 - 4,980					
	1989 - 90	BT 20 - 2,340					
	1989 - 90	TBT 10 - 1,380					
	1989 - 90	DBT 10 - 740					
	1989 - 90	MBT ND - 300					
Portland港 (アメリカ)	1989. 7	全身 TBT 2,350 DBT 340	Page et al. (1995)				
		鰓 3,930 620					
		生殖腺 2,090 410					
		消化腺 1,030 400					
		腎臓 740 320					
		閉鎖筋 360 120					
		Boothbay港 (アメリカ)		1989. 9	鰓 3,280 1,930		
					生殖腺 1,250 1,200		
					消化腺 1,640 1,230		
(ng/g・wet)	大阪湾	1995-96	TBT 20 - 390	Harino et al. (1998a, b)			
	大槌湾	1995-96	40 - 180				
(ngSn/g・dry)	Chinhae Bay (韓国)	1987	TBT 110	Hwang et al. (1999)			
		1988	TBT 190				
		1990	TBT 240				
		1993	TBT 140				
		1994	TBT 120				

(1995年8月, 1996年7月) で *M. edulis* のブチルスズの体内濃度調査を行った。大阪湾のTBTの濃度範囲は, 20-390ng/g wetであった。一方, 大槌湾の濃度範囲は, 40-180ng/g wetであった。両湾ともブチルスズの中ではTBTの割合が最も高かつ

た。大阪湾では測点による濃度差はそれほど顕著ではなかったが, 大槌湾では, 造船所から離れるにつれて体内濃度は減少し, ブチルスズ中に占めるTBTの割合も減少した (68-52%)。このことから大槌湾のTBTの汚染源は造船所であろうと推測

丸茂：有機スズ類に関する文献調査

第9(2)表 各海域における貝類中の有機スズ濃度 (ng / g dry)

生物種	調査海域	調査年	濃度範囲(平均値) (ng / g dry)	文献
<i>Crassostrea virginica</i>	Chesapeake Bay (メリーランド)		TBT 370 DBT 70 MBT<5	Wade <i>et al.</i> (1988)
<i>C. sandwichensis</i> (ngSn/g・dry)	Chincoteague Bay (バージニア)		TBT 50 DBT <5 MBT<5	
	Charleston Harbor (サウスカロライナ)		TBT 330 DBT 20 MBT<5	
	St. Johns River (フロリダ)		TBT 660 DBT 60 MBT 50	
	Naples Bay		TBT 790 DBT 270 MBT120	
	Charlotte Harbor		TBT 130 DBT 30 MBT<5	
	Tampa Bay		TBT 80 DBT 20 MBT<5	
	St. Andrew Bay		TBT 590 DBT 80 MBT 40	
	Pensacola Bay		TBT 20 DBT 20 MBT<5	
	Mississippi Sound (ミシシッピ)		TBT 490 DBT 60 MBT 40	
	Breton Sound (ルイジアナ)		TBT 50 DBT 20 MBT<5	
	Barataria Bay		TBT 20 DBT <5 MBT<5	
	Terrebonne Bay		TBT <5 DBT <5 MBT<5	
	Joseph Harbor Bayou		TBT 20 DBT <5 MBT<5	
	Galveston Bay, Confederate Reef (テキサス)		TBT 380 DBT 30 MBT 10	
	Hanna Reef		TBT 110 DBT 10 MBT<5	
	Todds Dump		TBT 380 DBT 30 MBT 10	
	Yacht Club		TBT 660 DBT 70 MBT 10	
	Matagorda Bay		TBT 40 DBT <5 MBT<5	
	Neuces Bay		TBT 410 DBT 90 MBT 70	
	South Bay		TBT 70 DBT 10 MBT<5	
	Honolulu Harbor (ハワイ)		TBT 1,560 DBT 1,280 MBT920	
<i>Crassostrea gigas</i> (ngSn/g・dry)	California (アメリカ)	1986	TBT 34 - 4,015	Stephensen (1991)
		1987	TBT 34 - 10,015	
<i>Crassostrea virginica</i> (ngSn/g・dry)	Mexico湾	1986	BT 52 - 452	Wade <i>et al.</i> (1991)
		1987	ND - 1,180	
		1988	32 - 1,677	
		1989	17 - 1,040	
		1990	ND - 627	
アメリカ東部沿岸		1988 - 89	BT 50 - 7,660	Uhler <i>et al.</i> (1993)
		1989 - 90	BT 20 - 5,930	
		1989 - 90	TBT 10 - 4,030	
		1989 - 90	DBT 10 - 1,570	
		1989 - 90	MBT 10 - 330	
		1994	TBT 100 - 1,800 MBT ND - 120	
<i>Nucella lapillus</i>	イギリス南西沿岸	1986	BT 60 - 963	Gibbs and Bryan (1986)
		1986	TBT 47 - 633	
	Cornish coast (イギリス)		TBT 39 - 739	Gibbs <i>et al.</i> (1988)
			DBT 21 - 374	
(ng/g・wet)	Auke Bay (アラスカ, アメリカ)	1987 - 88	TBT <10 - 65	Short <i>et al.</i> (1989)
		1986	<20 - 330	
		1987	<20 - 350	
	Loch Laxford (イギリス)	1988	<20 - 220	Bailey and Davies (1991)
<i>N. limo</i>	Killybegs (アイルランド)	1994	TBT 61.3 - 713.7	Minchin <i>et al.</i> (1997)
		1995	101.6 - 482.6	
(ngSn/g・dry)	Galicia (スペイン)	1996	TBT 36 - 974	Ruiz <i>et al.</i> (1998)
			DBT 169 - 909	
			MBT <3 - 387	
			TPT <3 - 250	

している。また、採集深度が増加するに従って、体内濃度は減少した。

Hwang *et al.* (1999) は、韓国南東部の Chinhae湾で *M. galloprovincialis* の体内濃度と堆積物のTBT濃度を1987, 1988, 1990, 1993, 1994年の各年にわたって調査した。平均値はそれぞれ110, 190, 240, 140, 120ng Sn/ g dryであった。TBTの汚染源の大部分は湾の内側にあり、大型船が停泊する岸壁や養殖場の近くの測点で比較的高い値が検出された。TBT濃度は湾の内側から

外側にかけて急激に減少し、湾の外側ではほとんど検出されなかった。汚染源からの距離とTBT体内濃度の間には有意な相関がみられた。

② カキ類 (マガキ *Crassostrea gigas*, アメリカガキ *C. virginica*, *Ostrea sandwichensis*)

Wade *et al.* (1988) は、1986年アメリカ沿岸22カ所でカキ類 (*C. virginica* または *O. sandwichensis*) の体内のブチルスズ濃度を測定した。その結果、濃度範囲はTBT<5-1,560

丸茂：有機スズ類に関する文献調査

第9(3)表 各海域における貝類中の有機スズ濃度 (ng / g dry)

生物種	調査海域	調査年	濃度範囲(平均値) (ng / g dry)	文献
<i>Thais orbita</i> (ngSn/g · wet)	Port Phillip Bay (オーストラリア)	1992	TBT ND - 29.9	Foale (1993)
<i>T. clavigera</i>	日本沿岸	1990 - 92	TBT 430 (最大値) TPT 1,700 (最大値)	Horiguchi <i>et al.</i> (1994)
<i>T. bromii</i> (ng/g · wet)	日本沿岸		TBT 750 (最大値) TPT 1,770 (最大値)	
<i>T. clavigera</i> (ngSn/g · dry)	台湾沿岸	1993 - 94	全有機スズ 180.8 - 1,124.8 TBT+TPT 16.6 - 157.3	Liu <i>et al.</i> (1997)
<i>T. tuberosa</i>	台湾沿岸	1993 - 94	全有機スズ 23.3 - 44.2 TBT+TPT 1 - 43.7	Liu <i>et al.</i> (1997)
<i>T. clavigera</i> (ngSn/g · dry)	韓国沿岸	1995 - 97	TBT 5 - 508 TPT 3 - 2,460	Shim <i>et al.</i> (2000)
<i>Ocenebra erinacea</i> (ngSn/g · dry)	イギリス南西沿岸 Brittany (フランス)	1986 - 89	TBT ♀ 50 - 948 ♂ 21 - 518 TBT+DBT ♀ 83 - 1,621 ♂ 57 - 848	Gibbs <i>et al.</i> (1990)
<i>Hinia reticulata</i> (ngSn/g · dry)	Normandy (フランス) Brittany (フランス)	1988 - 91	TBT (♀) 消化管・卵巣 1,122 足 966 腎臓 8,821 その他 512 全体 1,039 TBT (♂) 消化管・卵巣 1,003 足 1,170 腎臓 7,975 その他 499 全体 1,031	Stroben <i>et al.</i> (1992a)
(ngSn/g · dry)	イギリス南西沿岸		1984-87 TBT (♀) 50 - 3,011 (♂) 145 - 3,011 DBT (♀) 42 - 742 (♂) 124 - 742 1992-93 TBT (♀) 8 - 186 (♂) 22 - 246 DBT (♀) 38 - 289 (♂) 38 - 262	Brynn <i>et al.</i> (1993b)
<i>Hexaplex trunculus</i> (ngSn/g · dry)	マルタ島	1992	消化管・卵巣 TBT (♀) 0 - 79.3 (♂) 0 - 69.7 DBT (♀) 0 - 1,496 (♂) 0 - 671.6 MBT (♀) 0 - 286.6 (♂) 0 - 396.3 軟体部 TBT (♀) 0 - 62.7 (♂) 0 - 11.6 DBT (♀) 0 - 2,804 (♂) 0 - 671.6 MBT (♀) 0 - 286.6 (♂) 0 - 86.6 全体 TBT (♀) 0 - 51.3 (♂) 0 - 25.8 DBT (♀) 0 - 1,857.9 (♂) 1.9 - 291.3 MBT (♀) 0 - 159.3 (♂) 1.4 - 195.7	Axiak <i>et al.</i> (1995b)
<i>Littorina littorea</i> (ngSn/g · dry)	東フリジア諸島 (ドイツ)	1993	TBT 150.9 - 1,289.5	Bauer <i>et al.</i> (1995)
<i>Baccinum undatum</i> (ng/g · wet)	北海およびアイリッシュ海	1995	TBT 0 - 47.0 DBT 0 - 28.0 MBT 2.5 - 30.0	Ide <i>et al.</i> (1997)
<i>Neptunea antiqua</i> (ng/g · wet)	北海およびアイリッシュ海	1995	TBT 0 - 38.0 DBT 0.5 - 129 MBT 2.1 - 43.0	Ide <i>et al.</i> (1997)
<i>Morula granulata</i> (ngSn/g · dry)	台湾沿岸	1993	全有機スズ 229.3 - 1,401.6 TBT+TPT 116.5 - 1,342.7	Liu <i>et al.</i> (1997)
<i>Littorina littorea</i> (ngSn/g · dry)	Killybegs (アイルランド)	1994 1995	TBT ND - 296.5 52.5 - 502.3	Minchin <i>et al.</i> (1997)
<i>Mya arenaria</i> (ngSn/g · wet)	Dampier群島 (西オーストラリア)	1997	TBT ND - 33 DBT ND - 29 MBT ND - 70	Reitsema and Spickett (1999)

ng Sn/g dry, DBT<5-1,280ng Sn/g dry, MBT<5-920ng Sn/g dryであった。テキサス州のGalveston湾では、ヨットクラブ、航路に近いTodd DumpsおよびHanna Reef, マリーナから600メートル以内に位置しているConfederate Reefにおいてブチルスズ濃度の時間的、空間的変動を調査した。汚染の程度は、汚染源に近いヨットクラブ、Confederate Reef, Todd Dumps, Hanna Reefの順に大きかった。時期的には、全測点で12月に最大値を示した。Galveston湾の試料では、TBTは総ブチルスズの65-100%であった。TBTの比率の季節的変動についてみると、8月が各測点とも最も低い値であった。これは夏には、生物活性が盛んになり、TBTがDBTやMBTに分解されるためであると指摘している。

Stephenson (1991) は、カリフォルニア州で1986年10月に1回(平均殻長3.5mm)、1987年に2回(平均殻長18, 25mm)の合計3回マガキのマリーナへの移植試験を行った。移植期間は1回目 2~3ヶ月、2, 3回目 4~5ヶ月であった。カキはマリーナ付近では殻が幅広となる成長異常を示したが、マリーナ以外の場所(下水や精油場の放水口近辺)では成長異常を示さなかった。海水濃度が30-40 ng/L(カキの体内濃度では500 ng/g dry)を超えると、正常な個体(殻長/殻幅比が12以上のものを正常とした)はみられなかった。個体によっては10ng/L以下でも影響がでる場合もあった。

Wade *et al.* (1991) は、メキシコ湾の1986年から1990年において、有機スズ塗料規制前後のアメリカガキの体内の総ブチルスズ濃度およびTBT濃度を測定した。17測点(1986年は6測点)の各年の総ブチルスズの平均値は、それぞれ219, 328, 305, 220, 140ng Sn/g dryであった。総ブチルスズ濃度は、1987年から1990年にかけて徐々に減少し、1990年は1987年に比較して約43%になった。全測点のうち75%の測点では、1990年は1987年に比較してブチルスズ濃度は半分以下になった。規制前後の1989年から1990年の間で17測点に42測点を追加した合計59測点で調査した結果、85%の測点は濃度が減少し、5%の測点は変化がなく、10%の測点では逆に増加した。減少傾向のみられなかった測点は、大型船のドック施設のようなブチルスズの汚染源に近いところであった。このような測点では規制の効果がでていなかった。ブチルスズの中ではTBTの割合が最も高かった。DBTやMBTも検出されたが、1987年にはそれぞれ83%, 67%の

測点で検出されたものが、1990年には、38%, 0%と減少した。特に、MBTの減少傾向が顕著であった。

Uhler *et al.* (1993) は、1988-1990年の3年間アメリカ東部沿岸37測点でアメリカガキ、西部沿岸の2測点で*O. sandwichensis*の体内のブチルスズ濃度を測定した。東部沿岸の総ブチルスズ濃度の平均値は、730 (1988-1989), 675 (1989-1990) ng/g dryであった。また、1989年-1990年間のTBT濃度の平均値は、540 ng /g dry, DBTは122 ng/g dry, MBTは65ng/g dryであった。TBT:DBT比は6.2であり、前述のイガイ類 *Mytilus edulis* の2.6に比較して大きな値であった。

Hwang *et al.* (1999) は、1994年に韓国南東部のChinhae湾でマガキのTBTの体内濃度を測定した。検出されたTBT濃度範囲は、100-1,800 ng/g dryであり、平均値は614 ng/g dry。最も高い値の得られた測点は大型船の棧橋近辺で、湾の外側に向かって徐々に減少していった。

③ チヂミボラ類 (*Nucella lapillus*, *N. lima*)

Gibbs and Bryan (1986) は、1986年3月-4月にイギリス南西部沿岸で*N. lapillus*のインボセックス段階とTBT濃度との関係について調査した。インボセックス段階は・初期段階(輸精管の形成、小さなペニスの形成)・中間段階(雌のペニスの伸長-雄のサイズに近づく)・最終段階(輸精管組織の過大成長に伴う雌の輸卵管末端部の閉塞)の3段階であった。このうち、初期段階ではあまり大きな影響を受けない。また、マリーナ付近の個体群ではほとんどの雌がインボセックス状態であった。初期段階の雌が100%の測点のTBT濃度(総ブチルスズ濃度)は47 (60) ng/g dry, 初期段階78%, 中間段階22%の測点では87 (108) ng/g dry, 中間段階52%, 最終段階48%の測点では132 (271) ng/g dry, 中間段階22%, 最終段階78%の測点では178 (351) ng/g dryであった。雌の100%が最終段階に達していた測点の体内濃度は633 (963) ng/g dryであった。この海域では*N. lapillus*個体群の減少傾向がみられるが、この兆候としては、① 雌比の減少、中間、最終段階個体の出現、② 老齢個体の優占、③ 再生産能力の低下を挙げることができる。これら一連の調査結果から、生殖障害は体内濃度が100ng/g dryを超えるあたりから影響が出始めた。この種ほどのくらいの期間でインボセックスを発症するかは

よく知られていないが、実験からは20ng/Lの濃度海水に6ヶ月暴露した結果、インボセックスは、初期段階から中間あるいは最終段階へと進んだ。

Gibbs *et al.* (1988) は、同じくイギリス南西部沿岸で *N. lapillus* の野外における移植試験の結果、TBT・DBT濃度と雌のペニスサイズの関係について検討した。コントロール測点 (Crooklets, 海水濃度 < 0.5ng Sn/L) では月齢12, 18, 24の各個体群でTBT (DBT) 濃度78 (21), 189 (87), 39 (41) ng /g dryに対して、ペニスサイズはそれぞれ0.76 (雄のペニスサイズ2.03), 1.06 (3.05), 1.15 (3.44) mmであった。一方、移植した測点 (Dart, 海水濃度9-19ngSn/L) では月齢18の個体群で、TBT (DBT) 濃度579 (325) ng/g dryに対して雌のペニスサイズは3.98 (雄4.03) mmであった。雄のペニスサイズに対する雌のペニスサイズの割合RPSI (Relative Penis Size Index) は以下のように表される。

$$RPSI = (\text{雌の平均ペニスサイズ})^3 / (\text{雄の平均ペニスサイズ})^3 \times 100$$

すなわち、RPSIが100になると雌雄のペニスサイズが同じとなる。コントロール測点のRPSIは3.7-5.1であったが、移植した測点のRPSIは96.3であり、ペニスサイズは雌雄ほとんど同じであった。

Short *et al.* (1989) は、1987年8月～1988年5月にかけてアラスカ州のAuke湾で *N. lima* のTBTの体内濃度を測定した。濃度範囲は全期間を通じて<10-65ng/g dryであった。TBT濃度は、マリーナから離れるにつれて徐々に減少していった。TBTが検出されたのはマリーナからの距離が約1.8 kmまでの測点で、約3km以上離れた測点では検出下限値未満の値であった。RPSIの値は、マリーナから遠い測点から近い測点になるに従って0.00-34.27の間で変化した。特に、マリーナから約3km以上離れた測点では、0.00-2.60と低い値であったが、約1.8km以内の測点では13.79-34.27と高い値を示した。VDSI (Vas Deferens Sequence Index, 雌の輸卵管末端部の閉塞度を示すもので6段階のうちの平均値で表される) も、マリーナから約4.6km離れた測点で3.09と高い値がみられた他は、0.8kmの測点で4.29, 1.4km 3.96, 2.74, 1.8km 2.19, 3km 1.14, 3.6km 0.49とマリーナから離れるに従って徐々に減少する傾向がみられ、8.5km離れた測点では0になった。すなわち、インボセックスと体内TBT濃度の間には有意な相関関

係がみられた。また、移植実験によるTBT暴露の結果、1ヶ月後33%の雌のペニスが0.2-0.8mmの範囲で成長した。

Bailey and Davies (1991) は、イギリスのTBT塗料の規制 (1987) 前後の3年間 (1986-1988), スコットランド西海岸で3つの成長段階 (成貝, 未成熟貝, 稚貝) の *N. lapillus* のスズ体内濃度, RPSIおよびVDSIを測定した。体内濃度は1986年<20-330ng/g wet, 1987年<20-350ng/g wet, 1988年<20-220ng/g wetであった。1986年～1987年の間に成貝の総スズ濃度およびRPSIは増加したが、1988年には規制の結果、体内中のスズはサケ養殖場近くの測点のみで検出されたが、それ以外の測点では検出されなかった。VDSIは1988年まで増加し、多くの不妊雌が観察された。この原因としては、1988年においても海底土由来の低濃度のTBTが緩やかに放出されていることが考えられた。また、TBTに暴露の結果、雌だけでなく雄もペニス長が増加することが認められた。

Minchin *et al.* (1997) は、アイルランドの漁港 (Killybegs) で *N. lapillus* のTBT体内濃度を測定した。その結果、1994年には61.3-713.7ng Sn/g dry, 1995年には101.6-482.6ng Sn/g dryであった。この種の場合、汚染源から12kmの範囲に生息している個体に影響がみられた。インボセックスの影響は、同時に測定した *Littorina littorea* よりも鋭敏でTBT汚染の指標種として重要であると述べている。また、イギリスでは、1987年に25m未満の小型船の船舶塗料としてのTBTの使用が禁止されたが、Killybegs港のような25mを超える大型船が出入りするような港では依然としてTBTの影響がみられることから、今後は50mまでの船舶のTBT塗料の規制が必要であることを指摘している。

Ruiz *et al.* (1998) は、1996年夏スペインの北西のGalicia沿岸の37測点において *N. lapillus* の体内ブチルスズ濃度とTPT濃度を測定した。濃度範囲は、TBT 36-974ng Sn/g dry, DBT 169-909 ng Sn/g dry, MBT<3-387ng Sn/g dry, TPT<3-250ng Sn/g dryであった。体内濃度は北部の測点で低く (80ng Sn/g dry以下), 工場地帯沿岸部 (450ng Sn/g dry以上) で高かった。この海域における有機スズの主な起源は、規制範囲外の大型の漁船や商船であった。RPSIは6～59, VDSIは3.2～6.4, 不妊雌の比率は0～54%の範囲であった。インボセックスの指標と雌の体内TBT濃度の間に

は対数的な関係があり、相関係数は0.80前後であった。外洋に面した場所でのインボセックスは、沿岸域を航行する商船などの塗料が水平的に輸送されて影響することが考えられる。

④ イボニシ類（イボニシ *Thais clavigera*, ツノレイシガイ, *T. tuberosa*, レイシガイ *T. bronni*, *T. orbita*）

Foale (1993) は、オーストラリアのメルボルン近くのPort Phillip 湾で1992年2月から7月にかけて10測点で *T. orbita* の体内のブチルスズ濃度とインボセックスの状況について調査を行った。TBT濃度は、 $<0.2-29.9$ ng Sn/g wetの範囲であった。インボセックスは、マリーナや港近傍の測点で多くみられた。体内TBT濃度とRPSIの間には有意な相関関係は認められなかった。体内濃度は平均して10ng Sn/g wetと低く、近年の環境濃度の低さを反映しており、インボセックスと明瞭な関係はみられなかった。このインボセックスは非可逆の現象なので、調査時点ではTBT汚染のないところの個体群の中にも発見される可能性があり、定期的な調査の必要性を述べている。

Horiguchi *et al.* (1994) は、日本沿岸域の32測点において、1990年5月から1992年10月の間イボニシおよびレイシガイのブチルスズとフェニルスズの体内濃度を測定した。TBTおよびTPTの最大値は、イボニシでは430, 1,700ng/g wetであった。また、レイシガイではそれぞれ750, 1,700ng/g wetであった。これらの値は、従来日本沿岸域で報告されている魚類や貝類よりも高い値であった。体内のブチルスズ中の3体の比は測点により一定でなかった。一方、フェニルスズの比は一定の傾向を示し、 $TPT > DPT > MPT$ の順であった。雌雄間の比較では全体として雌のほうが高かった。このことから、有機スズは雌の生殖器官に高濃度で濃縮されていると考えられる。インボセックスは、両種とも全ての測点でほぼ100%であった。インボセックスが引き起こされるTBT濃度は10-20ng/g wet程度と推察された。TBTとTPTの体内濃度とRPL Iとの関係はよく似ていることから、インボセックスは、TBTのみならずTPTによっても引き起こされることが考えられる。TBTとTPTの間には高い相関関係 ($r=0.857-0.966$) がみられた。

Liu *et al.* (1997) は、台湾で1993年7月から1994年10月の間、モニタリングの指標種としてイボニシおよびツノレイシガイの体内総有機スズ濃度およびTBT+TPT濃度を測定した。濃度範囲は、

イボニシの総有機スズ濃度180.8-1,124.8ng Sn/g dry, TBT+TPT濃度16.6-157.3ng Sn/g dry, ツノレイシガイの総有機スズ濃度23.3-44.2ng Sn/g dry, TBT+TPT濃度1-43.7ng Sn/g dryであった。総有機スズに対するTBT+TPTの割合は、4-99%の間で変化した。ツノレイシガイではインボセックスの兆候はみられなかった。一方、イボニシでは、インボセックスは、測点により48~100%の間でみられた。RPSIは、漁港よりもむしろ岩礁域やカキ養殖場の測点で高い傾向がみられた。RPSIとスズ濃度との間には相関はみられなかった。有機スズ汚染の指標種としては、両種の比較ではイボニシのほうが適していた。

Shim *et al.* (2000) は、韓国沿岸の61測点で1995年1月から1997年5月の間、イボニシのTBTとTPTの体内濃度およびインボセックス段階を調査した。TBTとTPTの濃度範囲はそれぞれ5-508ng Sn/g dry, 3-2,460ngSn/g dryであった。61測点中47測点において全ての個体でインボセックスが確認された。港や造船所に近い測点ではインボセックスの段階が高い傾向がみられた。インボセックスは体内濃度が10ng Sn/g dry以下でも引き起こされた。インボセックスが全く確認されなかったのは2測点のみであった。インボセックス段階と有機スズ濃度との間には有意な正の相関関係がみられた。その一方で、雌に対する雄の割合とインボセックス段階との間には有意な負の相関関係がみられた。イボニシを汚染されていない海域から港に移植すると、TBT, TPTを濃縮しインボセックスが誘起された。

⑤ その他の貝類

Gibbs *et al.* (1990) は、イギリスヨウラクガイ *Ocenebra erinacea* を用いて1986年4月から1989年10月にかけて、イギリス南西沿岸およびBritany (フランス) でTBT汚染に対する反応を調査した。TBTの濃度範囲は雌で50-948ng Sn/g dry, 雄で21-518ng Sn/g dry (TBT+DBT雌83-1, 621ng Sn/g dry, 雄57-1, 621ng Sn/g dry) であった。汚染源に近いところでは、輸卵管の異常がみられ、インボセックスを引き起こしていた。海水濃度および体内濃度とRPSIとの関係は海水濃度では1ngSn/Lから2ngSn/L, 体内濃度では100ng Sn/g dryから200ng Sn/g dryに増加するところでRPSIの値は急激に増加した。雌のTBT体内濃度は雄に比較して約12%高かった (TBT+DBTは約20%高かった)。体内の比率は雌では全体の50%が輸卵管に

存在し、23%が生殖腺・消化腺複合部に含まれていた。一方、雄では生殖腺・消化腺部が全体の42%に達し、内臓部で24%であり、輸精管の比率は低く6%であった。

Stroben *et al.* (1992a) は、アラムシロガイの1種 (*Hinia reticulata*) を材料として1988年11月から1991年11月(体内濃度測定は1990年7月)にかけてフランスのBrittanyおよびNormandyでTBT汚染に対するインポセックス調査を行った。部位別には、TBTは腎臓(8,821ng Sn/g dry)に一番多く濃縮し、その次が生殖腺・消化腺複合部(1,122ng Sn/g dry)であった。TBTおよびDBTの体内濃縮は、雄は雌のそれぞれ86%, 89%になっていた。インポセックスの指標のうち、体内TBT濃度と最も相関の高かったのはVDSIであった。雌のペニス長は季節に関わりなく変化した。その一方で、雄は11月~3月の間に最大になり、生殖休止期間の8月~9月に最小になった。

Bryan *et al.* (1993b) は、1987年の規制前後の1984年から1993年にかけてイギリス南西部沿岸で同じく *H. reticulata* のインポセックスの段階と体内のTBTおよびDBT濃度について調査を行った。濃縮係数は海水濃度10ngSn/Lで30,000, 1ngSn/Lで75,000であった。雌のペニスの発達は、海水濃度1ngSn/Lあたりから始まった。TBT規制の結果、体内濃度は1984年から1993年にかけて1/5~1/10に減少した(TBT50-3,011ng Sn/g dry (1984-1987) →8-246ng Sn/g dry (1992-1993), DBT42-742ng Sn/g dry (1984-1987) →16-289ng Sn/g dry (1992-1993))。しかし、インポセックスの改善は遅かった。これはインポセックスが不可逆的なものであり、影響を受けていない雌の新規の加入が限定されているためであると考えられる。TBTの体内濃度は雌雄間で有意な差はみられなかった。

Axiak *et al.* (1995b) は、1992年に地中海マルタ島沿岸で *Hexaplex trunculus* の体内ブチルスズ濃度とインポセックスの関係について調査を行った。多くの場合、消化腺・生殖腺複合部のブチルスズ濃度は軟体部全体の35%であった。RPSIの値が50になるのは、消化腺・生殖腺複合部のブチルスズ濃度が6ng Sn/g dryになるところであった。汚染された水域では、雌は雄よりも多くの有機スズを蓄積する。TBTの暴露は雌を死に至らしめることはなく、平均殻長および重量はむしろ雄より大きかった。また、汚染水域では新規の若齢

個体の加入量が少ないため、その他の水域に比較して大きい個体が多い傾向がみられた。このような汚染水域では、エネルギーは再生産よりも体細胞の成長の方に多く使われてしまうと考えられた。

Bauer *et al.* (1995) は、1993年夏季に北海の東フリージア諸島(ドイツ)でタマキビガイの1種 (*Littorina littorea*) のTBT体内濃度と間性の関係について調査した。TBTの体内濃度は、150.9-1,289.5ng Sn/g dryであった。間性の程度は5段階に区別された。段階2~4の個体は港やマリナーの近くでみられた。輸卵管の変形は不妊につながった。間性を示す指標としては、① 間性指数(Intersex Index, ISI, 個体群中の間性段階の平均値)、② 雌の平均前立腺長が用いられた。両指標ともTBT体内濃度との間に相関関係が認められた。フランスやイギリスの個体群の調査結果からは、間性が進行する海水濃度の閾値は15ng Sn/Lであった。形態的観察では、港近辺の個体群からは輸卵管の閉塞がみられた。また卵胞の溶解現象は汚染されている測点のみならず、汚染されていない測点でも観察された。

Ide *et al.* (1997) は、エゾバイ科の2種 (*Buccinum undatum* と *Neptunea antiqua*) を材料としてブチルスズとインポセックスの関係について北海およびアイリッシュ海において1995年1月~9月の間調査した。ブチルスズの濃度範囲(平均値)は、*B. undatum* TBT 0-47.0 (4.2) ng/g wet, DBT 0-28.0 (6.6) ng/g wet, MBT 2.5-30.0 (7.9) ng/g wet, *N. antiqua* TBT 0-38.0ng/g wet, DBT 0.5-129ng/g wet, MBT 2.1-43.0ng/g wetであった。ブチルスズは軟体部で検出され、貝殻では検出下限値未満であった。雌のインポセックスの割合は、*B. undatum* 0-90%, *N. antiqua* 0-29%であった。*B. undatum* では、インポセックス段階とブチルスズ濃度との間に有意な相関がみられたが、*N. antiqua* ではこの関係はみられなかった。また、組織学的な知見からTBTは通常のエゾバイ科の貝では致死的な要因にならないことが示された。

Liu *et al.* (1997) は、台湾におけるレイシガイダマシ *Morula granula* の有機スズとインポセックスの関係を1993年の9月と10月に調査した。全有機スズ濃度は229.3-1,401.6ng Sn/g dry, TBT+TPTは116.5-1,342.7ng Sn/g dryの範囲であった。全有機スズ濃度とTBT+TPT濃度の間には正の相関関係がみられた。レイシガイダマシは、同時

に調査したイボニシと比較して全有機スズ濃度は同じような値であったが、TBT+TPT濃度は高かった (i. e. 96% : 43%)。また、ツノレイシガイと比較すると10倍高い体内濃度 (i. e. 242ng Sn/g dry : 23ng Sn/g dry) でありながらインポセックスの兆候はみられず、レイシガイダマシは有機スズに対して感受性が低いと考えられる。

Minchin *et al.* (1997) は、アイルランドの漁港 (Killybegs) で1994年6月と1995年5月に *L. littorea* のTBT体内濃度とインポセックスの関係を調査した。TBT体内濃度は、ND-296.5 (1994年) ng Sn/g dry, 52.5-502.3 (1995年) ng Sn/g dryであった。*L. littorea* は同時に調査した *N. lapillus* よりもTBT汚染に強く、*N. lapillus* が生息できないような環境での指標種として有効であると述べている。

Reitsema and Spickett (1999) は、1997年7月西オーストラリアのDampier群島で同じくレイシガイダマシの体内ブチルスズ濃度とインポセックスの関係を調査した。体内濃度はTBT<0.3-33 ng Sn/g wet, DBT<0.3-29 ng Sn/g wet, MBT<0.3-70ng Sn/g wetであった。3体のブチルスズの中で最も濃度が高かったのはMBTであった。海水中の濃度も同様にMBTの濃度が高かった (TBT<0.3-25ng Sn/g wet, DBT<0.3-14ng Sn/g wet, MBT<0.3-220ng Sn/g wet)。海水中のMBTが高い原因は、亜熱帯の環境での日射条件と強い水の循環によるTBTの光分解によるものと考えられる。インポセックスの比率は0-57%であった。体内TBT濃度とインポセックスの段階との間には相関はみられなかった。これはこの種ではTBTをすみやかに分解するためと考えられる。

2) 暴露実験

(1) 貝類

貝類の暴露実験は環境からの取り込み・排出、体内への取り込み後の生残率、成長への影響および有機スズとインポセックスの関係などの視点から研究が行われている。貝類の暴露実験の内容および結果についてまとめて第10(1)-(2)表に示した。

Zuolian and Jensen (1989) は、デンマークのRungstedマリーナにおいて自然条件下で、*M. edulis* の有機スズおよび総スズの海水からの取り込みおよび排出の測定を1986年10月29日に開始した。*M. edulis* はネットバッグに入れ (1つ

のネットバッグに75個体収容)、清浄な海水中で約1週間飼育した後、マリーナ内外の5測点 (5測点の海水中の有機スズ濃度は<0.04, 0.05, 0.11, 0.17, 0.19 μ g Sn/ ℓ) の浮棧橋直下に垂下した。体内中の総スズ濃度は、有機スズ濃度に比較して2~3倍高い値であった。取り込み (蓄積) 期間は51日 (体内濃度は約10倍増加) で、その後水槽中の清浄な海水に戻して21日目および43日目の排出量を測定した。海水中のスズ濃度が減少するに従って、濃縮率は増加した。生物濃縮係数は条件により、5,000-60,000の間であった。半減期は有機スズで40日、総スズで25日であった。

Bryan *et al.* (1989) は、*N. lapillus* を¹⁴Cでラベルした塩化トリブチルスズ (TBTCl) で海水と餌料 (*M. edulis*) を汚染したTBTの蓄積実験を行った。この時、① 海水のみ汚染 ② 餌料のみ汚染 ③ 海水、餌料ともに汚染の3段階の実験条件を設定した。その結果、給餌区は無給餌区に比較して2~3倍のTBTの蓄積がみられた。また、TBTの取り込みは28日目に平衡に達したが (海水・餌料汚染区)、¹⁴Cの取り込みは実験最終日の49日目まで続いた。TBTの取り込みのピークが28日目にみられ、それ以降は¹⁴Cが取り込まれているのにTBT濃度が増加しないのは、体内でTBTの分解が行われていると推測している。理想的な飼育条件下では、TBTの50%以上が餌料から取り込まれることが考えられるが、自然条件下では冬のように餌料条件が悪い場合には、餌料からの取り込みが50%以下になることもあると結論づけている。

Langston and Burt (1991) は、二枚貝の *Scrobicularia plana* を用いて海水と堆積物からの単独および複合影響について実験を行った。その結果から、二枚貝は他の底生生物に比較してTBTの取り込み量が大きく、これは堆積物からの取り込み量が多いためであると述べている。その傍証としてTBTの体内濃度と堆積物中濃度の間に高い相関 (r=0.81) があることを挙げている。堆積物中濃度が、0.3, 1.0 μ g Sn/gの場合、体内濃度は40日で平衡に達した。最も高濃度の10.0 μ g Sn/gでは急性毒性の兆候を示し、2週間以内に全個体が死亡した。40日間の取り込み実験に引き続いて行われた60日間の排出実験の結果からは、TBTの半減期は27.5日 (0.3 μ g Sn/g), 14.5日 (1.0 μ g Sn/g) であった。これは自然条件下での値 (約50日) よりかなり短い、これはTBTを含まない海水で飼育しているためであろうと述べて

丸茂：有機スズ類に関する文献調査

第10(1)表 貝類の暴露実験の結果および内容

生物種	暴露化合物	実験結果	実験内容および条件	文献
<i>Mytilus edulis</i>	自然条件下 (マリナー)	体内総スズ濃度は有機スズ濃度に比較して2~3倍高い値。海水中のスズ濃度が減少するに従って濃縮率は増加。生物濃縮係数は5,000-60,000。半減期有機スズ40日、総スズ25日。	1測点あたり75個体をネットバッグに入れ、5測点(海水濃度<0.04, 0.05, 0.11, 0.17, 0.19 $\mu\text{gSn/L}$)に垂下。51日間取り込みを行った後、21日目および43日目に排出量測定。	Zoulian and Jensen (1989)
<i>Mytilus edulis</i> (殻長 18-22mm)	TBTC 0	摂餌個体は無摂餌個体に比較して2~3倍の蓄積。ラベルされたTBTVは21日にピークに達し、 ^{14}C は49日目まで増加。雌雄差はみられない。	15 $^{\circ}\text{C}$ 、35psu、50ℓ水槽に38日間暴露。餌料(^{14}C でラベルした <i>Mytilus edulis</i>)からの蓄積実験。	Bryan <i>et al.</i> (1989)
<i>Scrobicularia plana</i> (平均殻長 3.5 \pm 0.20cm)		二枚貝は堆積物からの取り込み量が高いので、他のベントスに比較してTBT濃度高い(堆積物濃度との相関係数 $r=0.81$)。0.3, 1.0 $\mu\text{g/g}$ では体内濃度は40日で平衡に達する。10 $\mu\text{g/g}$ では急性毒性を示し、2週間以内に全個体死亡。半減期27.5日 (0.3 $\mu\text{g Sn/L}$)、14.5日 (1.0 $\mu\text{g Sn/L}$)。	海水と堆積物からの単独および複合的な取り込み影響実験 ①TBT100ng/L注入海水、酸処理砂 ②TBT100ng/L注入海水、1 $\mu\text{g/g}$ 注入堆積物 ③TBT無注入海水、1 $\mu\text{g/g}$ 注入堆積物 ④TBT無注入海水、酸処理砂(コントロール)。実験2 0.3, 1.0, 10 $\mu\text{gSn/g}$ TBT注入堆積物(海水濃度1ng/L未満)。実験期間 実験1 50日、実験2 40日取り込み、60日排泄(TBTエタノール溶解)。	Langston and Burt (1991)
<i>Mytilus edulis</i>	^{14}C -TBTC 0	溶解したTBTは外套の組織を通じて吸収される。腎臓および消化腺のTBT(^{14}C)量は他の組織より小さい。消化腺はTBTの分解に重要な役割を果たす。インボックスに關係したTBTの循環系で神経ホルモンはその中間物になる。	15 $^{\circ}\text{C}$ 、35psu以下、50ℓ水槽 TBTの取り込み、体内分布、分解 ^{14}C を用いて海水、餌料、直接接種による摂取合計 ^{14}C 、TBT+DBTおよびTBTの測定(消化腺、腎臓、外套膜、足、内臓、生殖、血液)	Bryan <i>et al.</i> (1993a)
<i>Mya arenaria</i>	TBT0	TBTの蓄積は鰓、内臓に多く、外套・水管で小さい。1日当たりの取り込み量 0.0441 $\mu\text{g/g}$ (50ng/L)、0.2091 $\mu\text{g/g}$ (100ng/L)、0.5883 $\mu\text{g/g}$ (1000ng/L)。全有機スズに対するTBTの割合 暴露期間中80-90%。排出実験終了後も83%とあまり変化なし。	16.2 \pm 1.1 $^{\circ}\text{C}$ 、15.2 \pm 1.5 $^{\circ}\text{C}$ 、7日間暴露56日間排出実験。設定濃度 50, 200, 1000ng/L。TBTの部位別体内取り込み量	Kure and Depledge (1994)
<i>Mytilus edulis</i> (殻長 3.0-3.5cm) <i>Aequipecten irradians</i> (殻長 6.0-8.0cm)	TBTC 0	<i>M. edulis</i> は <i>A. irradians</i> に比較して2~3倍多く蓄積する(<i>M. edulis</i> 0.23-5.45 $\mu\text{g/g}$ 、 <i>A. irradians</i> 0.20-2.66 $\mu\text{g/g}$)。部位別には鰓、内臓、外套、筋肉の順で小さくなる。生物濃縮係数はTBT濃度の減少とともに指数的に増加する0.5 $\mu\text{g/L}$ 以上の濃度では成長率は減少する。多くのミトコンドリアはTBTによりダメージを受ける。餌料生物(微小藻類)によるTBTの取り込み、分解は早い。	15-20 $^{\circ}\text{C}$ (平均 19.2 \pm 1.6 $^{\circ}\text{C}$)、25.1-26.3%流水式、60日間、0.020, 0.064, 0.10, 0.50 $\mu\text{g/L}$ 。生物濃縮係数、殻長、殻幅、全重量、Condition Index電子顕微鏡による肝臓のミトコンドリアの病理的観察餌料生物(<i>Dunaliella salina</i> , <i>D. vividula</i>)による蓄積。	Goulan and Yong (1995)
<i>Mytilus edulis</i> (幼生)		TBTはDBTVに比較して毒性強い。TBT0.006 $\mu\text{g/L}$ 、DBT2 $\mu\text{g/L}$ 以下では影響でない。TBT0.050 $\mu\text{g/L}$ 、DBT20 $\mu\text{g/L}$ 以上で影響出始める。慢性影響値TBT0.017 $\mu\text{g/L}$ 、DBT 6.3 $\mu\text{g/L}$ 。	19 $^{\circ}\text{C}$ 、再循環方式0, 0.006, 0.050, 0.130 $\mu\text{g/L}$ (TBT), 0, 2, 20, 200 $\mu\text{g/L}$ (DBT)に25日間暴露。成長(殻長)、死亡率(33日間)測定	Lapota <i>et al.</i> (1993)
<i>Scrobicularia plana</i> (稚貝 殻長 1.67-3.50 mm)	TBTO	実験1 生残率は5.0, 10.0 $\mu\text{g/L}$ 実験区がそれぞれ12, 24日目から急激に低下(実験終了時それぞれ40, 10%以下)。LC50は<3.25 $\mu\text{g/L}$ 。潜砂行動は6日目から弱くなる。実験2 潜砂行動は各実験区ではっきりとした傾向はみられなかったが、1250ng/L区では実験開始時に比較して時間がかかった。成長はTBTの存在により抑制された。	15.1 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ 、24 \pm 2%、止水換水方式、30日間。実験1 高濃度実験(0.5, 1.0, 2.0, 4.0 $\mu\text{g Sn/L}$)。実験2 低濃度実験(50, 125, 250, 500ng Sn/L)。生残率、潜砂行動の観察(Cu濃度も同時に測定)	Ruiz <i>et al.</i> (1994a)
<i>Scrobicularia plana</i> (稚貝 平均殻長 2.14 \pm 0.20mm)	TBTO	コントロール(TBT非汚染堆積物)で12日目に80%の死亡率がみられたが、汚染海域でも死亡率にはほとんど変化みられなかった。体重は汚染海域で36%減少したのに対して、非汚染2海域では40.96%増加した。	15.1 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ 、24 \pm 2%、止水換水方式、36日間TBTに汚染された堆積物の幼貝に対する急性・慢性影響(Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn濃度も同時に測定)	Ruiz <i>et al.</i> (1994b)

第10(2)表 貝類の暴露実験の結果および内容

生物種	暴露化合物	実験結果	実験内容および条件	文献
<i>Scrobicularia plana</i> (ベ TBT) リジャー幼生 平均殻長 100, 230 μm)		海水コントロールは実験中にベディベリジャーに変態致死影響濃度250ngSn/L以上(設定濃度) . 生残率は海水コントロール70% , 他では有意な差はみられず成長10日後に海水コントロール区で100→230 μm, TBT処理区では160 μm以下(殻の変形みられる) .	50, 125, 250, 500n g Sn/L(設定濃度) 生残率, 成長率測定	Ruiz <i>et al.</i> (1995a)
<i>Scrobicularia plana</i> (ベディベリジャー幼生孵化後10日, 殻長 240 μm以上)	TBTO	125ngSn/Lで生残率, 成長に影響みられる. 最終生残率 4%(500ngSn/L)~56%(50ngSn/L). 殻成長率は50ngSn/Lから影響がでる. コントロールの幼生の中には水管が発達(殻長600-700 μm)し, 稚貝に変態するものもある.	20.5 ± 1°C, 止水換水方式(2H), 30日間給餌条件(Isochrysis galbana)コントロール(海水, エタノール) , 50, 125, 250, 500ngSn/L(設定濃度) 生残率, 成長率, 変態, 殻の異常測定.	Ruiz <i>et al.</i> (1995b)
<i>Hinia reticulata</i> (実験1, 2, 3) <i>Nucella lapillus</i> (実験3)		インボセックス状態続くが体内濃度減少(実験1) 餌からの摂取は体内濃度は増加するが, 雌のペニス長に対する影響は小さい(実験2) 両種とも影響がみられるが, <i>N. lapillus</i> のほうが比較的低濃度で影響がでやすいTBTの半減期は1H. <i>N. lapillus</i> 19.1H. <i>N. lapillus</i> 32H(実験3) .	8.5-16°C, 35psu, 止水換水式, 80 l 水槽. 実験1 インボセックス回復実験 (18ヶ月TBTを含まない海水中で飼育) 実験2 TBT体内取り込み経路実験 (餌, 海水) (15ヶ月4段階の海水濃度 (5, 50, 100, 200n g/L)およびTBTを含む餌料 (50 μg/kg) を与えた実験区で比較実験3 <i>H. reticulata</i> と <i>N. lapillus</i> の2種の巻貝インボセックスの比較実験 (6ヶ月3段階の海水濃度およびTBTを直接接種する実験区で比較) .	Stroben <i>et al.</i> (1992b)
<i>Littorina littorea</i>		雌にはインボセックス症状みられなかった. 処理群のglandular complexサイズは, コントロールに比較して減少エタノールのみ注入でもglandサイズは減少. この種の生殖器官の末端部は他の腹足類に比較して感受性が弱い.	TBT注入群(野外実験, かごに入れて潮間帯に設置) コントロール, エタノール, 50, 100n g TBT海水暴露群コントロール, 5, 50, 100, 200ng/L雌のTBTのインボセックスに対する影響を4週間後, 8週間後に測定(同時にテストステロンに対する影響も測定).	Deutsch and Fioroni(1996)
<i>Buccinum undatum</i>	TBTO	コントロールと10ngTBT/Lはほとんど変化なし. 1,000ngTBT/Lでは8ヶ月にすべての雌にペニス発達. 親雌個体は同じ濃度のTBTに接触してもペニスは発達しないが, 1,000ngTBT/Lの濃度に接触させると体内濃度は300ngTBT/L以上になる.	コントロール, 10, 100, 1,000ng/L 孵化直後の幼生を8ヶ月および10ヶ月暴露. インボセックスの症状を調査.	Mensink <i>et al.</i> (1996)
<i>Nucella lapillus</i>	TBTO	2n g/L以下の濃度では影響でない(6ヶ月) . 死亡率はTBT濃度と関係ない. 行動, 摂餌率は季節的に変化するがTBT濃度とは関係ない. TBT濃度と雌の体重は負の相関関係にある. 濃縮係数はTBT濃度の増加に伴って小さくなる.	5.9-14.2°C, 33.9psu, 干満条件を再現. 5.9-14.2°C, 33.9psu, 干満条件を再現. インボセックス度, 死亡率, 重量, 行動, 摂餌について. (TBT設定濃度 2-128n g/L).	Davies <i>et al.</i> (1997)
<i>Thais clavigera</i> 殻高 19.0 ± 2.1mm (実験1) , 20.5 ± 2.8mm(実験2, 3)	TBTC 0(実験1, 2) DBTC 0 2(実験1) MBTC 0 3(実験1) TPTC 0(実験1, 2, 3) DITC 0 2(実験1, 2) MPTC 0 3(実験1)	TBT, TPTはインボセックスに強い影響を与える. DBT, MBT, DPT, MPTはインボセックスにほとんど影響を与えない. TBTとTPTの体内濃度と雌のペニス長に対する影響はほぼ同じであった. TBTは体内ですみやかに代謝するが, DBT, TPTはなかなか代謝しない	20 ± 0.1°C, 32.6 ± 0.6% 実験1. 7群(1~6, エタノール溶解TBT, DBT, MBT, TPT, DPT, MPTをそれぞれ10 μg/g, 7, エタノールのみ注入) . ペニス長と有機スズ濃度測定(24日後). 実験2. エタノール溶解TBT, TPT, DPT 0.1, 1 μg/g注入2日後, 30日後にペニス長と有機スズ濃度測定. 実験3 TPT 1 μg/g注入, 30日後ペニス長と有機スズ濃度測定.	Horiguchi <i>et al.</i> (1997)
<i>Ostrea edulis</i>	TBTC 0	コントロールに比較して消化細胞の細胞高8~12%減少(細胞の萎縮) . 設定濃度による差はなし. 死亡率は1 000n g/L区で96時間後に20%みられた以外は0.	17°C, 流水条件, 96時間暴露, 12時間明暗, 無給餌条件. 10, 100, 1 000n g/L. 消化細胞高(細胞の萎縮度)測定.	Axiak <i>et al.</i> (1995)
<i>Villorita cyrenoides</i> (20 ± 2mm)	TBTO	酸素消費量は暴露区はコントロール区に比較して10%以下. グリコーゲン量は時間と共に減少, 特に0.01mg/L区で顕著. 脂肪量はコントロール区に比較して減少するが(0.006mg/L区, 24時間後で約半分), 48時間以降はあまり変化しない. 乳酸値はコントロール区に比較して高くなる.	29 ± 2°C, 給餌条件 (Synechocystis spp.)コントロール, 0.006, 0.008, 0.010mg/L. 酸素消費, グリコーゲン, 脂肪, 乳酸量を24時間後, 48時間後, 72時間後, 96時間後に測定.	Sujatha <i>et al.</i> (1996)

いる。また、体内のTBTの減少は、排出よりも体内での分解による比率が高いことを指摘している。

TBTの体内取り込み量および分解速度は、各器官により異なることが知られている。Bryan *et al.* (1993a)は、 ^{14}C でラベルしたTBTC1を海水、餌料、直接接種の各方法で*N. lapillus*に取り込ませた実験で各器官における分布状況を調査して、以下の結果を得た。溶解したTBTの吸収（海水からの取り込み）は外套を通じて行われ、消化腺、腎臓で分解された。この両器官は他の器官に比較して、TBTの含有比率が低かった。特に、腎臓は血液中に溶解したTBTを分解するのに重要な役割を果たす。餌料から取り込まれたTBTは消化管から効率的に吸収された。

Kure and Depledge (1994)は二枚貝の*Mya arenaria*（オオノガイの一種）を使った取り込み実験から、TBTの蓄積は鰓、内臓で多く、外套、水管で少ないことを示した。この貝は自然環境でもTBTの代謝効率が低いことが知られており（Langston *et al.* 1987）、今回の暴露実験でもTBTの比率が、7日間の暴露実験中80-90%であったものが、56日間の排出実験終了後も83%とあまり変化しなかった。このように貝類でも種によってTBTの取り込み能力や排泄・分解能力が違うことが知られている。

Goulan and Yong (1995)は、2種の二枚貝*M. edulis*および*Aequipecten irradians*の取り込み実験の比較から、前者は後者の2~3倍多く蓄積することを示した。また、*A. irradians*は*M. edulis*に比較して蓄積平衡までに達する時間が長かった。部位別では鰓と内臓に多く蓄積され、外套、筋肉の蓄積は少なかった。特に鰓に多い原因としては、吸着による比率が大きいことが考えられるとしている。

同一種でも発育段階によって影響の現れ方が異なることが考えられる。Lapota *et al.* (1993)は、*M. edulis*の孵化後8日幼生（140 μm 以上）を用いて、TBTとDBTが成長（殻長）と死亡率に与える影響についての実験を行った。その結果、全体としてTBTの方がDBTに比較してはるかに毒性が強いことが示された（設定濃度 TBT 0, 0.006, 0.050, 0.13 $\mu\text{g/L}$, DBT 0, 2, 20, 200 $\mu\text{g/L}$ ）。これらの濃度で25日間暴露して33日目に測定した結果、成長はコントロールから高濃度区にかけて減少した（TBT暴露群ではコントロールから、565, 437, 385, 292 μm 、同じくDBT暴露群では、

527, 523, 417, 180 μm ）。一方、33日目の生残率はTBT暴露群では、74, 58, 52, 52%, DBT暴露群では、73, 83, 76, 1%となった。無作用濃度（NOEC, no-observed-effect concentration）はTBTで0.006 $\mu\text{g/L}$ 、DBTで2 $\mu\text{g/L}$ 以下、最小作用濃度（LOEC, lowest-observed-effect concentration）はそれぞれ0.050, 20 $\mu\text{g/L}$ であった。これらの結果から、慢性影響値はTBTで0.017 $\mu\text{g/L}$ 、DBTで6.3 $\mu\text{g/L}$ と見積もられた。

Ruiz *et al.* (1994a, b, 1995a, b)は、英国で*Scrobicularia plana*のいくつかの個体群が消失したことに関連して、この種のベリジャー期幼生（平均殻長100 μm ）、ペデイベリジャー期幼生（平均殻長240 μm 以上）、稚貝（殻長1.67-3.50mm）を用いてTBTの影響に関する一連の研究を行った。ベリジャー期幼生は10日間の暴露期間後の生残率と成長を測定した。生残率は海水コントロール区では70%であり、エタノールコントロール区（5 $\mu\text{g/L}$ ）およびTBT処理区（0~35%）に比較して高い値を示した。一方、エタノールコントロール区およびTBT処理区（50, 125, 250, 500ngSn/L）の間では有意な差はみられなかった。成長は海水コントロール区では、殻長は10日後に100 μm から230 μm になり、ペデイベリジャー期幼生に変態した。これに対してTBT処理区では成長率が減少し、10日後に160 μm 以下であり殻は変形していた（Ruiz *et al.*, 1995a）。

ペデイベリジャー期幼生のTBT暴露に対する生残率と成長に及ぼす影響については、設定濃度125ngSn/L（実測濃度37-102ngSn/L）で生残率、成長ともに影響がみられた。30日間の暴露実験の結果、最終生残率は4%（設定濃度500ngSn/L）-56%（設定濃度50ngSn/L）であった。成長については設定濃度50ngSn/L（実測濃度14-32ngSn/L）以上でコントロールに比較して減少した。すなわち、海水コントロール、エタノールコントロールが実験当初よりそれぞれ298, 398 μm 成長したのに対して50 ngSn/L区では81 μm の成長にとどまった。コントロール区の個体は実験期間中、順調に成長して600-700 μm で水管が発達し、稚貝に変態した。なお、この一連の実験は止水式で、2日に一度当該濃度のTBTを添加している。設定濃度と実際の濃度とのずれをみるために、TBT添加直後と48時間後の次のTBT添加前に試験水のTBT濃度を測定した。その結果、設定濃度に比較して32-46%の減少がみられた。この原因としては、TBT

の吸着性の強さおよび餌料の微少藻類による消費を挙げている (Ruiz *et al.*, 1995 b)。

稚貝 (殻長1.67-3.50mm) の高濃度 (致死影響) (0.5, 1.0, 2.0, 4.0 μ gSn/L) および低濃度 (亜致死影響) (50, 125, 250, 500ngSn/L) の30日間暴露における影響 (高濃度実験-生残率, 潜砂行動, 低濃度実験-成長, 潜砂行動) が調べられた (Ruiz *et al.*, 1994a)。生残率は2.0, 4.0 μ gSn/L でそれぞれ24日目, 12日目に急激に減少し始めた (実験終了時の生残率はそれぞれ40, 10%)。その他の実験区では, 実験終了時にほぼ100%近い生残率であった。LC₅₀の値は実測値で1.3 μ gSn/L 以下であった。潜砂行動は, 6日毎に1時間の間の潜砂個体数および潜砂時間を観察したものである。高濃度実験では各実験区で6日目から潜砂行動に影響がみられ, 実験終了時に近づくに従って潜砂に要する時間が長くなった。低濃度実験における成長率は, エタノールコントロール区が約160% であるのに対してTBT処理区ではいずれも140% 以下であった。低濃度実験における潜砂行動は, 全体としては各実験区ではっきりとした差はみられなかったが, 500ngSn/L区では実験の経過に伴って潜砂行動に時間がかかる傾向が示された。

次に, 別の稚貝 (平均殻長2.14 \pm 0.20mm) を用いて生息場所の堆積物からの取り込み実験が行われた (Ruiz *et al.* 1994b)。英国とスペインの4海域, 非汚染海域2海域 (Torridge, Guernica), TBTは少ないが他の化合物により汚染されている海域 (Bilbao), TBTで汚染されている海域 (Crocknore) の4海域 (このうちCrocknore以外の3海域には *Scrobicularia plana* が生息) の堆積物を採集して, その堆積物中で36日間飼育実験を実施した。その結果, TBT濃度がそれほど高くない Bilbao の堆積物 (0.016 μ gSn/L 乾重量) では12日間で80%の死亡がみられたが, Bilbao よりも TBT濃度が約17倍高い Crocknore (0.269 μ gSn/L 乾重量) の堆積物中でも死亡率にはほとんど変化がみられなかった (野外ではTBT濃度0.3 μ gSn/L 乾重量から悪影響が出ると言われている)。汚染海域では体重が平均で36%減少したのに対して, 非汚染海域2海域では, それぞれ平均で140, 196%の体重の増加がみられた。

有機スズとインボセックスの関係を実験的に検証した実験例を紹介する。

Stroben *et al.* (1992a,b) は, *Hinia reticulata* を材料として次の3つの実験を行った。

① インボセックスの個体を18ヶ月間TBTを含まない海水で飼育してその後の回復状況を調査した。その結果, 18ヶ月後にもインボセックスの状態には変化はみられないが, 体内のTBT濃度は減少した。②TBTの体内取り込み経路実験 (海水および餌料) を行った。15ヶ月間にわたりコントロール (エタノール), 4段階の海水濃度 (5, 50, 100, 200ngSn/L) およびTBTを添加 (50 μ gSn/L) した餌料 (牛の心臓) を与えた各実験区で実験を行った結果, 餌料からの摂取が取り込み経路として重要であり, 体内TBT量は増加する。しかし, その一方で雌のペニス長に対する影響は小さかった。更に③この種と *N. lapillus* に対するTBT影響の比較実験を行った。この結果, TBTの摂取により両種ともインボセックスの兆候がみられたが, *N. lapillus* のほうが比較的 low 濃度で影響が出やすい傾向がみられた。半減期は *H. reticulata* が19.1日, *N. lapillus* が32日であった。

Deutsch and Fioroni (1996) は, *L. littorea* のインボセックスに対するTBTの影響を調査した。まず, 野外実験としてTBTを直接体内に注入した群 (コントロール, エタノール, 50, 100ngTBT/個体) をかごに入れ, 潮間帯に設置した。一方室内実験では, 海水暴露の影響を成体 (5, 50, 100, 200ngTBT/L) と幼生 (殻高11mm以下) (50, 200ngTBT/L) について調査した。調査時期は実験によって異なったが, 4週間後および8週間後の2回観察を行った。その結果, かなり高濃度でも雌にはインボセックスの症状はみられなかった。これらの一連の実験を通して, この種の雌の生殖システムの末端部は他の腹足類に比較して感受性が弱いことが示された。この原因は, 産卵管 (ovipositor) の雄性ホルモンレセプターの欠如にあるのではないかと推察している。

Mensink *et al.* (1996) は, *Buccinum undatum* の孵化直後の幼生へのTBT暴露によるインボセックスへの影響を調べた。コントロール, 10, 100, 1,000ngTBT/Lの海水に8ヶ月および10ヶ月暴露した結果のインボセックスの症状を観察した。コントロールと10ngTBT/L区ではほとんど変わらなかった。100ngTBT/Lでは, 8ヶ月後に53%, 10ヶ月後に80%の雌にペニスが発達した。1,000ngTBT/Lでは8ヶ月, 10ヶ月とも100%の雌にペニスが発達した。その一方で, 実験に使用した幼生の親雌個体を, 9ヶ月間同じ濃度のTBTに暴露させてもペニスは発達しなかった。しかし, 暴露によって体内の

TBT濃度は増加して、1,000ngTBT/Lに暴露させた個体のTBT, DBT, MBT体内濃度は338, 2,517, 1,133ngSn/gdryになった。

Davies *et al.* (1997)は、干満条件を再現した実験装置を用いて*N. lapillus*のインポセックス症状、死亡率、成長、行動（水槽の水面から20cm以内にいる個体の比率）、摂餌などに対するTBTの影響について52週間にわたって実験（流水式）を行った。実験に使った個体は、殻長25.0-34.7mmの範囲であった。海水中のTBTの設定濃度は、2, 8, 32, 128ngTBT/Lであった。その結果、①2ng TBT/L以下の濃度では影響は現れなかった（6ヶ月暴露）。②死亡率はTBT濃度とは関係がなかった。③行動、摂餌率は季節的には変化するものの、TBT濃度とは直接の関係はみられなかった。④雄の成長はTBT暴露に対して影響を受けなかったが、雌の体重とTBT濃度との間には負の相関関係がみられた（12ヶ月暴露）。⑤濃縮係数は7,400-25,000の間にあり、TBT濃度の増加に伴って小さくなった。⑥蓄積されたTBTの約40%は餌（イガイ類）に由来するなどの知見が得られた。

Horiguchi *et al.* (1997)は、イボニシの有機スズ6化合物（TBT, DBT, MBT, TPT, DPT, MPT）の体内濃度がペニス長に及ぼす影響について実験的に検証した。トリ体であるTBT, TPTはインポセックスに強い影響を与えたが、ジ体、モノ体であるDBT, MBT, DPT, MPTはほとんど影響を与えなかった。TBT, TPTの体内濃度が雌のペニス長に及ぼす影響はほぼ同じであった。TBTは体内ですみやかに代謝されたが、DBT, TPTはなかなか代謝されなかった。この一連の実験では、雌だけでなく雄のペニスに対する有機スズの影響も検討された。その結果、冬に行われた実験では、ペニスの伸長は認められなかったものの、春～夏に行われた実験ではペニスの伸長が認められた。この点について、Horiguchi *et al.*は、この種の生殖期が夏であることから、性ホルモンの代謝に関係する神経内分泌系の活性化によるものと推察している。いずれにしても有機スズが雌のペニスのみならず、雄のペニスの伸長にも関与しているという事実は、TBTの毒性が雌のみに影響を与えるという従来の知見とは異なり、興味深い結果である。

Axiak *et al.* (1995a)は、*Ostrea edulis*を材料としてTBTの影響を調査した。その結果、暴露群ではコントロールに比較して8~12%の消化管の細胞容積の減少（96時間後）がみられた（消化

管細胞の観察は、消化管細管からランダムに6つ細胞を選んで、それを1000倍倍率で測定した）。ただし、この影響の設定濃度（10, 100, 1,000ngTBT/L）による差は認められなかった。また、1,000ngTBT/L区で96時間後に20%の死亡がみられたものの、他の実験区ではみられなかった。

TBTの影響を生化学的な指標で測定した例としては、Sujatha *et al.* (1996)がある。彼らは、TBTに暴露（0.006, 0.008, 0.010mg/L）した影響を24, 48, 72, 96時間後の代謝量（酸素消費量）およびエネルギー量（グリコーゲン量、脂肪量、乳酸量）の変化から求めた。酸素消費量は、TBTの暴露により貝殻を閉めるためにコントロールに比較して10%以下に減少した。グリコーゲン量、脂肪量は時間および暴露濃度とともに減少した。その一方で、乳酸値はコントロール区に比較して高くなった。脂肪量は24時間後にコントロールに比較して25~55%位に減少したが、それ以降はあまり変化しなかった。

(2) 魚類

魚類では、有機スズを取り込んだ後の排出・分解などの代謝経路、体内濃縮およびそれに伴う成長、死亡、遊泳行動などについて研究が行われている。また、内臓組織におよぼす影響、組織病理学的変化あるいは酵素活性におよぼす影響などについての研究も行われている。魚類の暴露実験の内容および結果をまとめて第11(1) - (2)表に示した。

Fent (1991)は、淡水性魚類のアブラハヤ *Phoxinus phoxinus*の胚体期および卵黄期稚魚を使った実験で体内への取り込み、排出、分解量、分解速度などを測定した。その結果、TBTは環境水から急速に取り込まれ、その一方で体内からの排出・分解速度は遅いことが明らかになった。また、稚魚前後期の比較では前期の胚体期に比較して、後期の卵黄期に取り込み量が多かった。その量を濃縮係数で比較すると、胚体期の107（100時間接触）に比較して、卵黄期では538（96時間接触）であった。

Fent and Hunn (1993)は淡水性魚類のカワヒメマス *Thymallus thymallus*とアブラハヤのそれぞれ卵黄期稚魚を用いて両種の取り込み量の比較とカワヒメマスの取り込み量と排出量の測定を行った。両種の取り込み量の比較では、カワヒメマスはアブラハヤに比較して取り込み量（体内濃度）

は小さい傾向がみられた。また、カワヒメマスでもアブラハヤ同様、卵黄期には取り込みは早く、排出は遅く、体内ではほとんどDBTやMBTに分解しないという結果が得られた。

Yamada and Takayanagi (1992)は、流水式条件で8週間の暴露実験をマダイ *Pagrus major*、ボラ *Mugil cephalus*、アミメハギ *Rudarius ercodes* の3種の幼魚で行った。実験の結果、3種の暴露濃度等の条件をこみにした濃縮係数の範囲は、2,400-11,000であった。濃縮係数は、暴露濃度が低いほど大きかった。このうち、マダイは3種のうちでTBTの排出係数が最も小さく、濃縮係数(9,400-11,000)は最も大きかった(ボラ2,300-3,000, アミメハギ3,200-3,600)。その一方でフェニルスズ(TPT)の濃縮係数は、マダイ(3,100-3,300)とアミメハギ(4,100)の間で大きな差はみられなかった。マダイではTBTの筋肉への蓄積は他の器官に比較して低かった。また、TBTおよびTPTと脂肪含量の間には相関はみられなかった。

Yamada *et al.* (1994)は、マダイの幼魚を用いて環境水および餌料からのTBTおよびTPTの取り込み量を測定した。餌料からの取り込み蓄積割合はTBT24.2%、TPT23.7%でおおむね取込量全体の1/4程度であった。蓄積や同化に関する各パラメータは、TBTのほうがTPTに比較して小さい値であった。これはTPT化合物がTBT化合物に比較して、餌料から蓄積されやすいことを示している。また、有機スズ化合物の同化効率や保持率は、PCB_sや塩化メチルスズに比較して小さいため、生物濃縮に対する危険性が少ないことを指摘している。

Triebkorn *et al.* (1994)は、ニジマス *Oncorhynchus mykiss* の生後3週間稚魚を用いて体重増加量、遊泳行動、体内濃度に対するTBTの影響を7日後と21日後に測定した。体重の増加率はコントロールに比較して低い値であった。遊泳行動については、コントロールは円形水槽の壁に沿って定位して遊泳するが、TBT暴露魚はこのような定位行動はみられなかった。海水からの濃縮係数は、21日後に900であった。体内濃度は暴露濃度および暴露期間に応じて増加し、2 $\mu\text{g/L}$ 暴露群は0.5 $\mu\text{g/L}$ に比較して7日後には3.5倍、21日後には5.6倍になった。

魚にTBTを直接注入した場合の各部位別の蓄積量(0~8日後)について、ヒラメ *Paralichthys olivaceus*、マコガレイ *Limanda yokohamae* について、Oshima *et al.* (1998)が実験を行った。

これによると、両種ともTBTは血清に多く取り込まれており、その割合はヒラメの場合、筋肉の22~37倍、肝臓の7~12倍に達した。一方、マコガレイの場合、筋肉の21~54倍、肝臓の3~17倍であった。この血清中のTBTはゲル濾過分析の結果、分子量約50,000の不明物質に結合していることが推察された。

TBTとDBTが魚類の各器官の組織におよぼす影響について、Wester *et al.* (1990)は、メダカ *Oryzias latipes* とグッピー *Poecilia reticulata* について実験を行った。両種に共通した影響としては、グリコーゲンと脂肪の蓄積による肝細胞の空胞化、目の角膜炎と網膜の波状化などであった。その他、グッピーでは腎臓の造血組織の過形成、胸腺の萎縮など、メダカでは腎臓尿細管の萎縮と変性、口腔および皮膚上皮の炎症、鰓のガス腺上皮および甲状腺の肥厚などの症状が現れた。

Holm *et al.* (1991)は、イトヨ *Gasterosteus aculeatus* を材料にして、TBT0の長期暴露(7.5ヶ月)が再生産におよぼす影響および組織病理学的影響について実験を行った。それによると、最大暴露(10 $\mu\text{g/L}$)群では4週間後に食欲が減退し、昏睡状態や眼に濁りのでる個体が増加した。この濃度では2ヶ月後には、全体の80%が死亡した。産卵数、孵化率、稚魚の奇形の出現頻度については、暴露群とコントロールの間で差はみられなかった。生殖腺指数(GSI)はコントロールでは産卵期に増加したが、暴露群では増加はみられなかった。鰓の形態変化については、鰓薄板の融合および緩やかな細胞の退縮がみられた(10 $\mu\text{g/L}$, 2ヶ月暴露)。また、同じく塩類細胞のミトコンドリアも退縮した。肝細胞については、2.5, 10 $\mu\text{g/L}$ 暴露群では核の脂肪の蓄積による空胞変性および仁の断片化がみられた。

清水ら(1992)は、アゴハゼ *Chasmichthys dolichognathus* を材料としてTBT0が成熟と諸器官組織におよぼす長期的影響(24週間)について研究を行った。生殖腺指数は、雌では最大暴露濃度(2.1 $\mu\text{g/L}$, 実測値)群でのみコントロールに比較して低い値であったが、雄では全暴露群で低い値であった。最大暴露群の雄では、大部分の個体で精子の形成が行われていなかった。組織学的変化としては肝細胞の萎縮、壊死、腸上皮細胞の萎縮、表皮細胞の萎縮、配列の乱れ、胸腺の萎縮などがみられた。また、実測濃度は設定濃度の約半分に減少した。

第11(1)表 魚類の暴露実験の結果および内容

生物種	実験結果	実験内容	文献
<i>Phoxinus phoxinus</i> (アブラハヤ) 胚体期および卵黄期稚魚 (淡水)	水からのTBTの取り込みは早い。胚体期は、稚魚期に比較してTBTの取り込み量低い。体内濃度は平衡に達しない。体内からの排出・分解速度は遅い。濃縮係数107(胚体期100時間接触)、538(稚魚期96時間接触)。	TBT 4.5, 8.9 $\mu\text{g/L}$ 。16°C。暴露時間 75, 93, 96, 164時間。取り込み、排出、分解量および速度測定。	Fent (1991)
<i>Thymallus thymallus</i> (カワヒメマス) <i>Phoxinus phoxinus</i> 卵黄期稚魚	T. thymallusはP. phoxinusに対して取り込み量少ない(体内濃度1.17, 3.26 $\mu\text{g/g}$)。取り込みは早く、排出は遅い。体内ではほとんどDBT, MBTに分解しない。この取り込み、排出、分解速度から環境中のTBT汚染に関して卵黄期稚魚における生物濃縮は重要である。	TBTOの排出係数測定設定暴露濃度 3.5-4.8 $\mu\text{g/L}$ 。T. thymallus (9°C), 143時間暴露。P. phoxinus (16°C), 138時間暴露。実験1 2種の取り込み量の比較。実験2 T. thymallusの取り込み量、排出量の測定	Fent and Hunn(1993)
<i>Pagrus major</i> (マダイ) <i>Mugil cephalus</i> (ボラ) <i>Rudarius ercodes</i> (アミメハギ)	濃縮係数 2 400-11 000マダイはTBTOの排出係数が最も小さく、濃縮係数最も高い。TPTCの濃縮率3,100-3,300(マダイ), 4,100(アミメハギ)。マダイでは筋肉への濃縮率低く、脂肪含量とTBT, TPT濃度の間には相関はみられなかった。	TBTO 37.9-659 ng/L 。TPTC 63.3- 1,650 ng/L 。20-25°C。流水式TBTO, TPTCの濃縮係数測定 TBTOの排出係数測定。	Yamada <i>et al.</i> (1992)
<i>Pagrus major</i> 稚魚 (4.7-8.2 g)	餌料から体内への取り込み割合はTBT 24.2%, TPT 23.7%。BMFはTBT 0.26-0.38, TPT 0.57。体内保持率はTBT 24.1%, TPT 60.1%。同化効率はTBT 9.5-12.7%, TPT 19.6%。餌料からの体内取り込み量はTPTのほうが大きいのでBMF, 体内保持率, 同化効率はTBTに比較してTPTのほうが大きい。	設定暴露濃度 海水 TBT 10.9-67.3 ng/L 。TPT 7.7-83.1 ng/L 。餌料 TBT 0.008-0.944 $\mu\text{g/g}$ 。TPT N.D.-8.310 $\mu\text{g/g}$ 。取り込み8週間, 排出4週間。20°C体内濃度。生物濃縮係数 (BMF)。	Yamada <i>et al.</i> (1994)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (ニジマス) 生後3週間稚魚	接触による体重増加はコントロール区に比較して低い値であった。遊泳行動は、コントロール区では水槽の壁に定位して遊泳するが、接触区はこの定位行動がみられない。体内濃度は7日目と21日目の比較で0.5, 2.0 $\mu\text{g/L}$ でそれぞれ約2倍, 4倍になった(濃縮係数約900)。	設定暴露濃度 0.5, 2.0 $\mu\text{g/L}$ 。TBTO, 21日間接触。10.5 \pm 0.5°C。流水式体重増加量, 遊泳行動, 体内濃度7日目と21日目に測定。	Triebeskorn <i>et al.</i> (1994)
<i>Paralichthys olivaceus</i> (ヒラメ, 約230 g) <i>Limanda yokohamae</i> (マコガレイ, 約190 g)	両種とも血清中に多く蓄積。ヒラメの場合筋肉の22-37倍, 肝臓の7-12倍。血清中のTBTは分子量約50 000の不明物質に結合している。	2.5 mg/kg のTBTC 0 注入。2, 4, 6, 8日後, 血液, 肝臓, 腎臓, 脾臓, 背筋中のTBTの蓄積量測定。	Oshima <i>et al.</i> (1998)

タンパク質分解酵素である、トリプシンおよびキモトリプシンの前駆体物質の潜在活性に対するTPTの影響について、黒島ら(1997)はマダイを使って実験を行った。TPTの設定濃度(実測濃度)は、対照区, 0.4 (0.13), 2 (1.16), 10 (3.23) $\mu\text{g/L}$ であった。サンプリングは実験開始4週目と8週目に行った(実験期間8週間)。また、摂餌と酵素活性の関係の実験は6週間行い、3週目と6週目にサンプリングした。その結果、肝臓中の両酵素の潜在活性は暴露群ではコントロールに比較して低下した。その一方で、腸管内における活性型の両酵素はTPTにより影響を受けなかった。両酵素とも摂餌させると暴露群とコントロールの間では有意な差はみられなかったが、絶食区では摂餌区に比較して酵素活性は低下した。

Grinwis *et al.* (1998)は、ヌマガレイの一種(*Platichthys flesus*, 全長4-7cm)を材料としてTBTに対する死亡、成長および各器官の組織学的

影響について実験を行った。その結果、最大暴露区(32 $\mu\text{g/L}$)では、7日目(実験1)と12日目(実験2)に100%の個体が死亡した。コントロールと暴露区の間には体長、体重とも違いはみられなかった(28日後)。肝臓重量および肝臓-体重指数(体重に対する肝臓の割合)は、暴露区において大きな値が得られた。組織への影響としては、32 $\mu\text{g/L}$ 区では呼吸上皮の増殖、鰓薄板の融合などがみられた。

Hippoglossoides platessoides (アカガレイ属)の取り込み-排出について、Rouleau *et al.* (1998)は、放射性有機スズで汚染させた餌を魚の胃に直接挿入する方法で測定した。42日間の試験の結果、保持率は42%であった。5-10日以内でTBTの95%は、体内に定常状態で分布した。半減期は15-77日であった。

第11(2)表 魚類の暴露実験の結果および内容

生物種	実験結果	実験内容	文献
<i>Oryzias latipes</i> (メダカ) <i>Ipecilia reticulata</i> (グッピー) 受精卵および稚魚	グリコーゲンと脂肪の蓄積による肝細胞の空胞化、目の角膜炎と網膜の波状化(両種共通)、腎臓の造血組織の過形成、胸腺の萎縮(グッピー)、腎臓の尿細管の萎縮と変性、口腔の立方上皮と鱗のガス腺の変性、甲状腺の変性(メダカ)、TBTO 0.32 μ g/L, DBTC 320 μ g/L。以下の濃度では影響はみられなかった。	TBTO (0, 0.1, 0.32, 1.0, 3.2, 10, 32 μ g/L), DBTC (0, 320, 560, 1,000 μ g/L) に対する2週間、1ヶ月、3ヶ月後の組織病理学的影響。	Wester <i>et al.</i> (1990)
<i>Gasterosteus aculeatus</i> (イトヨ)	10 μ g/L 暴露群4週間後に食欲減退、昏睡状態、眼に濁りが出る個体が増加して、2ヶ月後には全体の80%が死亡。生殖能力、稚魚の奇形の頻度にはコントロールと差はみられず。生殖腺指数(GSI)はコントロールで増加、暴露群では変化なし。鰓の形態変化では鰓薄板の融合および緩やかな細胞の退縮(10 μ g/L)、塩類細胞のミトコンドリアは退縮2.5、10 μ g/L 暴露群では肝細胞の核の空胞変性と仁の断片化。	TBTO 0, 0.1, 1.0, 2.5, 10 μ g/L。長期接触(7.5ヶ月接触)。流水式。4-11℃, 15-35%。再生産および組織病理学的影響について調査。	Holm <i>et al.</i> (1991)
<i>Chasmichthys dolichognathus</i> (アゴハゼ)	TBTOの実測値は設定値の約半分濃縮係数は800-6,300。実測値で2.1 μ g/Lの暴露で雌雄ともGSIの値は減少した。雄のGSIは全ての暴露濃度で減少。2.1 μ g/L接触群では大部分の個体で精子形成は行われていなかった。組織学的変化は肝細胞の萎縮、壊死、腸上皮細胞の萎縮、表皮細胞の萎縮、配列の乱れ、胸腺の萎縮などがみられた。	TBTO 0, 0.21, 0.65, 2.1, 4.2 μ g/L。流水式, 10.0~23.4℃, 4, 8, 12, 24週目に体内濃度測定	清水ら (1992)
<i>Pagrus major</i> (平均 280 g)	肝臓中の向醇素の潜在活性は暴露群ではコントロールに比較して低下した。腸管内における活性型の向醇素はTPTにより影響を受けなかった。摂餌区間では酵素活性に影響はみられなかったが、飢餓は酵素活性に影響した。0.13 μ g/Lで4週間後に酵素活性が低下	実測暴露濃度 TPT 0, 0.13, 1.16, 3.23 μ g/L。8週間接触, 20℃, 34%。流水式。成長, 酵素活性(トリプシン, キモトリプシン前駆体) (4, 8週間)。酵素活性に及ぼす餌料量の影響(3, 6週間)。	黒島ら (1997)
<i>Platichthys flesus</i>	32 μ g/L区100%死亡7日目(実験1), 12日目(実験2)。14日後のLC ₅₀ 17.9 μ g/L。コントロールと暴露区の間で体長、体重の変化はみられなかった(28日後)。肝臓重量は暴露区で増加した。32 μ g/L区では6日間で鰓の損傷、呼吸上皮の増殖、鰓薄板の融合などがみられた。	設定暴露濃度 (TBTO) 0, 3.2, 10, 32 μ g/L。19±2℃。死亡、成長、各器官に対する組織学的影響	Grinwis <i>et al.</i> (1998)
<i>Hippoglossoides platessoides</i>	保持効率 42%。5~10日で排出平衡。半減期 15~77日。体内の移動は腸上皮から血液あるいは脂肪と共輸送される。内臓ではすみやかに排出される場合とゆっくり排出される場合の2つのケースにわかれる。	放射性有機スズ 5 μ g/g (113Sn-TBT)を試料魚の胃に直接押し込む。42日間ガンマ線計測コンパートメントモデルによる解析。	Rouleau <i>et al.</i> (1998)

(3) その他の生物

貝類および魚類以外の生物の暴露実験の内容および結果をまとめて第12(1)-(2)表に示した。

Lee *et al.* (1989) は、アメリカ Georgia州 Savannahの沿岸水および培養した植物プランクトン6種 *Skeletonema costatum*, *S. tropicum*, *Chaetoceros curvisetus* (珪藻類), *Prorocentrum triestinum* (渦鞭毛藻類), *Dunaliella tertiolecta* (緑藻類), *Isochrysis galbana*, *Criosphera ricoco* (黄色鞭毛藻類)を含む海水中で明条件および暗条件のもとでTBT(放射性および非放射性)の分解過程を調査した。

それによると、通常の沿岸水の中でTBTの半減期は3-13日であった。TBTの分解速度は、暗条件に比較して明条件の方が分解速度は早かった。しかし、同時に数日間では光による分解はほとんど考えられないことも指摘している (cf. 光分解による半減期は89日以上, 里見 (1985))。分解生成物は、暗条件ではDBTのみであったが、明条件ではこれに加えて水酸化ブチルスズが生成した。この点について、DBTはバクテリアの働きにより産生されるのではないかと推測している。また、明条件で硝酸塩の添加により半減期が早まった(1-2日)。植物プランクトン間の分解速度の比較では、

第12(1)表 その他生物の暴露実験の結果および内容

生物種	実験結果	実験内容	文献
<i>Skeletonema costatum</i> <i>S. tropicum</i> <i>Chaetoceros curvisetus</i> (珪藻類) <i>Procentrum triestinum</i> (渦鞭毛藻類) <i>Dunaliella tertiolecta</i> (緑藻類) <i>Isochrysis galbana</i> <i>Cricosphaera ricoco</i> (黄色鞭毛藻類) <i>Pavlova lutheri</i> (ハプト藻類)	TBTの分解率は明条件のほうが高い。暗条件下の分解物はDBTのみであるが、明条件では他に水酸化チルスズがある。明条件下で硝酸塩の添加により植物プランクトンの働きにより分解速度が早くなる(半減期1-2日)。緑藻類および黄色鞭毛藻類は珪藻類に比較して分解能力は低い。濃密に培養した植物プランクトンは、有機金属化合物をすみやかに分解する。 TBTは24時間以内に細胞液内に取り込まれ、同じ条件なら流水式のほうが止水式に比較して効率的に摂取する。低濃度のほうが効率的にMBTに分解する。高濃度のTBTは細胞内に取り込まれるよりも細胞壁に多く吸着する。成長率、細胞密度は74nmol/L区では2~3日で細胞の40%を失うが、10日間で初期の成長率を回復する。185nmol/L区では3日間で機能障害を引き起こす。74、185nmol/L区ではクロロフィル-a濃度は減少するが、細胞中のクロロフィル-a含量は変化しない。この種はTBTを毒性の少ないDBTやMBTに分解することにより、高濃度のTBTの接触に耐える。	設定暴露濃度 0.50, 0.91, 1.30, 1.60 $\mu\text{g/L}$ 。明暗条件により沿岸水の中の植物プランクトンおよび培養した植物プランクトンのTBT分解過程を調査 設定暴露濃度 流水式 18.5, 74, 185nmol/L (5.4, 21.5, 53.8 $\mu\text{g/L}$)、止水式 13nmol/L (3.8 $\mu\text{g/L}$)、17.5 \pm 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 。亜致死濃度における生理的適応性を調査 有機スズ濃度、成長率、細胞密度、生産力、クロロフィル-a。	Lec <i>et al.</i> (1989) Saint-Louis <i>et al.</i> (1994)
<i>Phaeodactylum tricornutum</i> (珪藻類)	成長率は2.0~20.0 $\mu\text{g/L}$ 群で減少。高濃度区では2~3日以内に細胞密度の減少あるいは細胞死が生じ、大型の粘着性凝集物を作って沈殿する。20.0 $\mu\text{g/L}$ 暴露群の72時間後には細胞内にNO ₃ ⁻ 、NO ₂ ⁻ が多く取り込まれ同化または結合した(コントロールの約20倍)。生物蓄積は24時間後からみられ、暴露濃度につれて増加する。生物蓄積は72時間で平衡に達し、その一部はDBTに分解する	設定暴露濃度 (止水式) 0.5, 2.0, 10.0, 20.0 $\mu\text{g/L}$ 。16.0 \pm 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 成長、代謝に対する影響について1週間実験。	Mouhri <i>et al.</i> (1995)
Phytoplankton Picoplankton (0.45 μm) Nanoplankton (2 μm) Microplankton (20 μm)	Microplanktonは全暴露群で、Nanoplanktonは10nMTBT群でのみ耐性が増加したが、Phytoplankton、Picoplanktonでは耐性の増加はみられなかった。実験期間を通した一次生産の比率はNanoplanktonが最も高く、次いでPicoplanktonが高く、Microplanktonの比率は僅かであった。また、暴露濃度が高くなるにつれてNanoplanktonの比率は減少したがPicoplanktonの比率は増加した。	設定暴露濃度0.01, 0.6, 10nMTBT, 18.5~19.5 $^{\circ}\text{C}$ 。EC50、一次生産の測定により pollution-induced community toleranceによる評価。	Petersen and Gustavson (1988)
<i>Zostera marina</i> (アマモ)	海水中のTBTは7日までに減少(半減期2.5日)。海藻中のTBTは最初の1週間は増加し、最大130ng/gになる。その後指数的に減少(半減期9.6日)。海藻中濃度は海水に比較してDBT濃度低く、MBT濃度高かった。TBTの半減期 明条件6.7日、暗条件13.8日。	実験1 550 \pm 90ng/Lの濃度で2ヶ月間海水と海藻中のBT濃度測定。実験2 780ng/LのTBTを2週間間歇的に添加して海藻の取り込み量とその後の分解・排出量測定。	Francois <i>et al.</i> (1989)
<i>Fucus vesiculosus</i> (ヒバマタの一種) <i>Enteromorpha</i> spp. (アオノリ属)	生物吸着にはPhase I (5分以内)、Phase II (15分-3時間)、Phase III (3-48時間)の3段階の反応がある。F. vesiculosusはPhase I, II, III, E. spp.にはPhase I, IIの反応がみられた。Phase I 葉状体表面あるいは細胞外側への吸着、Phase II 細胞内外への蓄積、Phase III 細胞内蓄積。	5 $\mu\text{g Sn/l}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 、0, 5, 15, 30分、1, 3, 6, 12, 18, 24, 48時間後の無機スズ、MeSn ³⁺ 、Me ₂ Sn ²⁺ 、Me ₃ Sn ⁺ の生物吸着について明暗条件、細胞から原形質を除いた条件で実験	Wright and Weber (1991)

第12(2)表 その他生物の暴露実験の結果および内容

生物種	実験結果	実験内容	文献
<i>Thalassia testudinum</i> を中心としたマイクロコズム	TBTの半減期海水のみ2~7日、海藻10~20時間。海藻は14Cの20-30%を含みその半分は分解生成物よりなる。固相からのTBTの除去は分解による生成物の脱着により起こる。全体として14Cの20%はマイクロコズムの中に保持されるが、80%は脱着、分解などによって失われる。マイクロコズム中の14Cの70-85%(3週間後)、80-95%(6週間後)は堆積物中に存在	設定接触濃度 0.2, 2, 20 μ g/L, 24.5-28.0 $^{\circ}$ C. 12時間明暗条件3週間後に半分収穫, 6週間後に残り半分収穫。マイクロコズム中のTBTの吸着, 蓄積, 分解量を14C法により測定	Levine <i>et al.</i> (1990)
<i>Metridium senile</i> (ヒタベリイソギンチャク) <i>Bunodactis stella</i>	海水暴露(5日後)M. senile 0.33 \pm 0.02ng/mgTBT, 0.49 \pm 0.02ng/mgDBT. 餌料暴露(5日後)M. senile 0.52 \pm 0.09ng/mgTBT, 0.61 \pm 0.01ng/mgDBT. B. stella 0.47 \pm 0.10ng/mgTBT, 0.62 \pm 0.12ng/mgDBT. TBTの摂取率 M. senile 35 \pm 6%, B. stella 42 \pm 15%. 冷水種のほうが暖水種よりも効率的にTBTを代謝する。	4 $^{\circ}$ C, 24-28%, 12時間の明暗条件流水式。5日間毎日サンプリング海水暴露 50ng/L. 餌料暴露10ng/mg湿の濃度に汚染シホモジナイズしたイガイを毎日口腔から直接注入。	Mercier <i>et al.</i> (1998)
<i>Neanthes arenaceodentata</i> (多毛綱ごかいの一種)	死亡率 500ng/L. 群で79%. 成長は100, 500ng/L. 群で減少。再生産(平均卵数, 幼生の出現数)は100ng/L. 群で減少。500ng/L. 群では死亡が多く評価が困難。10, 50ng/L. 群では影響は現れなかった。慢性影響は体内濃度6.3 μ g/g乾で観察され, 3.0 μ g/g乾以下では観察されなかった。体内濃度は接触濃度が高くなるほど高くなる。代謝生産物のDBT, MBTは各暴露群でみられた。	設定暴露濃度0, 10, 50, 100, 500ng/L. 20 $^{\circ}$ C, 30%, 12時間明暗条件。10週間後の生存, 成長, 再生産に及ぼす影響を測定。	Moore <i>et al.</i> (1991)
<i>Daphnia magna</i> (オオミジンコ)	5 μ g/L. 群で7日間で25%死亡。暴露群は再生産も失敗。消化管の顕微鏡観察では消化管がねじれ, 食物はわずかに最後部にみられるだけであった。脂肪の蓄積は後部腸上皮および特定の血リンパ細胞で観察された。貯蔵細胞は大きな影響を受け, グリコーゲンの顆粒は消失する。	設定暴露濃度 0, 1, 5 μ g/L TBT. 20 \pm 1 $^{\circ}$ C, 14時間明条件7日後の消化管および貯蔵細胞の組織を光学的および電子顕微鏡で観察(Cdに対する影響も観察)。	Bodar <i>et al.</i> (1990)
<i>Panaeus japonica</i> (くるまえば) nauplii, zoea, mysis, post-larvae, juvenile	TBTに対する耐性はステージが進むに従って大きくなる(24時間後のLC50はnauplii 2.03 μ g/L, juvenile 773 μ g/L)。浸透圧調整能力はTBTへの暴露により阻害されるが, TBTを含まない海水に移すと48-120時間後には回復。暴露後の鰓と副肢のNa ⁺ , K ⁺ ATPase活性は海水と希釈海水の間で変化はなかった。鰓の鰓葉で血栓症, 壊死, 腎細胞の肥大が観察された。副肢では表皮層の壊死, 裂孔が観察された。	設定濃度(TBTC)1, 50, 100, 250, 400 μ g/L. 海水(37%)および希釈海水(19%, 100, 250, 400 μ g/L. 群のみ)。28 $^{\circ}$ C(幼生), 25 $^{\circ}$ C(稚エビ)。幼生期(nauplii, zoea, mysis, post-larvae), 稚エビ(juvenile)の各ステージにおける生残(24, 48, 96時間後のLC50), 浸透圧調整能力, Na ⁺ , K ⁺ ATPase, 組織病理学的研究。	Lignot <i>et al.</i> (1998)
<i>Limulus polyphemus</i> (カブトガニの一種) 胚体, トリロバイト幼生	幼生は24時間暴露および48, 72時間暴露群の100 μ g/L以下の濃度では95%以上の高い生残率を示した。50%以上の死亡率は48, 72時間暴露群の500 μ g/L以上の濃度群で得られた。LC50の値は1,000 μ g/L以上(24時間), 742 μ g/L(48時間), 594 μ g/L(72時間)であった。胚体のLC50はこれより30-40倍低い値であり, この時期はTBTに対する感受性が高い。この種は他の海産節足動物に比較してTBTに対する耐性が大きい。	設定濃度(TBTC)1, 10, 25, 50, 75, 100, 175, 250, 500 μ g/L(暴露時間により暴露濃度が異なる)。19-29 $^{\circ}$ Cで24, 48, 72時間後のLC50を測定。	Botton <i>et al.</i> (1998)

珪藻類が緑藻や黄色鞭毛藻類に比較して分解速度が早い傾向がみられた。

亜致死濃度におけるTBTの暴露が、*Pavlova lutheri* (ハプト藻類)の生理的適応性に与える影響について流水式、止水式の2つの方法で実験が行われた (Saint-Louis *et al.*, 1994)。設定濃度は18.5, 74, 185 nmol であった。TBTは24時間以内に細胞液内に取り込まれ、同じ条件なら流水式の方が止水式に比較して効率よく取り込まれた。TBTは低濃度区の方が、効率的にMBTに分解された。高濃度区は、細胞内に取り込まれるよりも、細胞壁に多く吸着した。成長率、細胞密度については、74nmol/L区では2-3日で細胞全体の40%を失うが、10日間で初期の成長率を回復した。185nmol/L区では、3日間で機能障害を引き起こした。74nmol/L区、185nmol/L区では、クロロフィル-a濃度も減少したが、細胞中のクロロフィル-a含量はほとんど変化しなかった。この種はTBTの暴露に対する生理的適応として、毒性の少ないDBTやMBTに分解することにより、高濃度TBTの暴露に耐えていることが考えられる。

Mouhri *et al.* (1995)は、珪藻類の*Phaeodactylum tricornutum*を材料として成長、代謝に対するTBTの影響実験を行った。暴露濃度はコントロール、0.5, 2.0, 10.0, 20.0 μ g/Lであり、暴露期間は1週間であった。成長率は2.0, 10.0, 20.0 μ g/Lの各暴露群で減少した。特に10.0, 20.0 μ g/Lの高濃度区では、2~3日以内に細胞密度の減少、細胞死が生じ、大型の粘着性の凝集物を作ってすみやかに沈殿した。20.0 μ g/L暴露群では72時間後には細胞内にNO₃⁻, NO₂⁻が多く取り込まれ、同化または結合した(コントロールの約20倍)。TBTの蓄積は暴露24時間後からみられ、蓄積量は暴露濃度につれて増加した。蓄積は72時間で平衡に達し、そのうち一部はDBTに分解した。

TBT汚染(設定濃度0.01, 0.6, 10nMTBT)に対する植物プランクトン群集としての耐性について実験が行われた。Petersen and Gustavson (1998)は、海水中の植物プランクトン群集(Phytoplankton)およびこれらをフィルターで3段階(Picoplankton (0.45 μ m), Nanoplankton (2 μ m), Microplankton (20 μ m))の大きさに分けた4群について、EC₅₀の測定により汚染誘導群耐性 pollution-induced community tolerance (PICT)の評価を行った。Phytoplanktonは、0.45, 2, 20 μ mの3群をそれぞれ5mLずつ混合したもの

を用いた。また、併せて一次生産の測定を行った。その結果、Microplanktonは全暴露群で、Nanoplanktonは10nmol暴露群でのみ耐性の増加がみられたが、Phytoplankton, Picoplanktonは耐性の増加はみられなかった。実験期間を通した、各サイズのプランクトン一次生産の比をみると、Nanoplanktonが最も高く、54~64%の間であった。次いで、Picoplanktonが高く、Microplanktonでは比は小さかった。また、暴露濃度が高くなるにつれて、Nanoplanktonではその比率は減少したが、一方、Picoplanktonでは比率は増加した。

海草のTBTに対する影響については、アマモ *Zostera marina*を材料として実験が行われた。Francois *et al.* (1989)は、①海水、海草中のブチルスズ濃度の測定、②海草の取込量とその後の分解・排出量の測定(16株のアマモを2週間実験、実験期間中の海水のTBT濃度540~1,940 ng/L)の2系列の実験を行った。その結果、海水中のTBTは7日目までに急激に減少した(半減期2.5日)。海草中のTBTは最初の一週間で急激に増加し、130 ng/g湿重量に達し、それ以降は指数的に減少した(半減期9.6日)。海草は海水に比較して、DBT濃度が低く、MBT濃度が高かった。すなわち、海草中のTBTの分解速度は濾過海水に比較して遅かった。その一方で、DBTの分解はすみやかであった。MBTは、徐々に海草から環境水中へ移行した。このように、アマモは環境水中のTBTの解毒作用を果たしていると考えられる。

Wright and Weber (1991)は、ヒバマタの一種(*Fucus vesiculosus*)およびアオノリの一種(*Enteromorpha* spp.)を用いて無機スズとメチルスズ(Me₃Sn⁺, Me₂Sn²⁺, MeSn³⁺)の生物吸着について実験を行った。これによると、生物吸着にはフェーズI, II, IIIと3段階の反応があり、それぞれ5分以内、5分-3時間、3時間-48時間の間に生じるといふ。このうち、*F. vesiculosus*ではフェーズI~IIIの3段階の反応があり、その内容はフェーズI:葉状体表面への吸着(MeSn³⁺は、目立った取り込みなし)、フェーズII:細胞内外への蓄積、光合成の減少による影響を受けない、フェーズIII:細胞内蓄積、光合成の減少により影響を受ける(Sn, MeSn³⁺)であった。一方、*E. spp.*では、フェーズI:葉状体表面あるいは細胞外側への吸着、フェーズII:細胞内蓄積、光合成の減少により影響を受ける(Sn, MeSn³⁺)、細胞内外への蓄積、光合成の減少により影響を受

けない ($\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$, Me_3Sn^+) であった。

リュウキュウスガモの一種 (*Thalassia testudinum*) を中心としたマイクロコズム中のTBTの吸着、蓄積、分解量を ^{14}C 法により測定した報告がある (Levine *et al.*, 1990)。TBTの設定濃度は、0.2, 2, 20 $\mu\text{g/L}$ であった。それらの結果から、TBTの半減期は海水のみの場合の2-7日に対して、海草がある場合は10-20時間であった。海草は ^{14}C 全体の20-30%を含み、そのうちの半分は分解生成物であった。固相からのTBTの除去は、分解によって作られた生成物の脱着によって起こる。全体としての量的収支をみると、 ^{14}C の20%はマイクロコズム内に保持されるが、80%は脱着、分解などによって失われる。更に、マイクロコズム中の ^{14}C の70-85% (3週間後)、80-95% (6週間後) は堆積物中に存在しており、無脊椎動物中の ^{14}C は2-6%程度であった。

Mercier *et al.* (1998) は、ヒタベリイソギンチャク *Metridium senile*, *Bunodactis stella* の2種のイソギンチャクに海水からと餌料 (汚染したイガイを毎日口腔から直接注入) からの2経路からTBTを取り込ませ、その摂取と代謝を測定した。TBTの摂取率は、*M. senile* で $35 \pm 6\%$ 、*B. stella* で $42 \pm 15\%$ であった。この温帯性の2種は、熱帯性の *Aiptasia pallida* に比較して効率的にTBTを分解した。

多毛類ゴカイの1種の (*Neanthes arenaceo-dentata*) の生残、成長、再生産におよぼすTBTの影響について報告がある (Moore *et al.*, 1991)。設定濃度は、0, 10, 50, 100, 500 ng/L であった。最大暴露濃度 (500 ng/L) での10週間後の死亡率は79%であった (100 ng/L 暴露群以下では17-23%)。成長は、100 ng/L , 500 ng/L 暴露群では減少した。再生産 (平均卵数、幼生の出現数) は、100 ng/L 暴露群では減少、500 ng/L 暴露群では死亡が多いことなどから評価することが困難であった。10 ng/L , 50 ng/L 暴露群では影響は現れなかった。成長に対する影響は体内濃度6.3 $\mu\text{g/g}$ 乾重量以上で観察され、3.0 $\mu\text{g/g}$ 乾重量以下では観察されなかった。体内濃度は、暴露濃度が高くなるほど高くなった (コントロールに対する体内濃度の増加比は10~500 ng/L でそれぞれ7, 14, 30, 79であった)。代謝生産物のDBT, MBTは各暴露群でみられた。

淡水性枝角類オオミジンコ *Daphnia magna* のTBT Cl 暴露に対する消化管および貯蔵細胞への影響について光学および電子顕微鏡による観察を行った

(Bodar *et al.*, 1990)。設定濃度は0, 1, 5 $\mu\text{g/L}$ であった。その結果、最大暴露群 (5 $\mu\text{g/L}$) では7日間で25%の死亡がみられ、また再生産も行われなかった。この暴露群の消化管を顕微鏡で観察したところ、消化管はねじれ、食物は最後部にわずかにみられただけであった。脂肪の蓄積は後部腸上皮および特定の血リンパ細胞で観察された。貯蔵細胞は暴露により大きな影響を受け、グリコーゲンの顆粒は消失した。

クルマエビ *Penaeus japonicus* の生活史初期 (nauplii, zoea, mysis, post-larva, juvenile) のTBTの暴露に対する、生残、浸透圧調節能力、 Na^+ , K^+ ATPase活性、組織病理学的研究が海水 (37‰), 希釈海水 (19‰) の2種類の海水を用いて行われた (Lignot *et al.*, 1998)。その結果、TBTに対する耐性は発育段階が進むに従って大きくなった。24時間後の半数致死濃度で比較してみると、naupliiの2.03 $\mu\text{g/L}$ に対して、juvenileでは773 $\mu\text{g/L}$ であった。浸透圧調節能力は暴露により阻害されたが、TBTを含まない海水に移すと48-120時間後には回復した。また、暴露後の鰓と副肢の Na^+ , K^+ , ATPase活性は、海水と希釈海水の間で変化はみられなかった。鰓薄板では、血栓症、壊死、腎細胞の肥大が観察された。副肢では、表面層の壊死、裂孔が観察され、表面細胞は剥がれ、浮腫が観察された。鰓薄板、副肢とも組織病理学的影響は、暴露濃度が高くなるにつれて増大した。このような影響はTBTの暴露により浸透圧調節能力が損なわれたことによるものと推察している。

Botton *et al.* (1998) は、カブトガニの一種である (*Limulus polyphemus*) の胚体期およびtrilobite幼生について、24, 48, 72時間後の半数致死濃度を求めた。設定濃度は1, 10, 25, 50, 75, 100, 175, 250および500 $\mu\text{g/L}$ であった。trilobite幼生は全ての暴露群の24時間後および100 $\mu\text{g/L}$ 以下の暴露群の48, 72時間後では95%以上の高い生残率を示した。最大暴露濃度の500 $\mu\text{g/L}$ 群では、48, 72時間後に50%以上の死亡がみられた。半数致死濃度は、24時間後では1,000 $\mu\text{g/L}$ 以上、48時間後では742 $\mu\text{g/L}$, 72時間後では594 $\mu\text{g/L}$ であった。胚体期幼生の半数致死濃度は、これより30-40倍低い値であり、生活史初期のほうがTBTの感受性が強かった。いずれにしても、この種は他の海産節足動物に比較してTBTに対する耐性が大きいことが示唆された。

謝 辞

本報告を校閲していただき、貴重なご意見をいただいた東京大学名誉教授 清水 誠先生、(財)海洋生物環境研究所 特別研究専門家 里見至弘博士、中央研究所所長 城戸勝利博士、実証試験場 総括研究員 道津光生氏に謹んで感謝の意を表します。

引用文献

- Abd-Allah, A. M. A. (1995). Occurrence of organotin compounds in water and biota from Alexandria Harbours. *Chemosphere*, **30** (4), 707-715.
- Alzieu, C., Michel, P., Tolosa, I., Bacci, E., Mee, L. D. and Readman, J. W. (1991). Organotin compounds in the Mediterranean: a counting cause for concern. *Mar. Environ. Res.*, **32**, 261-270.
- Alzieu, C., Sanjuan, J., Michel, P., Borel and Dreno, J. (1989). Monitoring and assessment of butyltin in Atlantic coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.*, **20** (1), 22-26.
- Axiak, V., Sammut, M., Chircop, A., Vella, A. and Mintoff, B (1995a). Laboratory and field investigations on the effects of organotin (tributyltin) on the oyster, *Ostrea edulis*. *Sci. Total. Environ.*, **171**, 117-120.
- Axiak, V., Vella, A. J., Micallef, D., Chircop, P. and Mintoff, B (1995b). Imposex in *Hexaplex trunculus* (Gastropoda: Muricidae): first results from biomonitoring of tributyltin contamination in Mediterranean. *Mar. Biol.*, **121**, 685-691.
- Bacci, E. and Gaggi, C. (1989). Organotin compounds in harbour and marina waters from the northern Tyrrhenian Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **20** (6), 290-292.
- Bailey, S. K. and Davies, I. M. (1991). Counting impact of TBT, previously used in mariculture, on Dogwhelk (*Nucella lapillus* L.) populations in a Scottish Sea Loch. *Mar. Environ. Res.*, **32**, 187-199.
- Bauer, B., Fioroni, P., Ide, I., Liebe, S., Oehlmann, J., Stroben and Watermann, B. (1995). TBT effects on the female genital system of *Littorina littorea*: a possible indicator of tributyltin pollution. *Hydrobiol.*, **309**, 15-27.
- Bodar, C. W.M., van Donselaar, E. G. and Herwig, H. J. (1990). Cytopathological investigations of digestive tract and storage cells in *Daphnia magna* exposed to cadmium and tributyltin. *Aquatic Toxicol.*, **17**, 325-338.
- Botton, M. L. and Hodge, M. (1998). High tolerance to tributyltin in embryos and larvae of the horseshoe crab, *Limulus polyphemus*. *Estuaries*, **21** (2), 340-346.
- Bryan, G. W., Bright, D. A., Hummerstone, L. G. and Burt, G. R. (1993a). Uptake, tissue distribution and metabolism of ¹⁴C-labelled tributyltin (TBT) in dogwhelk, *Nucella lapillus*. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **73**, 889-912.
- Bryan, G. W., Burt, P. E., Gibbs, P. E. and Pascoe, P. L. (1993b). *Nassarius reticulatus* (Nassariidae:Gastropoda) as an indicator of tributyltin pollution before and after TBT restrictions. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **73**, 913-929.
- Bryan, G. W., Gibbs, P. E., Burt, G. R. and Hummerstone, L. G. (1987). The effect of tributyltin (TBT) accumulation on adult dogwhelk, *Nucella lapillus*: long-term field and laboratory experiments. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **67**, 525-544.
- Bryan, G. W., Gibbs, P. E., Hummerstone, L. G. and Burt, G. R. (1989). Uptake and transformation of ¹⁴C-labelled tributyltin chloride by the dogwhelk, *Nucella lapillus*: importance of absorption from the diet. *Mar. Environ. Res.*, **28**, 241-245.
- 千葉久子・加藤丈夫・関 敏彦・角田 行 (1991). 有機スズ化合物による仙台港地先海域の汚染調査—トリブチルスズ化合物, トリ

- フェニル化合物の分析－環境化学 **1** (3), 583-588.
- Chiu, S. T., Ho, L. M. and Wong, P. S. (1991). TBT contamination in Hong Kong waters. *Mar. Pollut. Bull.*, **22** (5), 220.
- Cleary, J. J. (1991). Organotin in the marine surface microlayer and subsurface waters of south-west England : relation to toxicity thresholds and the UK environmental quality standard. *Mar. Environ. Res.*, **32**, 213-222.
- Cocchieri, R. A., Biondi, A., Arnese, A. and Pannaccione, A. (1993). Total tin and organotin in seawater from the Gulf of Naples Italy. *Mar. Pollut. Bull.*, **26** (6), 338-341.
- Davies, I. M., Harding, M. J.C., Bailey, S. K., Shanks, A. M. and Lange, R. (1997). Sublethal effects of tributyltin oxide on the dogwhelk *Nucella lapillus*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **158**, 191-204.
- de Mora, S. J., Stewart, C. and Phillips, D. (1995). Sources and rate of degradation of tri (n-butyl) tin in marine sediments near Auckland, New Zealand. *Mar. Pollut. Bull.*, **30** (1), 50-57.
- Deutsch, U. and Fioroni, P. (1996). Effects of tributyltin (TBT) and testosterone on the female genital system in the mesogastropod *Littorina littorea* (Prosobranchia). *Helgolander Meeresuntersuchungen*, **50**, 105-115.
- Dowson, P. H., Bubb, J. M. and Lester, J. N. (1992). Organotin distribution in sediments and waters of selected east coast estuaries in the UK. *Mar. Pollut. Bull.*, **24** (10), 492-498.
- Dowson, P. H., Bubb, J. M. and Lester, J. N. (1993). Temporal distribution of organotins in the aquatic environment : five years after the 1987 UK retail ban on TBT based antifouling paints. *Mar. Pollut. Bull.*, **26** (9), 487-494.
- Fent, K. (1991). Bioconcentration and elimination of tributyltin chloride by embryos and larvae of minnows *Phoxinus phoxinus*. *Aquatic Toxicol.*, **20** (3), 147-157.
- Fent, K. and Muller, M. D. (1991). Occurrence of organotin in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant. *Environ. Sci. Tech.*, **25**, 489-493.
- Fent, K. and Hunn, J. (1993). Uptake and elimination of tributyltin in fish-yolk-sac larvae. *Mar. Environ. Res.*, **35**, 65-71.
- Foale, S. (1993). An evaluation of the potential of gastropod imposex as a bioindicator of tributyltin pollution in Port Phillip Bay, Victoria. *Mar. Pollut. Bull.*, **26** (10), 546-552.
- Francois, R., Short, F. T. and Weber, J. H. (1989). Accumulation and persistence of tributyltin in eelgrass (*Zostera marina* L.) tissue. *Environ. Sci. Technol.*, **23** (2), 191-196.
- Gabrielides, G. P., Alzieu, C., Readman, J. W., Bacci, E., Dahab, O. A. and Salihoglu, I. (1990). MED POL survey of organotin in the Mediterranean. *Mar. Poll. Bull.*, **21** (5), 233-237.
- Gibbs, P. E. and Bryan, G. W. (1986). Reproductive failure in populations of the dog-whelk, *Nucella lapillus*, caused by imposex induced by tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **66**, 767-777.
- Gibbs, P. E. and Bryan, G. W. (1994). Biomonitoring of tributyltin (TBT) pollution using the imposex response of neogastropod molluscs. In "Biomonitoring of Coastal Waters and Estuaries" (eds. Kramer, K. J. M.), CRC Press, Inc., FL., 205-222.
- Gibbs, P. E., Bryan, G. W., Pascoe, P. L. and Burt, G. R. (1990). Reproductive abnormalities in female *Ocenebra erinacea* (Gastropoda) resulting from tributyltin induced imposex. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **70**, 639-656.
- Gibbs, P. E., Pascoe, P. L. and Burt, G. R.

- (1988). Sex change in the female Dog-whe
lk, *Nucella lapillus*, induced by
tributyltin from antifouling paints. *J.*
Mar. Biol. Ass. U.K., **66**, 767-777.
- Goulan, H. and Yong, W. (1995). Effects of
tributyltin chloride on marine bivalve
mussels. *Wat. Res.*, **29** (8), 1877-1884.
- Grinwis, G. C.M., Boonstra, A., van den Bran
dhof, E. J., Dormans, J. A.M.A., Engelsm
a, M., Kuiper, R. V., van Loveren, H., W
ester, P. W., Vaal, M. A., Vethaak, A. D.
and Vos, J. G. (1998). Short-term toxic
ity of bis (tri-n-butyltin) oxide in
flounder (*Platichthys flesus*): Pathology
and immune function. *Aquatic Toxicol.*,
42, 15-36.
- Harino, H., Fukushima, M., Yamamoto, Y.,
Kawai, S. and Miyazaki, N. (1998a).
Organotin compounds in water, sediment,
and biological samples from the Port of
Osaka, Japan. *Arch. Environ. Contam.*
Toxicol., **35**, 558-564.
- Harino, H., Fukushima, M., Yamamoto, Y., Kaw
ai, S. and Miyazaki, N. (1998b). Conta
mination of butyltin and phenyltin
compounds in the marine environment of
Otsuchi Bay, Japan. *Environ. Pollut.*,
101, 209-214.
- Hasan, M. A. and Juma, H. A. (1992).
Assessment of tributyltin in the marine
environment of Bahrain. *Mar. Pollut.*
Bull., **24** (8), 408-410.
- Hashimoto, S., Watanabe, M., Noda, Y., Hayas
hi, T., Kurita, Y., Takasu, Y. and
Otsuki, A. (1998). Concentration and
distribution of butyltin compounds in a
heavy tanker route in the Strait of
Malacca and in Tokyo Bay. *Mar. Environ.*
Res., **45** (2), 169-177.
- Hattori, Y., Kobayashi, A., Nonaka, K.,
Sugimae and Nakamoto, M. (1988).
Degradation of tributyltin and dibuty
l tin compounds in environmental waters.
Wat. Sci. Tech., **20** (6/7), 71-76.
- Higashiyama, T., Shiraishi, H., Otsuki, A.
and Hashimoto, S. (1991). Concentrations
of organotin compounds in blue mussels
from the wharves of Tokyo Bay. *Mar.*
Pollut. Bull., **22** (12), 585-587.
- Holm, G., Norrgren, L. and Linden, O. (1991).
Reproductive and histopathological
effects of long-term experimental
exposure to bis (tributyltin) oxide
(TBTO) on the three-spined stickleback,
Gasterosteus aculeatus Linnaeus. *J.*
Fish. Biol., **38**, 373-386.
- 堀口敏宏・清水 誠 (1992). 水生生物に対する
影響 貝類及び他の水生生物, 「有機スズ汚
染と水生生物」(里見至弘・清水 誠編), 水
産学シリーズ**92**, 恒星社厚生閣, 東京,
pp.99-135.
- Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M.
and Morita, M. (1994). Imposex and
organotin compounds in *Thais clavigera*
and *T. bronni* in Japan. *J. Mar. Biol.*
Ass. U.K., **70**, 651-669.
- 堀口敏宏・白石寛明・清水 誠・柴田康行・相馬
光之・森田昌敏 (1996). イボニシ等におけ
るインポセックスと有機スズ汚染に関する第
二次全国実態調査 (1993-1995年度). 1996年
度日本海洋学会春季大会講演要旨集, **No.**
365, pp.368-369.
- Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M.
and Morita, M. (1997). Effects of
triphenyltin chloride and five other
organotin compounds on the development
of imposex in the rock shell, *Thais*
clavigera. *Environ. Pollut.*, **95** (1), 85-
91.
- Hwang, H. M., Oh, J. R., Khang, S. H. and Le
e, K. W. (1999). Tributyltin compounds
in mussels, oysters and sediments of
Chinhae Bay, Korea. *Mar. Environ. Res.*,
47, 61-70.
- ヒヨンセオ チョ・堀口敏宏 (2000). 貝類にお
ける内分泌攪乱:韓国と日本における有機ス
ズ汚染との関連で見たイボニシ, バイ及びマ
ダカアワビに関するケーススタディ. 内分泌
攪乱化学物質問題に関する国際シンポジウ
ム2000, 48-53.
- Ide, I., Witten, E. P., Fischer, J., Kalbfus,
W., Zellner, A., Stroben, E. and Waterma

- nn, B. (1997). Accumulation of organotin compounds in the common whelk *Buccinum undatum* and the red whelk *Neptunea antiqua* in association with imposex. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **152**, 197-203.
- Kan-Atireklap, S., Tanabe, S. and Sanguansin, J. (1997). Contamination by butyltin compounds in sediments from Thailand. *Mar. Pollut. Bull.*, **34** (11), 894-899.
- 環境庁環境保健部環境安全課 (2000). 平成12年版 化学物質と環境 (概要版).
- 川合真一郎 (2001). 内分泌活性物質の生態影響. 内分泌かく乱物質研究の最前線. 季刊化学総説 (50), 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, 32-54.
- Ko, M. M. C., Bradley, G. C., Neller, A. H. and Broom, M. J. (1995). Tributyltin contamination of marine sediments of Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.*, **31** (4-12), 249-253.
- Krone, C. A., Stein, J. E. and Varanasi, U. (1996). Butyltin contamination of sediments and benthic fish from the east, gulf and Pacific coasts of the United States. *Environ. Monitor. Assess.*, **40**, 75-89.
- Kubilay, N., Yemencioğlu, S., Tugrul, S. and Salihoglu, I. (1996). The distribution of organotin compounds in the north-eastern Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, **32** (2), 238-240.
- Kure, L. K. and Depledge, M. H. (1994). Accumulation of organotin in *Littorina littorea* and *Mya arenaria* from Danish coastal waters. *Environ. Pollut.*, **84**, 149-157.
- 黒島良介・角埜 彰・小山次朗 (1997). マダイのトリブチンおよびキモトリブチン前駆体の潜在活性に及ぼすトリフェニルスズの影響. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **63** (1), 85-89.
- Langston, W. J. and Burt, G. R. (1991). Bioavailability and effects of sediment-bound TBT in deposit-feeding clams, *Scrobicularia plana*. *Mar. Environ. Res.*, **32**, 61-77.
- Langston, W. J., Burt, G. R. and Mingjiang, Z. (1987). Tin and organotin in water, sediments, and benthic organisms of Poole Harbour. *Mar. Pollut. Bull.*, **18** (12), 634-639.
- Langston, W. J. and Pope, N. D. (1995). Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, **31** (1-3), 32-43.
- Lapota, D., Rosenberger, D. E., Platter-Rieger, M. F. and Seligman, P. F. (1993). Growth and survival of *Mytilus edulis* larvae exposed to low levels of dibutyltin and tributyltin. *Mar. Biol.*, **115**, 413-419.
- Larsen, P. F., Hugget, R. J. and Unger, M. A. (1997). Assessment of organotin in waters of selected Gulf of Maine estuaries. *Mar. Pollut. Bull.*, **34** (10), 802-804.
- Lau, M. M., (1991). Tributyltin antifoulings: A threat to the Hong Kong marine environment. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **20**, 299-304.
- Laughlin, Jr. R. B. and French, W. (1984). Concentration dependence of bis (tributyltin) oxide accumulation in mussel, *Mytilus edulis*. *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**, 1021-1026.
- Lee, R. F., Valkirs, A. D. and Seligman, P. F. (1989). Importance of microalgae in the biodegradation of tributyltin in estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1515-1518.
- Levine, S. N., Rudnick, D. T., Kelly, J. R., Morton, R. D. and Buttel, L. A. (1990). Pollutant dynamics as influenced by seagrass beds: experiments with tributyltin in *Thalassia* microcosms. *Mar. Environ. Res.*, **30**, 297-322.
- Lignot, J. H., Pannier, F., Trilles, J. P. and Charmantier, G. (1998). Effects of tributyltin oxide on survival and osmoregulation of the shrimp *Penaeus japonicus* (crustacea, decapoda). *Aquatic Toxicol.*, **41**, 277-299.
- Liu, L. L., Chen, S. J., Peng, W. Y. and

- Hung, J. J. (1997). Organotin concentrations in three intertidal neogastropods from the coastal waters of Taiwan. *Environ. Pollut.*, **98**, 113-118.
- Maguire, R., Tkacz, R. J., Chau, Y. K., Bengert, G. A. and Wong, P. T. S. (1986). Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. *Chemosphere*, **15**, 253-274.
- Makkar, N. S., Kronik, A. T. and Cooley, J. J. (1989). Butyltin in sediments from Boston Harbour, USA. *Chemosphere*, **18**, 2043-2050.
- 丸山俊朗 (1992). 諸外国における規制。「有機スズ汚染と水生生物」(里見至弘・清水 誠編), 水産学シリーズ**92**, 恒星社厚生閣, 東京, pp.154-170.
- McGee, B. L., Schlekat, C. E., Boward, D. M. and Wade, T. L. (1995). Sediment contamination and biological effects in a Chesapeake Bay marina. *Ecotoxicol.*, **4** (1), 39-59.
- Mensink, B. P., Everaarts, J. M., Kralt, H., ten Hallers-Tjabbes, C. C. and Boon, J. P. (1996). Tributyltin exposure in early life stages induces the development of male sexual characteristics in the common whelk, *Buccinum undatum*. *Mar. Environ. Res.*, **42** (1-4), 151-154.
- Mercier, A., Pelletier, E. and Hamel, J. F. (1998). Response of temperate sea anemones to butyltin contamination. *Canadian J. Fish. Aquat. Sci.*, **55**, 239-245.
- Minchin, D., Bauer, B., Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U. and Duggan, C. B. (1997). Biological indicators used to map organotin contamination from a fishing port, Killybegs, Ireland. *Mar. Pollut. Bull.*, **34** (4), 235-243.
- Moore, D. W., Dillon, T. M. and Suedel, B. C. (1991). Chronic toxicity of tributyltin to the marine polychaete worm, *Neanthes arenaceodentata*. *Aquatic Toxicol.*, **21**, 181-198.
- 森田昌敏 (1992). 有機スズによる環境汚染について. *環境化学*, **2** (2), 169-179.
- Mouhri, K., Marsot, P., Pelletier, E., Loudiki, M. et Saint-Louis, R. (1995). Effets du chlorure de tributyletain sur la croissance et le metabolisme de la diatomee marine *Phaeodactylum tricorutum*. *Oceanol. Acta*, **18** (3), 363-370.
- Osada, M., Nomura, T. and Mori, K. (1993). Acute toxicity and accumulation of tributyltin oxide in the Japanese oyster, *Crassostrea gigas*. *Suisanzoshoku*, **41**, 439-443.
- Oshima, Y., Nirmala, K., Yokota, Y., Go, J., Shimasaki, Y., Nakao, M., Lee, R. F., Imada, N., Honjo, T. and Kobayashi, K. (1998). Accumulation of tributyltin (TBT) in the blood of flounder and dab intraperitoneally administered with TBT. *Mar. Environ. Res.*, **46** (1-5), 587-590.
- Page, D. S., Dassanayake, T. M. and Gilfillan, E. S. (1995). Tissue distribution and depuration of tributyltin for field-exposed *Mytilus edulis*. *Mar. Environ. Poll.*, **91**, 409-421.
- Page, D. S., Ozbal, C. C. and Lanphear, M. E. (1996). Concentration of butyltin species in sediments associated with shipyard activity. *Environ. Pollut.*, **91**, 237-243.
- Page, D. S. and Widdows, J. J. (1991). Temporal and spatial variation in levels of alkyltins in mussel tissues: A toxicological interpretation of field data. *Mar. Environ. Res.*, **32**, 113-129.
- Petersen, S. and Gustavson, K. (1998). Toxic effects of tri-butyltin (TBT) on autotrophic pico-, nano-, and microplankton assessed by a size fractionated pollution-induced community tolerance (SF-PICT) concept. *Aquatic Toxicol.*, **40**, 253-264.
- Reitsem, T. J. and Spickett, J. T. (1999). Imposed sex in *Morula granulata* as bioindicator of tributyltin (TBT) contamination in the Dampier archipelago, western Australia. *Mar. Pollut. Bull.*, **39** (1-12),

- 280-284.
- Ritsema, R., Laane, R. W. P. M. and Donard, O. F. X. (1991). Butyltin in marine waters of the Netherlands in 1988 and 1989 ; concentrations and effects. *Mar. Environ. Res.*, **32**, 243-260.
- Rouleau, C., Gobeil, C. and Tjalve, H. (1998). Pharmacokinetics and distribution of dietary tributyltin compared to those of methylmercury in the American plaice *Hippoglossoides platessoides*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **171**, 275-284.
- Ruiz, J. M., Bryan, G. W. and Gibbs, P. E. (1994a). Chronic toxicity of water tributyltin (TBT) and copper to spat of the bivalve *Scrobicularia plana* : ecological implication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **113**, 105-117.
- Ruiz, J. M., Bryan, G. W. and Gibbs, P. E. (1994b). Bioassaying the toxicity of tributyltin- (TBT) -polluted sediment to spat of the bivalve *Scrobicularia plana*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **113**, 119-130.
- Ruiz, J. M., Bryan, G. W. and Gibbs, P. E. (1995a). Effects of tributyltin (TBT) exposure on the veliger larvae development of the bivalve *Scrobicularia plana* (de Costa). *J. Exper. Mar. Biol. and Ecol.*, **186**, 53-63.
- Ruiz, J. M., Bryan, G. W. and Gibbs, P. E. (1995b). Acute and chronic toxicity of tributyltin (TBT) to pediveliger larvae of the bivalve *Scrobicularia plana*. *Mar. Biol.*, **124**, 119-126.
- Ruiz, J. M., Quintela, M. and Barreiro, R. (1998). Ubiquitous imposex and organotin bioaccumulation in gastropods *Nucella lapillus* from Galicia (NW Spain): a possible effect of nearshore shipping. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **164**, 237-244.
- Sarradin, P. M., Astruc, A., Desauziers, V., Pinel, R. and Astruc, M. (1991). Butyltin pollution in surface sediments of Arcachon Bay after ten years of restricted use of TBT-based paints. *Environ. Tech.*, **12**, 537-543.
- Saint-Louis, R., Gobeil, C. et Pelletier, E. (1997). Le tributyletain et ses produits de degradation dans l'estuaire du Saint-Laurent (Canada). *Environ. Tech.*, **18**, 1209-1218.
- Saint-Louis, R., Pelletier, E., Marsot, P. et Fournier, R. (1994). Distribution et effets du chlorure de tributyletain et de ses produits de degradation sur la croissance de l'algue marine *Pavlova lutheri* en culture continue. *Wat. Res.*, **28** (12), 2533-2544.
- 里見至弘 (1985). 有機スズ化合物の水生生物に対する毒性. 水産の研究 **4** (6), 54-66.
- 里見至弘 (1987). 有機スズ化合物の水生生物に対する毒性 (II). 水産の研究 **6** (4), 51-60.
- 里見至弘 (1990). 有機スズ化合物の水生生物に対する毒性 (III) - (上) (中). 水産の研究 **9** (1~2), 89-97, 61-67.
- 里見至弘 (1991). 有機スズ化合物の水生生物に対する毒性 (IV) - (上) (下). 水産の研究 **10** (5~6), 71-78, 62-71.
- 柴田康行・堀口敏宏 (2001). 有機スズの環境残留性. 内分泌かく乱物質研究の最前線. 季刊化学総説 (50), 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, 193-198.
- Shim, W. J., Kahng, S. H., Hong, S. H., Kim, N. S., Kim, S. K. and Shim, J. H. (2000). Imposex in the rock shell, *Thais clavigera*, as evidence of organotin contamination in the marine environment of Korea. *Mar. Environ. Res.*, **49**, 435-451.
- 清水昭男・木村関男 (1987). 酸化トリブチルスズがアゴハゼの成熟に及ぼす影響成熟開始時期からの暴露. 東海水研報, **123**, 45-49.
- 清水昭男・木村関男 (1988). 酸化トリブチルスズがアゴハゼの成熟に及ぼす影響-II. 成熟開始前からの暴露. 昭和63年度日本水産学会春期大会講演要旨集., p. 54.
- 清水昭男・木村関男 (1992). 酸化トリブチルスズがアゴハゼの成熟と諸器官組織に及ぼす長期的影響. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **58** (9), 1595-1602.
- Short, J. W., Rice, S. D., Brodersen, C. C. and Stickle, W. B. (1989). Occurrence of

- tri-n-butyltin-caused imposex in the North Pacific marine snail *Nucella lima* in Auke Bay, Alaska. *Mar. Biol.*, **102**, 291-297.
- Stephensen, M. (1991). A field bioassay approach to determining tributyltin toxicity to oysters in California. *Mar. Environ. Res.*, **32**, 51-59.
- Stewart, C. (1996). The efficacy of legislation in controlling tributyltin in the marine environment. In "Tributyltin : case study of an environmental contaminant" (eds. de Mora, S. J.), Cambridge University Press, Cambridge., 264-297.
- Stewart, C. and Thompson, J.A. J. (1997). Vertical distribution of butyltin residues in sediments of British Columbia harbours. *Environ. Tech.*, **18**, 1195-1202.
- Stroben, E., Oehlmann, J. and Fioroni, P. (1992a). The morphological expression of imposex in *Hinia reticulata* (Gastropoda : Buccinidae) : a potential indicator of tributyltin pollution. *Mar. Biol.*, **113**, 625-636.
- Stroben, E., Oehlmann, J. and Fioroni, P. (1992b). *Hinia reticulata* and *Nucella lapillus*. Comparison of two gastropod tributyltin bioindicators. *Mar. Biol.*, **114**, 289-296.
- 杉田昭夫 (1992). 1. 問題の経緯. 「有機スズ汚染と水生生物」(里見至弘・清水 誠編), 水産学シリーズ**92**, 恒星社厚生閣, 東京, pp. 9-19.
- Sujatha, C. H., Nair, S. M. and Chacko, J. (1996). Tributyltin oxide induced physiological and biochemical changes in a tropical estuarine clam. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **56**, 303-310.
- 高橋一暢 (1991). 海水中の微量ジブチルスズおよびトリブチルスズ化合物の定量とその港湾海水中における濃度分布. 日化誌, **5**, 367-374.
- Takahashi, S., Tanabe, S. and Kawaguchi, K. (2000). Organochlorine and butyltin residue in mesopelagic myctophid fishes from the western north Pacific. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5129-5136.
- 高橋 真・田辺信介 (2001). 有機スズ化合物の生物蓄積と環境動態. 内分泌かく乱物質研究の最前線. 季刊化学総説 (50), 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, 79-85.
- 田辺信介・立川 涼 (1981). 沿岸域および河口域における人工有機化合物の動態. 沿岸海洋研究ノート, **19** (1), 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と起源. 環境化学, **9** (3), 661-671.
- Thain, J. E., Waldock, M. J. and Waite, M. E. (1987). Toxicity and degradation studies of tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) in the aquatic environment. *Oceans*, **87**, 1398-1404.
- Tolosa, I., Readman, J. W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J. and Horvat, M. (1996). Contamination of Mediterranean (Cote d'Azur) coastal waters by organotins and Irgarol 1051 used in antifouling paints. *Mar. Pollut. Bull.*, **32** (4), 335-341.
- Triebkorn, R., Kohler, H. R., Flemming, J., Braunbeck, T., Negele, R. D. and 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 Toxicol.*, **30**, 189-197.
- Tsuda, T., Nakanishi, S., Aoki and Takebayashi, J. (1988). Bioconcentration and metabolism of butyltin compounds in carp. *Wat. Res.*, **22**, 647-651.
- Uhler, A. D., Durell, G. S., Steinhauer, W. G. and Spellacy, A. M. (1993). Tributyltin levels in bivalve mollusks from the east and west coasts of the United States : results from the 1988-1990 national status and trends mussel watch project. *Environ. Toxicol. and Chem.*, **12**, 139-153.
- Valkirs, A. O., Davidson, B., Kear, L. L., F

- ransham, R. L., Grovhoug, J. G. and Seligman, P. F. (1991). Long-term monitoring of tributyltin in San Diego Bay California. *Mar. Environ. Res.*, **32**, 151-167.
- Wade, T. L., Garcia-Romero, B. and Brooks, J. M. (1988). Tributyltin contamination in bivalves from United States coastal estuaries. *Environ. Sci. Technol.*, **22** (12), 1488-1493.
- Wade, T. L., Garcia-Romero, B. and Brooks, J. M. (1991). Oysters as biomonitors of butyltins in the Gulf of Mexico. *Mar. Environ. Research*, **32**, 233-241.
- Waite, M. E., Waldock, M. J., Thain, J. E., Smith, D. J. and Milton, S. M. (1991). Reductions in TBT concentrations in UK estuaries following legislation in 1986 and 1987. *Mar. Environ. Res.*, **32**, 89-111.
- Waldock, M. J. and Thain, J. E. (1983). Shell thickening in *Crassostrea gigas* : organotin antifouling or sediment induced?. *Mar. Pollut. Bull.*, **14**, 411-415.
- Watanabe, N., Sakai, S. and Takatsuki, H. (1992). Examination for degradation paths of butyltin compounds in natural waters. *Wat. Sci. Tech.* **25** (11), 117-124.
- Wester, P. W., Canton, J. H., Van Iersel, A. A. J., Krajnc, E. I. and Vaessen, H. A. M. G. (1990). The toxicity of bis (tri-n-butyltin) oxide (TBTO) and di-n-butyltin dichloride (DBTC) in the small fish species *Oryzias latipes* (medaka) and *Poecilia reticulata* (guppy). *Aquatic Toxicol.*, **16**, 53-72.
- Wright, P. and Weber, J. (1991). Biosorption of inorganic tin and methyltin compounds by estuarine macroalgae. *Environ. Sci. Technol.*, **25** (2), 287-294.
- Wuertz, S., Miller, M. E., Doolittle, M. M., Brennan, J. F. and Cooley, J. J. (1991). Butyltin in estuarine sediments two years after tributyltin use was restricted. *Chemosphere*, **22** (12), 1113-1120.
- 山田 久 (1992). 8. 生物濃縮. 「有機スズ汚染と水生生物」(里見至弘・清水 誠編), 水産学シリーズ**92**, 恒星社厚生閣, 東京, pp.136-153.
- 山田 久 (1999). 有機スズ化合物の海域環境における挙動と魚類による生物濃縮に関する研究. 瀬戸内水研報, **1**, 97-162.
- Yamada, H. and Takayanagi, K. (1992). Bioconcentration and elimination of bis (tributyltin) oxide (TBTO) and triphenyltin chloride (TPTC) in several marine fish species. *Wat. Res.*, **26** (12), 1589-1595.
- Yamada, H., Tateishi, M. and Takayanagi, K. (1994). Bioaccumulation of organotin compounds in the red sea bream (*Pagrus major*) by two uptake pathways : dietary uptake and direct uptake from water. *Environ. Toxicol. Chem.*, **13** (9), 1415-1422.
- Yamada, H., Takayanagi, K., Tateishi, M., Tagata, H and Ikeda, K. (1997). Organotin compounds and polychlorinated biphenyls of liver in squid collected from coastal waters and open oceans. *Environ. Poll.*, **96** (2), 217-226.
- Zuolian, C. and Jensen, A. (1989). Accumulation of organic and inorganic tin in blue mussel, *Mytilus edulis*, under natural conditions. *Mar. Pollut. Bull.*, **20** (6), 281-286.