

# 有機スズ化合物の研究の現状

## はじめに

有機スズ化合物は日本では、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などに使われてきました。その他工業的にも、塩化ビニールの安定剤、合成樹脂等の触媒、農薬、木材防腐剤などにも幅広く用いられてきました。このような背景の基に、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注目を集めるようになってきました。また、生物への直接の影響としては、巻貝類(新腹足類, 中腹足類)の雌の雄化(一般にインポセックスと呼ばれている)の問題がクローズアップされてきました。このような状況から、1980年代から各国で有機スズ化合物の法的な規制が行われるようになってきました。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取られました。海生研では水産庁の委託事業として平成11年から魚類(シロギス, カレイ類, マハゼ), 貝類(クロアワビ, サザエ)について、これらの魚貝類の有機スズ類の体内濃度および海水, 海底土や餌料などの生息環境濃度について調査・研究を行っています。この小文はこれらの調査の一環として行った文献調査の一部を紹介したものです。ここでは有機スズ化合物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, 有機スズ化合物の貝類への影響, 今後の課題について述べていきたいと思います。

## 有機スズ類の化学的性質と海洋中における挙動

有機スズ化合物のうちでも、特に生物に対する影響が強いのはトリブチルスズ(TBT)とトリフェニルスズ(TPT)などの三置換体と呼ばれているものです。有機スズ化合物の化学的性質としては、①水に溶けにくい、②水中からは容易に揮散しない、③海水中では主としてTBTC<sub>l</sub>として存在する、④吸着性が強いなどを挙げるすることができます。特にこの吸着性の強さに関して、スイスのチューリッヒの下水処理場で調査した例では、ブチルスズ全体の81-92%は懸濁物質に吸着していたと報告しています。環境省では、毎年日本沿岸の海水, 海底土, 魚類, 貝類などの有機スズ濃度を測定しています。規制が行われた1991年以降のこれらのTBTとTPTの値をみてみますと、海水, 魚類, 貝類などは徐々に減少しているのに対して、海底土は横ばい状態になっています。これは海底土中の粒子に吸着したTBTとTPTが長期間残存していることを示しています。

第1図に海洋中の有機スズ化合物の挙動を示しました。海水中に溶解したTBT化合物は、光化学分解、懸濁態粒子

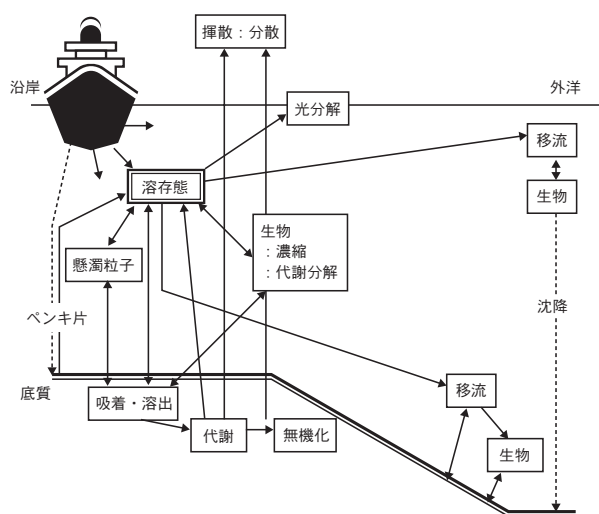


図1 有機スズ化合物の海洋中における挙動 (柴田・堀口, 2001より抜粋)

への吸着、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きます。このようにTBTの分解には生物が関与する分解と生物が関与しない分解の2つの経路がありますが、このうちより重要なのは生物が関与する分解であると言われています。物質の濃度が半分減少する期間を半減期と言いますが、TBTの半減期は海水の場合1~60日とかなり幅がみられます。これは水温, 光条件, 生物分解などの環境条件の違いにより、変動が激しいためと考えられています。また、海底土では半減期はこれよりはるかに長く、通常では4~5ヶ月という報告が多いのですが、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日などという報告もみられます。逆に半減期が長い報告例としては、水温が低く生物活性が低いと考えられるカナダのバンクーバー周辺の堆積物の分析結果からは8.7年という例もみられます。

## 生物毒性影響レベル

生物毒性は、急性毒性と慢性毒性に分けられます。このうち、急性毒性とは通常24, 48, 72, 96時間後の半数致死濃度(実験に使用した半分の個体が死亡する濃度)として表されます。従って、死亡率が影響の指標となります。一方、慢性毒性は数ヶ月以上の長期間にわたって暴露実験を行い、その結果は最大許容濃度として表されます。この場合は死亡率よりもむしろ、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ります。

各生物群の毒性影響濃度についてみてみますと、植物プランクトンでは10 $\mu$ g/L(急性)前後で繁殖障害を起こしました。一般に淡水産のほうが海産より、付着種のほうが浮遊種より耐性が強い傾向がみられました。動物プランクトンは、1 $\mu$ g/L(急性)前後と植物プランクトンより低い濃度で影響がみられました。なお、淡水産のほうが海産より耐性が強かったのは、植物プランクトンの場合と同様でした。貝類は淡水産巻貝類が50 $\mu$ g/Lであるのに対して、海産巻貝では5 $\mu$ g/Lと一桁違う値でした。二枚貝は種により影響濃度が大きく違っていました。例えば、マガキが20 $\mu$ g/Lであるのに対して、ムラサキイガイでは3,000 $\mu$ g/Lと100倍以上の差がみられました。魚類では海産(20 $\mu$ g/L)、淡水産(30 $\mu$ g/L)とではあまり大きな違いはみられませんでした。

### 生物濃縮

生物による化学物質の体内蓄積を生物濃縮と言います。水生生物の場合大別して、①水中に溶存する化学物質を鰓から濃縮する経路、②餌料中の化学物質を消化管から濃縮する経路の2つの経路が考えられます。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ますが、食物連鎖を通した生物濃縮はそれほど顕著ではないという報告があります。この原因としては、ブチルスズ化合物が生物体内で分解・排泄されやすいこと、消化管からの吸収が悪いことなどが考えられます。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と言われています。個々の生物のTBTに対する生物濃縮係数としては、マガキ1,500-11,400、ムラサキイガイ1,500-7,300、マダイ9,400-11,000、ボラ2,400-3,000などが報告されています。また、コイを魚体の部位別に分析した例があります。これによりますと、腎臓3,200、胆嚢1,300、肝臓600、筋肉500となっています。

### 有機スズ化合物の貝類への影響

1974年にワインで有名なフランスのポルドー近郊のArcachon湾でカキの石灰化異常が発見されました。その後1978~1980年にかけて異常なカキの発生がフランス全土のカキ養殖場に広がってきました。これらのカキの異常現象と有機スズ化合物の因果関係が解明され、1982年フランスは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、これ以降、欧米各国で相次いで規制法が制定されていきました。

話は前後しますが、1969年にイギリスのPlymouthで巻貝類のヨーロッパチヂミボラにペニス様突起を持つ雌が発見されました。更に、1971年にはアメリカのConnecticut州でコ

ジキムシロガイに更に進んだ症状を発見し、この現象はインポセックス(imposex)と名付けられました。これ以後、世界各地からインポセックスの事例が報告され、現在では140種に及んでいます。我国でも1990年から1992年にかけて、日本沿岸32ヶ所でイボニシとレイシガイという2種の巻貝についてインポセックスの調査が行われましたが、これによりますと、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、その症状は汚染海域で重く、産卵障害も認められています。しかし、一方でこれらの2種の巻貝類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も見込まれるため、現状では再生産への影響はそれほど顕著でないとも言われています。一般に海産巻貝類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っています。インポセックスの発現機構については、従来いろいろな仮説が立てられてきました。しかし、最近では、次の説が有力になってきているようです。雌性ホルモンは雄性ホルモン(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ますが、TBTはこのアロマトラーゼ活性を阻害します。また、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します。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いう考え方です。

### 今後の課題

日本沿岸の海水や水生生物中の有機スズ化合物濃度は1991年の規制以来、徐々に減少しています。しかし、これより半減期がはるかに長い海底土中の有機スズ化合物濃度は依然として横ばい状態にあります。これらの海底土に堆積した有機スズ化合物は底生生物により蓄積され、更に底層魚などのより高次な捕食者に蓄積されることも考えられます。更に、今までは浅海域の生物に限られていた有機スズ化合物の分布が、最近ではハダカイワシ類などの底層に生息する魚類からも検出されるようになってきました。このように、外航船などの影響により、有機スズの汚染が沿岸のみならず外洋域にまで及んでいる心配があります。また、巻貝類にみられるインポセックスの発症状況は、規制の前後であまり変化していないという報告もみられます。更に、有機スズ化合物が体内に入った後の毒性メカニズムの研究は、今後の研究テーマとして欠くことのできないものと考えられます。

(中央研究所 海洋環境グループ 丸茂恵右)