

舞鶴湾における有機スズ化合物の濃度

張野 宏也^{*1}、山口 実香^{*2}、八東 絵美^{*3}、山尾 千晶^{*4}

Organotin Contaminations in Maizuru Bay

HARINO Hiroya^{*1}, YAMAGUCHI Mika^{*2}, YATSUZUKA Emi^{*3}, YAMAO Chiaki^{*4}

*1 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 教授

*2 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 卒業生

*3 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 嘱託教学職員

*4 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 元嘱託教学職員

連絡先：張野宏也 〒662-8505 西宮市岡田山4-1 神戸女学院大学人間科学部環境・バイオサイエンス学科
harino@mail.kobe-c.ac.jp

要 旨

舞鶴湾において、有機スズ化合物の調査を行った。水中からトリブチルスズ化合物 (TBT) は $<0.1\text{ng/L}$ - 1.1ng/L 、トリフェニルスズ化合物 (TPT) は $<0.1\text{ng/L}$ - 0.3ng/L 、底泥中から TBT は $0.1\mu\text{g/kg dry}$ - $2.8\mu\text{g/kg dry}$ 、TPT は $<0.1\mu\text{g/kg dry}$ - $0.7\mu\text{g/kg dry}$ で検出された。過去の結果と比較すると、これら化合物の濃度は減少していた。アサリから TBT が $0.8\mu\text{g/kg}$ 、TPT が $0.3\mu\text{g/kg}$ で検出された。舞鶴湾のアサリ中に含まれていた有機スズ化合物の濃度を、一日耐容摂取量から算出した魚介類中の許容濃度と比較すると、アサリから検出された濃度は低かった。アサリを茹でるまたは焼くことによる有機スズ化合物濃度の変化をみた。これらの調理方法によりトリ体は減少するが、分解物であるモノ体が増加することが分かった。

キーワード：トリブチルスズ、トリフェニルスズ、海水、底泥、アサリ

Summary

Concentrations of organotin compounds were measured in water, sediment and biological samples from Maizuru Bay, Japan. The concentrations of Tributyltin (TBT) and Triphenyltin (TPT) in water samples were in the range of $<0.1\text{ng/L}$ - 1.1ng/L and $<0.1\text{ng/L}$ - 0.3ng/L , respectively. The concentrations of TBT and TPT in sediment samples were in the range of $0.1\mu\text{g/kg dry}$ - $2.8\mu\text{g/kg dry}$ and $<0.1\mu\text{g/kg dry}$ - $0.7\mu\text{g/kg dry}$, respectively. These concentrations were lower than the concentrations which were measured in past years. The concentrations of TBT and TPT in clam were $0.8\mu\text{g/kg}$ and $0.3\mu\text{g/kg}$, respectively. The concentrations of TBT and TPT in clams from Maizuru Bay were lower than acceptable concentrations in fish and shellfish. TBT and TPT in clams were degraded by boiling and baking and Monobutyltin (MBT) and Monophenyltin (MPT) were produced.

Keywords: Tributyltin, Triphenyltin, Sea water, Sediment, Clam

1. 研究の背景と目的

有機スズ化合物とは、スズ原子にアルキル基やアリール基などの有機物が結合した化合物の総称であり、塩化ビニル樹脂を成形加工する際の熱安定剤、ウレタン樹脂やシリコーン樹脂の硬化触媒、抗菌剤、殺虫剤など、さまざまな用途に使用されてきた。そのなかでもトリブチルスズ化合物 (TBT) とトリフェニルスズ化合物 (TPT) は、船底や漁網にイガイ類、フジツボ類、海藻類などの付着を防ぐために、塗料に含有する防汚物質として1960年初期より使用されてきた。

1970年代、フランスのアルカション湾でカキの殻が厚膜化をおこし¹⁾、水産資源の減少が生じた。その要因が、船底から水中に溶出した有機スズ化合物であることが分かって以来、さまざまな研究が行われた。その結果、これら化合物の水中濃度が数 $\mu\text{g/L}$ でも魚類に対して急性毒性を有すること²⁻³⁾や、ほとんどの魚介類から有機スズ化合物が検出されたこと⁴⁾、さらに水中に1 ng/L存在するだけで、雌の巻貝類にペニスが生じるインポセックスという現象を生じさせること⁵⁻⁷⁾がわかり、汚染物質として世界的に注目されるようになった。1980年代にイギリス、フランスでは25m以下のボートに対して有機スズ化合物を使用禁止、アメリカでは塗装3-5週間後の平均溶出速度が4 μg 有機スズ/ cm^2/day に、塗装後14日間の累積最大溶出量が168 μg 有機スズ/ cm^2 に制限する等の溶出規制を行った⁸⁾。日本でも、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法) で、1990年1月に、有機スズ化合物の中でも水生生物に最も毒性の高いTBTが2分子結合した構造を有するトリブチルスズオキシド (TBTO) が第一種特定化学物質、TPT関連7物質が第二種特定化学物質に、1990年9月にはTBT関連13物質が第二種特定化学物質に指定された⁹⁾。この法律により、実質的にはTBTOについては、製造、販売、輸入、使用の禁止、TBT及びTPTについては、製造・輸入の数量を事前に国に届け出ることが義務づけられ、必要に応じて製造量・輸入量を制限するなどの規制がなされた。しかし、なお沿岸域の貝類の調査の結果、新腹足類の多くにインポセックスという症状が認められた¹⁰⁻¹¹⁾。さらに、環境調査を行ったところ、沿岸域の水、底泥および生物からTBTやTPTが至る所から高濃度で検出された¹²⁻¹⁶⁾。これらのことから、国際海事機関 (IMO) において、2001年10月に有機スズ化合物を船底塗料として使用することを禁止するAFS条約 (The International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling System on Ships) が採択され、2008年9月にこの条約が批准された。これで、国際的にも有機スズ化合物の使用が禁止された。

本研究では、京都府の舞鶴湾をモデル水域として、有機スズ化合物の水や底泥への分布およびアサリへの濃縮について検討する。さらに、アサリを調理した場合の有機スズ化合物の濃度についても明らかにする。

2. 実験

2.1 調査地点

舞鶴湾は京都府北部、日本海に臨む若狭湾に隣接するリアス式海岸で金ヶ岬と博奕岬の間が湾口となっている。湾口は幅約1 kmで狭いが、湾内は広く冬の季節風は強くないため、日本海沿岸では屈指の漁港となっている。また、この湾は軍港として発展し、湾奥に海上自衛隊や造船所が存在する。

2010年7月5日に水試料および底泥試料は舞鶴湾9地点、湾外1地点、アサリは地点Fで採取した(図1)。アサリは35個体を混合したのを用い、1個体の軟体部の平均重量4.00g、殻長26.4mm、殻高19.7mm、殻幅12.2mmであった。採取後、試料はクール宅急便で神戸女学院大学まで送付し、水試料は採取3日以内に、底泥および魚介類試料は分析に供するまで、冷凍保存した。

2.2 調理方法

調理による有機スズ化合物の濃度の変化をみるため、本学周辺のスーパーマーケットで三重県産のアサリを購入した。茹でる試験に用いたアサリは85個体を用い、平均重量7.21g、殻長30.7mm、殻高20.8mm、殻幅13.2mm、焼く試験に用いたアサリは61個体を用い、平均重量6.60g、殻長28.3mm、殻高19.6mm、殻幅12.5mmと舞鶴湾で採取したものとはほぼ同じ大きさの個体を用いた。茹でることによる有機スズの分解性試験は、アサリをアルミホイルで包み、鍋で茹で始めて10、20、30、40分後に取り出し、分析に供した。また、焼くことによる分解性試験については、フライパンで油をひかずにアサリを焼き始め、10、20、30、40分後に取り出し分析に供した。

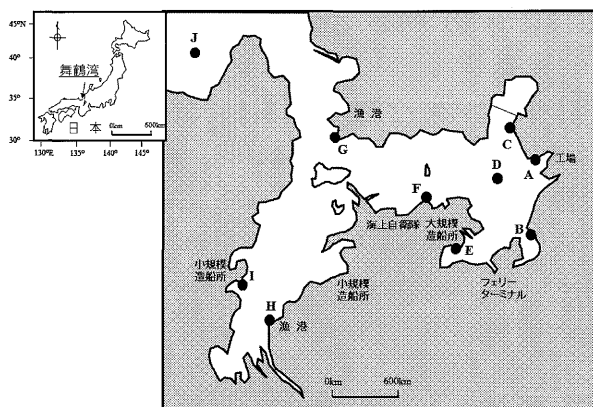


図1 舞鶴湾における調査地点

2.3 化学分析

2.3.1 試薬

分析に使用した標準試薬は純度が99%以上のものを、溶媒は残留農薬、PCB分析用を用いた。

2.3.2 有機スズ化合物の測定方法

海水800mLを1L容分液ロートに測りとり、ザロゲート混合溶液として1 μ g/mLのMBT-d₉、DBT-d₁₈、TBT-d₂₇、MPT-d₅、DPT-d₁₀、TPT-d₁₅を含むアセトン混合溶液20 μ L、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)3mL、2%NaBEt₄溶液1mLを添加し、30分間振とうして有機スズ化合物を誘導体化した。さらに、ヘキサン50mLを加え10分間振とうすることで、エチル化された有機スズ化合物を抽出した。10分間放置後、水層を他の分液ロートにとり、さらにヘキサン50mLを加え10分間振とうした。10分間放置後ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで5mLまで濃縮した。さらに内標準溶液として1 μ g/mLのTeBT-d₃₆、TePT-d₂₀を含むヘキサン混合溶液20 μ Lを正確に添加して、窒素気流化で0.2mLに定容し、質量分析計付きガスクロマトグラフィー(GC/MS)測定用試料液とした。

底泥および生物試料は均一化した試料5gを精秤して50mL遠心分離管に採り、ザロゲート混合溶液として1 μ L/mLのMBT-d₉、DBT-d₁₈、TBT-d₂₇、MPT-d₅、DPT-d₁₀、TPT-d₁₅を含むアセトン混合溶液100 μ Lを添加し十分攪拌添加後、1M HCl含有メタノール/酢酸エチル(1:1)混合液10mLを加えて10分間振とうした。3000rpmで10分間遠心分離後、液層を100mLの分液ロートに採った。残渣に再度1M HCl含有メタノール/酢酸エチル(1:1)混合液10mLを加えて10分間振とう後、遠心分離器で分離し得られた抽出液を合わせた。あらかじめ飽和NaCl溶液30mLを入れた100mL容分液ロートに抽出液を移し、酢酸エチル/ヘキサン(3:2)混合溶液15mLを加えて10分間振とう抽出した。30分間静置後、水層を別の分液ロートに移し、さらに酢酸エチル/ヘキサン(3:2)混合溶液15mLを加えて、同様の抽出操作を繰り返した。有機層を合わせ、ヘキサン50mLを加えて手で激しく1分間振り、30分間放置した。生じた水層を除去後、有機溶媒層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターで約5mLまで濃縮した。

濃縮液を100mL容分液ロートに移した後、容器を5mLのエタノールを用いて洗いこみ、さらに酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)3mL及び精製水10mLを100mL容分液ロートに加えて混合後、2%NaBEt₄溶液1mLを加え、30分間振とうして有機スズ化合物を誘導体化した。これに1M KOH-エタノール溶液10mLを加えて1時間振とうし、脂質をはじめとした夾雑物をアルカリ分解した。その後、蒸留水30mLとヘキサン10mLを加えて10分間振とう抽出した。水層を別の分液ロートに移し、ヘキサン10mLを加えて同様の抽出操作を繰り返した。ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターを用いて約2mLまで濃縮した。得られた濃縮液をあらかじめヘキサン10mLで洗浄したフロリジルカートリッジカラムに負荷し、溶出液を100mLのナスフラスコに集めた。さらにカートリッジカラムに5%ジエチルエーテル含有ヘキサン7mLを流して有機スズ化合物を溶出した。溶出液を合わせ、ロータリーエバポレーターと窒素ガスを穏やかに吹き付けることで1mLまで濃縮後、内標準

表1 添加回収試験結果

() は相対標準偏差を示す。

試料	試料量 (mL, g)	添加量 (μ g)	MBT	DBT	TBT	MPT	DPT	TPT
海水	1000	0.1	101 (8)	98 (6)	95 (5)	103 (8)	105 (11)	93 (9)
底泥	5	0.1	110 (10)	102 (8)	105 (8)	115 (9)	98 (10)	100 (6)
生物	5	0.1	98 (12)	101 (10)	95 (5)	110 (10)	95 (9)	98 (11)

溶液として1 μ g/mLのTeBT-d₃₆、TePT-d₂₀を含むヘキサン混合溶液100 μ Lを正確に添加して、GC/MS測定用試料液とした。

GC/MSのカラムはInertCap 5MS-NP (30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m)を用い、注入量は1 μ L、スプリットレス方式により行った。昇温条件は60 $^{\circ}$ Cで2分間保持し、20 $^{\circ}$ C/minで130 $^{\circ}$ Cまで、その後10 $^{\circ}$ C/minで210 $^{\circ}$ Cまで、さらに5 $^{\circ}$ C/minで260 $^{\circ}$ Cまで、最終段階は10 $^{\circ}$ C/minで300 $^{\circ}$ Cまで昇温し、2分間保持した。質量分析計への取り込みはSIMモードで行い、MBTは235 (233)、DBTは261 (263)、TBTは263 (261)、MPTは253 (255)、DPTは303 (301)、TPTは351 (349)の分子量で、確認、定量した。括弧内は確認用の質量数を示す。有機スズ化合物の濃度はSn⁴⁺として表した。

分析精度を確認するため、水1L、底泥および生物試料としてアサリの軟体部5gに有機スズ化合物0.1 μ gを加え回収率を算出した(表1)。水からの回収率は95-105%であり、相対標準偏差は5-11%、底泥試料は98-115%、相対標準偏差6-10%、生物試料は95-110%、相対標準偏差は5-12%であった。SN比が3の時の有機スズ化合物の検出限界を算出すると、水試料では0.5ng/L、底泥試料および生物試料では0.1 μ g/kgとなった。

3. 結果・考察

3.1 海水の有機スズ化合物の濃度

舞鶴湾の海水からTBTは<0.1ng/L-1.1ng/L、TPTは<0.1ng/L-0.3ng/Lで検出された(図2)。2003年に行われた舞鶴湾の有機スズ化合物の調査では、水中からTBT 4-7ng/L、TPT 0.2-6ng/L検出されたと報告されている¹⁷⁾。本調査において得られた舞鶴湾の水中の濃度は2003年と比較すると減少していた。国際海事機関(IMO)において、2008年9月に有機スズ化合物を船底塗料として使用することを禁止する条約が発効され、日本においても製造、販売、輸入、使用が禁止されている。このことから、船底塗料としてTBTやTPT化合物を塗布している船舶が減少したため、これら化合物の濃度が減少したと考えられる。

海水中でのTBTの地点間の分布をみると、造船所近辺の地点Eで1.1ng/Lと若干高く、ついで、自衛隊周辺の地点Fと、漁港周辺の地点C、I、Jであった(図2)。TPTは地点A、C、E、G、Iで検出されたが、濃度は検出限界近傍の値であった。水中では、TBTはDBTやMBT、TPTはDPTやMPTへ分解し最終的には無機スズとなる。図3にブチルスズ化合物

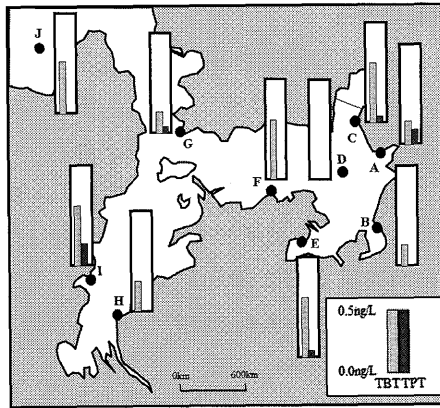


図2 水中のTBTとTPTの濃度

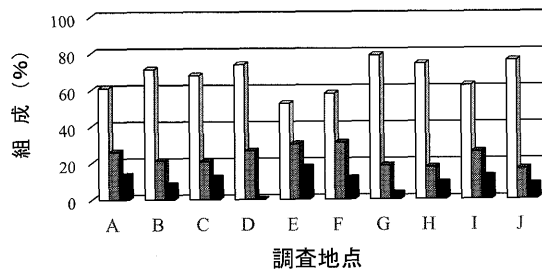


図3 水中のブチルスズ化合物の組成

□ MBT、▨ DBT、■ TBT

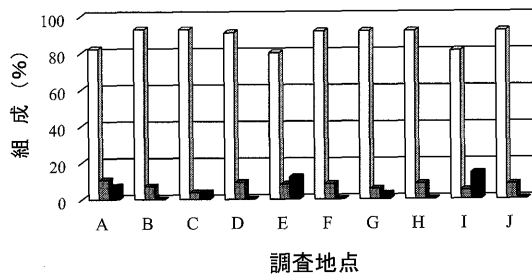


図4 水中のフェニルスズ化合物の組成

□ MPT、▨ DPT、■ TPT

の組成を示す。MBTの割合がいずれの地点も約60%と優占しており、ついでDBTで、TBTの割合が10%以下ともっとも低かった。図4にはフェニルスズ化合物の組成を示す。MPTの割合がもっとも高く約80%であり、ついでDPTとなり、TPTはほとんど検出されなかった。つまり、船底塗料として使用されていたTBTやTPTよりも分解物の割合が高く、これは、TBTやTPTの分解速度が環境中への負荷速度を上回ったことを示す。また、TBTに比べてDBTやMBT、TPTに比べてDPTやMPTのほうが水溶解度が高いため、底泥に蓄積されているジ体やモノ体が再溶出してきていることも考えられる。

3.2 底泥中の有機スズ化合物の濃度

舞鶴湾の底泥中の TBT 濃度は $0.1\mu\text{g}/\text{kg dry}$ – $2.8\mu\text{g}/\text{kg dry}$ 、TPT は $<0.1\mu\text{g}/\text{kg dry}$ – $0.7\mu\text{g}/\text{kg dry}$ であった (図5)。TBT の地点間分布を見ると、湾外にある地点 J と大規模造船所近辺の地点 E で濃度が高かった。TPT については、小規模造船所やマリナーのある地点 H や地点 I で濃度が高く、これらの地点では TBT 濃度を上回っていた。また、水中の TBT 濃度の高かった大規模造船所や海上自衛隊のある地点 E でも濃度が高かった。底泥は過去の汚染の状況を示す。湾外や大規模造船所周辺で TBT 濃度が高かったのは、大型船舶には過去 TBT が多量に使用されていたことや、TPT が小規模造船所やマリナー周辺で濃度が高かったことから、小型船舶に使用されていたことが推察できる。

図6には、底泥中のブチルスズ化合物の組成を示す。いずれの地点も MBT の割合が80%と優占していた。フェニルスズ化合物についても分解物である MPT が優占していた (図7)。船舶からの有機スズ化合物の負荷が減少したため、底泥にたどり着くまでに分解してしまい、底泥中の組成はモノ体が優占したと考えられる。

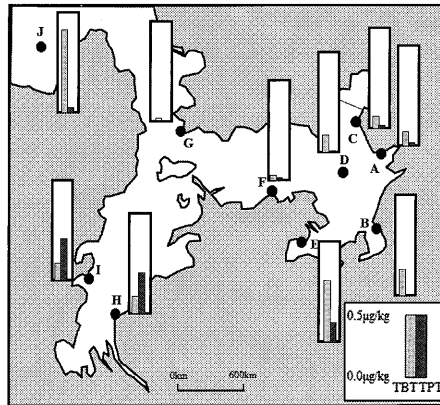


図5 底泥中の TBT と TPT の濃度

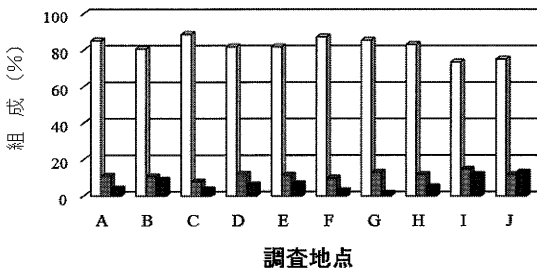


図6 底泥中のブチルスズ化合物の組成

□ MBT、▨ DBT、■ TBT

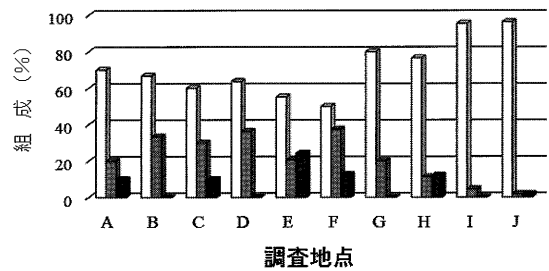


図7 底泥中のフェニルスズ化合物の組成

□ MPT、▨ DPT、■ TPT

3.3 アサリ中の有機スズ化合物の濃度

舞鶴湾で採取したアサリから、TBT が $0.8\mu\text{g}/\text{kg}$ 、DBT が $2.4\mu\text{g}/\text{kg}$ 、MBT が $3.6\mu\text{g}/\text{kg}$ で検出された。ブチルスズ化合物の組成をみると、底泥と同様、TBT の分解物である DBT や MBT の割合が高かった。フェニルスズ化合物においても、TPT が $0.3\mu\text{g}/\text{kg}$ 、DPT が $0.3\mu\text{g}/\text{kg}$ 、MPT が $23\mu\text{g}/\text{kg}$ と分解物が優占していた。アサリは底泥中に生息するため、底泥の有機スズ化合物の濃度を反映したと考えられる。

舞鶴湾で採取したアサリを食した際の安全性について評価した。TBT 化合物の一日耐容摂取量 (TDI) は WHO が TBTO として $1.6\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ 、厚生労働省が TPT は $0.5\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ と定めている。この TDI から魚介類の許容濃度は式(1)に基づき算出した。

$$\text{魚介類の許容濃度}(\text{mg}/\text{kg}) = (\text{TDI}(\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}) \times \text{体重}(\text{kg})) / \text{魚介類 1 日摂取量}(\text{g}/\text{day}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

日本人の体重を 50kg 、1日当たりの魚介類摂取量を厚生省の国民栄養調査の平均最大摂取量の 110g とすると、1日1人当たりの魚介類中のTBTの許容濃度は $710\mu\text{g}/\text{kg}$ 、TPTは $230\mu\text{g}/\text{kg}$ となった。舞鶴湾で採取したアサリから検出されたTBT濃度は $0.8\mu\text{g}/\text{kg}$ 、TPTは $0.3\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、魚介類の許容濃度以下であることから、生涯毎日食べ続けても健康影響はないことがわかる。

3.4 調理方法によるアサリに含まれる有機スズ化合物の分解

魚介類の調理方法として、茹でるまたは焼く方法がよく用いられる。これらの方法による有機スズ化合物の濃度の変化について検討した。TBT が $0.0018\text{mg}/\text{kg}$ 、DBT が $0.0024\text{mg}/\text{kg}$ 、MBT が $0.008\text{mg}/\text{kg}$ 含む市販のアサリを茹でることで、可食部中の濃度の変化を見た (図8)。ブチルスズ化合物について、茹で始めてから、TBT 濃度は若干減少傾向が認められ、分解物である MBT 濃度が徐々に増加した。フェニルスズに関しては、TPT が $0.001\text{mg}/\text{kg}$ 、DPT が $0.008\text{mg}/\text{kg}$ 含まれていたが、ブチルスズ化合物と同様に TPT が減少し、茹で始めてから10分後に分解物である MPT が検出されはじめた。

TBT が $0.160\text{mg}/\text{kg}$ 、DBT が $0.0031\text{mg}/\text{kg}$ 、TPT が $0.0049\text{mg}/\text{kg}$ 、DPT が $0.0015\text{mg}/\text{kg}$ 含むアサリを用いて、フライパン上で焼く試験を行った。TBT 濃度は急激に減少し、DBT の濃度が増加した。フェニルスズ化合物については、TPT や DPT の増加および MPT が検出された。この濃度は湿重量に基づき算出されている。焼くことにより、水分が減少したことにより、見かけ上の濃度は増加したと考えられる。しかし、TPT の分解物である MPT が検出されたことにより、TPT や DPT の分解が起こっていることが推察できる。

調理による有機スズ化合物濃度の変化から、茹でるおよび焼く方法のいずれにおいても TBT および TPT が分解し、分解物であるモノ体が生じていることがわかった。このことから、調理過程でブチルおよびフェニルスズ化合物の濃度が変化するため、それらを食する人間への影響については分解物を含めて検討していく必要がある。

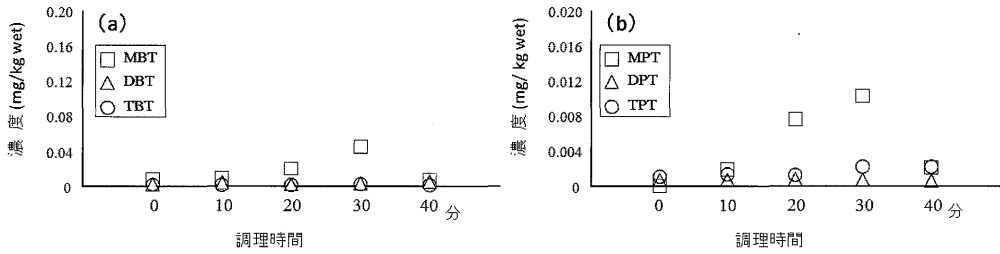


図8 茹でた時のブチルスズおよびフェニルスズ化合物の濃度の変化
(a)ブチルスズ化合物、(b)フェニルスズ化合物

○トリ体、△ジ体、□モノ体

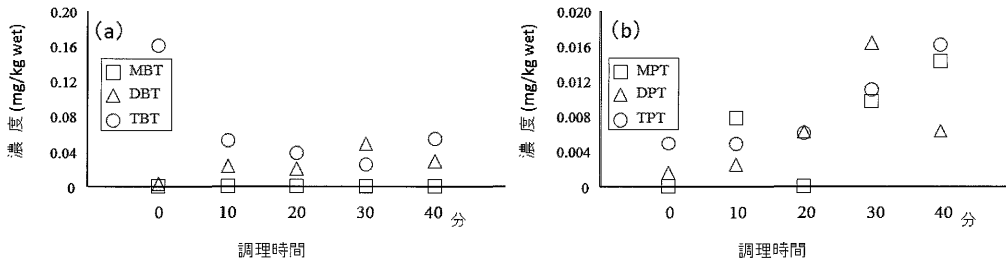


図9 焼いた時のブチルスズおよびフェニルスズ化合物の濃度の変化
(a)ブチルスズ化合物、(b)フェニルスズ化合物

○トリ体、△ジ体、□モノ体

4. 結論

舞鶴湾において、有機スズ化合物の調査を行った。水、底泥から TBT や TPT が検出されたが、その値は過去に測定したレベルよりも低く、IMO による国際的な規制の効果が認められた。ブチルおよびフェニルスズ化合物の組成をみると、分解産物であるジ体やモノ体が優占していた。また、これら化合物の水平分布をみると、水と底泥が類似していたことより、水中で検出されている有機スズ化合物は、底泥からの再溶出の可能性が高いことが示唆された。また、舞鶴湾で採取したアサリ中に含まれている TBT と TPT の濃度を TDI から算出した魚介類への許容濃度と比較すると、検出された濃度は低かったことから、このアサリを生涯食べ続けても健康影響はないレベルであることが伺える。調理の際における有機スズ化合物の濃度の変化をみると、TBT や TPT の分解物の濃度が高くなった。魚介類中に含まれる有機スズ化合物の安全性を評価する際には、調理法も含めた検討が必要であることが示唆される。

参考文献

- 1) Laughlin RB, Linden O, Fate and effects of organotin compounds, *Ambio* 14, 88-94, 1985.
- 2) 小山次郎、清水誠、魚類、里見至弘、清水誠編、有機スズ汚染と水生生物影響、恒星社厚生閣、86-98、1992.
- 3) 堀口敏宏、清水誠、貝類およびその他の水生生物、里見至弘、清水誠編、有機スズ汚染と水生生物影響、

- 恒星社厚生閣、99-135、1992.
- 4) Clark E A, Sterritt R M, Lester J N, The fate of tributyltin in the aquatic environment. *Environ Sci Technol* 22, 600-604, 1988.
 - 5) Bryan G W, Gibbs P E, Impact of low concentrations of tributyltin (TBT) on marine organisms: review. In Newman MC, McIntosh AW, (Eds.). *Metal ecotoxicology: concepts and applications*. Ann Arbor: Lewis Publishers, 323-361, 1991.
 - 6) Gibbs P E, Bryan G W, Reproductive failure in populations of the dog-whelk, *Nucella lapillus* caused by imposex induced by tributyltin from antifouling paints, *J Mar Biol Assoc U K* 66, 767-777, 1986.
 - 7) Gibbs P E, Spencer B E, Pascoe P L, The American oyster drill, *Urosalpinx cinerea* (gastropoda) : evidence of decline in an imposex - affected population (R. Blackwater, Essex), *J Mar Biol Assoc U K* 71, 827-838, 1991.
 - 8) 丸山敏郎、諸外国における規制、里見至弘、清水誠編、有機スズ汚染と水生生物影響、恒星社厚生閣、154-170、1992.
 - 9) 杉田昭夫、問題の経緯、里見至弘、清水誠編、有機スズ汚染と水生生物影響、恒星社厚生閣、9-19、1992.
 - 10) 堀口敏宏、海産腹足類のインボセックス、日本水産学会誌 64、607-908、1998.
 - 11) 堀口敏宏、有機スズ化合物と海産巻貝類の生殖器異常、科学、68、546-551、1998.
 - 12) Sudaryanto A, Takahashi S, Iwata H, Tanabe S, Ismail A, Contamination of butyltin compounds in Malaysian marine environment. *Mar Pollut Bull* 130, 347-358, 2004.
 - 13) Kan-atiyeklap S, Tanabe S, Sanguansin J, Contamination by butyltin compounds in sediments from Thailand. *Mar Pollut Bull* 34: 894-899, 1997.
 - 14) Harino H, Fukushima M, Yamamoto Y, Kawai S, Miyazaki N, Organotin compounds in water, sediment, and biological samples from the Port of Osaka, Japan, *Arch Environ Contam Toxicol*, 35, 558-564, 1998.
 - 15) Harino H, Fukushima M, Kawai S, Temporal trends of organotin compounds in the aquatic environment of the Port of Osaka, Japan, *Environ Pollut* 105, 1-7, 1999.
 - 16) Harino H, Fukushima M, Kawai S, Accumulation of butyltin and phenyltin compounds in various fish species, *Arch Environ Contam Toxicol* 39, 13-19, 2000.
 - 17) Eguchi S, Harino H, Yamamoto Y, Assessment of antifouling biocides contaminations in Maizuru Bay, Japan, *Arch Environ Contam Toxicol* 58, 684-693, 2010.

(原稿受理日 2016年9月16日)