

淡路島で採取した貝類中の船底防汚物質の濃度

張野 宏也*¹ 江口 さやか*² 山本 義和*³

Concentrations of Antifouling Biocides in Mussel and Oyster from Awaji Island, Japan

HARINO Hiroya*¹ EGUCHI Sayaka*² YAMAMOTO Yoshikazu*³

Abstract

The contamination by antifouling biocides in the coastal area of Awaji Island was surveyed using mussel (*Mytilus galloprovincialis*) and oyster (*Crassostrea nippona*). Tributyltin (TBT) compounds in mussel and oyster were detected in the range of 0.016–0.650 mg/kg ww (wet weight) and 0.230–0.480 mg/kg ww, respectively. TBT concentrations in mussel from Awaji island were higher in comparison with those in Yamada Bay, Otsuchi Bay, the port of Osaka, Maizuru Bay and Tanabe Bay. TBT concentrations in most mussel and oyster exceeded TARL (tolerable average residue level) which was calculated using TDI (tolerable daily intake). TPT concentrations in mussel and oyster were in the range of 0.005–0.069 mg/kg ww and 0.003–0.068 mg/kg ww, respectively. TPT concentrations in some of mussel and oyster exceeded TARL as well as TBT.

Sea nine 211, Diuron and Irgarol 1051, which are alternative compounds of organotin, were analyzed in mussel and oyster. The detection frequencies of Sea nine 211 and Diuron were low. Irgarol 1051 was detected in mussel and oyster in the range of 0.010–0.050 mg/kg ww and 0.003–0.035 mg/kg ww, respectively. The detection of alternative biocides in biological samples suggests the use of antifouling biocides.

キーワード：有機スズ化合物、有機スズ代替物質、指標生物、ムラサキイガイ、イワガキ

Key words: Organotin compounds, Alternative biocides, Indicator organism, Mussel, Oyster

*¹本学人間科学部環境・バイオサイエンス学科教授

*²本学人間科学部環境・バイオサイエンス学科嘱託教学職員

*³本学名誉教授

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

1. 研究の背景と目的

船底に貝やフジツボが付着すると、船舶が航行の際に抵抗が大きくなり、スピードを維持しようとする大量の燃料消費につながる。そこで、船底塗料中に水棲生物の付着を阻害する化学物質を添加することで防汚する技術が考案された。その含有する化学物質を船底防汚物質と呼ぶ。これまでトリブチルスズ化合物 (TBT) とトリフェニルスズ化合物 (TPT) が、もっとも有効な防汚物質として使用されてきたが、水中に溶出したこれらの化合物は、カキの殻の厚膜化や、バイヤイポニシなどの貝類のメスにペニスが生える現象 (インボセックス) を引き起こし、水産資源の減少に導いた¹⁻³⁾。さらに、TBT や TPT は沿岸域を中心に広く海洋を汚染していたことも調査研究により確認された⁴⁻⁵⁾。このため、国際海事機関 (IMO) は、加盟国に対して船底への有機スズ化合物の使用を禁止する「船舶の有害な防汚方法の規制に関する国際条約 (AFS 条約)」を2001年10月5日に採択し、2008年の9月にその条約が発効された。これで、実質的にはTBTの使用が世界的に禁止されたが、塗料メーカーは約20種類ほど有機スズにかわる代替物質を開発した。現在、船舶は有機スズ代替物質を使用しているが、これらのほとんどが除草剤として使用されていたものであるため、藻類付着に関しては有効であるが、貝類については効果がない。そこで、動物の付着を防汚するため、ほとんどの有機スズ代替塗料は銅を併用しているのが現状である。また、防汚剤は船のみにかぎらず漁網や漁具などにも使用されており、有機スズ化合物から有機スズ化合物代替物質に代わってきている。

ムラサキイガイやカキは、世界中に分布しており、定着性であり海水をろ過することで汚染物質を蓄積するため、環境汚染の生物指標としてよく用いられている。ムラサキイガイ中の有機塩素化合物、ウラン、金属、炭化水素、Zn、Cd、Pb、Cu、PCB、DDT、石油成分の濃度を測定することで、汚染レベルを評価した報告が数多くある⁶⁻⁸⁾。さらに、Short and Sharp⁹⁾は、ムラサキイガイは水中のTBTの汚染状況を2~3カ月以内で反映するため、有機スズ化合物汚染を評価するための有用な指標生物であることを報告している。最近ではさまざまな地域でムラサキイガイ中の有機スズ化合物濃度を測定し、有機スズ化合物汚染の現状および地域間の汚染レベルの比較が行われている^{e.g.10)}。

本論文では、瀬戸内海の東部に位置する淡路島の沿岸域における防汚物質の汚染の現状をムラサキイガイとイワガキを用いて評価する。さらに、それを食する人間への影響についても検討する。

2. 方法

2.1 調査地点

日本にはいくつかの閉鎖性水域があるが、そのひとつに瀬戸内海がある。瀬戸内海は日本でもっとも大きな閉鎖性水域であり、本州、九州および四国に囲まれていて、700以上もの多くの島がある。瀬戸内海は水産資源が豊富であるが、沿岸域には工業地帯が立地し、水の交換も

悪い。淡路島は、この瀬戸内海の東部に位置する島で、その面積は592km²、その周辺沿岸部には多くの漁港や船舶の係留施設が存在する。試料採取地点は図1に、採取地点の特徴は表1に示す。2003年9月2～3日に、地点A1～A10でムラサキイガイ (*Mytilus galloprovincialis*) を、地点A1～A5でイワガキ (*Crassostrea nippona*) を採取した。それぞれの地点でムラサキイガイは10個体、イワガキは8個体の軟体部を取り、それらを合わせてホモジナイズし、-20℃で分析に供するまで冷凍保存した。ムラサキイガイは殻長4.2～7.9cm、殻幅2.4～4.3cm、殻高1.0～3.0cmで、イワガキは殻長4.0～8.5cm、殻幅3.0～6.0cm、殻高1.5～4.5cmであった。

2.2 化学分析

2.2.1 有機スズ化合物

有機スズ化合物の定量方法は、Midorikawaら¹¹⁾の方法に基づいて行った。その概略を示す。サロゲート溶液として塩化モノブチルスズ (MBTCl) -d₉、塩化ジブチルスズ (DBTCl) -d₁₈、塩化トリブチルスズ (TBTCl) -d₂₇、塩化モノフェニルスズ (MPTCl) -d₅、塩化ジフェニルスズ (DPTCl) -d₁₀、塩化トリフェニルスズ (TPTCl) -d₁₅を各々1 μg/ml含むアセトン溶液100 μlを、あらかじめ50ml容の遠心分離管に採取した貝の軟体部1gに加えてよく混和した。それに1M塩酸-メタノール/酢酸エチル(1/1)を10ml加え、1分間ホモジナイズすることで、分析対象物を抽出した。遠心分離後、固液分離を行い、液相を100ml容の分液ロートに採取した。固相に再度1M塩酸-メタノール/酢酸エチル(1/1)を10ml加え、同様の操作をし、得られた液相を合わせた。分液ロートに25%食塩水を30ml加えて酢酸エチル/ヘキサン(3/2)溶液の15mlで2回抽出した。抽出液をあわせて、ヘキサン50mlを加えて静置することで分離してきた水分を除去後、さらに無水硫酸ナトリウムで脱水した。この溶液をロータリーエバポレータで痕跡量まで濃縮した。濃縮液に、エタノール5ml、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5.0)を3ml、蒸留水を10mlおよび誘導体化試薬として5%NaBEt₄を1ml加えて、30分間振とうすることで誘導体化を行った。エチル化された有機スズ化合物を含む溶液に1M水酸化カリウム-エタノール溶液を10ml加え、1時間振とうすることで脂質を分解した。アルカリ分解後、蒸留水40mlを加え、ヘキサン15mlで2回抽出した。有機相をあわし、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレータで3mlに濃縮した。あらかじめヘキサン10mlで洗浄したフロリジルセップバックカラム(Waters Association Co. Ltd.)に供し、その後5%ジエチルエーテル/ヘキサン10mlを通した。溶出液はすべて100ml容のナスフラスコに取り、ロータリーエバポレータで痕跡量まで濃縮した。濃縮液に内部標準物質としてテトラブチルスズ(TeBT) -d₃₆とテトラフェニルスズ(TePT) -d₂₀の1 μg/ml溶液を100 μl加え窒素気流下で0.5mlまで濃縮し、質量分析計付きガスクロマトグラフィー(GC/MS)用の試料とした。

GC/MS(Hewlett-Packard 6890 series)のキャピラリーカラムは、5%フェニルメチルシリコン(J&W Scientific Co.、長さ30m、内径0.25mm、0.25 μm膜厚)を用いた。カラムの昇温条件は、初期温度が60℃で2分間保持後、130℃まで20℃/分、210℃まで10℃/分、さらに260℃まで5℃/分で300℃まで昇温し、最後は2分間保持した。インターフェイス温度、イオ

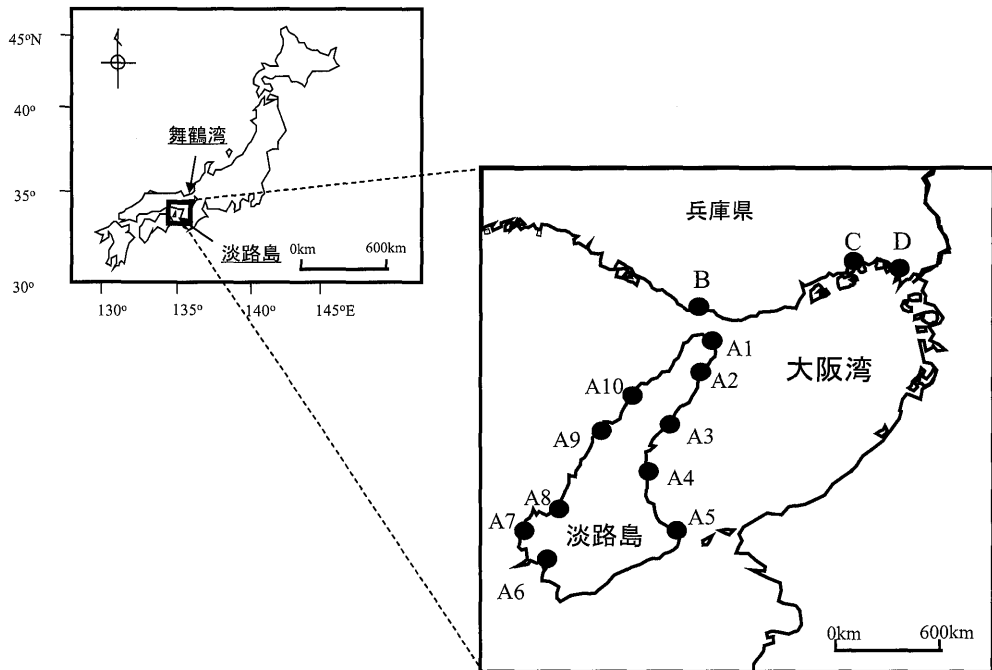


図1 試料の採取地点

A1-10; 地点名は表1に示す。B; 明石、C; 神戸大学海事学部、D; 西宮ヨットハーバー

表1 採取地点の特徴

採取生物; A1-10、ムラサキイガイ、A1-5、イワガキ

地点番号	地名	特徴
A 1	岩屋	漁港、小型船舶の係留施設、水の交換は良い。
A 2	中浜	造船所前、死滅している貝類が多い。
A 3	佐野	漁港、水の交換は良い。シラスの水揚げが行われている。
A 4	洲本	工場前、魚が多い。
A 5	由良	漁港、大阪港の入り口。
A 6	福良	休暇村がある。水の透明度は高く、水の交換も良い。
A 7	湊港	砂利工場と物置き場がある。貝の死骸が多い。
A 8	山田	プレジャーボートが多い。透明度は低く、悪臭がする。
A 9	尾崎	漁港、鉄山もあり、水の交換は悪い。
A 10	富島	漁港、高速船乗り場、水の透明度は低く、水の交換も悪い。

ソース温度およびイオン化エネルギーは各々280℃、230℃および70eVであり、SIM(selected Ion Monitoring)モードで行った。試料の1μlをスプリットレス注入口に注入した。採取したマススペクトルの分子量は、MBTは235(233)、DBTは261(263)、TBTは263(261)、MPTは253(255)、DPTは303(301)TPTは351(349)であった。カッコ外の数字は定量用、カッコ内は定性用である。有機スズ化合物の濃度はすべてSn⁴⁺で表した。

分析精度を確認するため、ムラサキイガイの軟体部1gに0.1μgの有機スズ化合物を加え回収率を算出すると、95~110%であり、相対標準偏差(RSD)も5~11%であった(表2)。SN

表 2 有機スズと代替物質の添加回収試験の結果

	試料量 (g)	添加量 (μ g)	回収率 / %										
			MBT	DBT	TBT	MPT	DPT	TPT	Sea-Nine 211	Diuron	Dichlofluanid	Irgarol 1051	M1
ムラサキ イガイ	5	0.1	98 (12)	101 (10)	95 (5.1)	110 (10)	95 (9.3)	98 (11)	85 (3.4)	89 (5.5)	67 (6.8)	60 (5.2)	95 (4.8)

カッコ内は相対標準偏差を示す。

比 = 3 の時の有機スズ化合物の検出限界を算出すると、0.0001mg/kg wet weight (ww) となった。

2.2.2 有機スズ代替物質

有機スズ代替物質の定量方法は、Harino ら¹²⁾の方法に基づいて行った。貝の軟体部 5g を遠心管に採取し、アセトニトリル 25ml を加え 10 分間振とうした。遠心分離後、液相は 300ml の三角フラスコに移した。残さは再度アセトニトリル 25ml を加え同様の操作を行った。遠心分離後、液相を合わせ、蒸留水 200ml、酢酸亜鉛 1g およびセライト 1g を加え、20 分間放置し脂肪を沈殿させた。ろ過後固相を除去し、液相はジクロロメタン 50ml で 3 回抽出した。ジクロロメタン相は無水硫酸ナトリウムで脱水し、メタノール 10ml を加えた後ロータリエバポレータで痕跡量まで濃縮した。液相を 10ml 容の試験官に移し、内部標準物質として atrazine-¹³C₃ の 1 mg/l 溶液を 100 μ l 添加後、窒素気流下で 2 ml まで濃縮し質量分析計付き高速液体クロマトグラフィー (LC/MS-MS) により測定した。

高速液体クロマトグラフィーは Agilent model 1100 series (Agilent, Yokogawa Analytical Systems, Tokyo, Japan) で、固定相は C₁₈ silica column (長さ 2.1mm、内径 50mm、粒子径 5 μ m)、移動相は 20 分間でメタノール 50% から 100% まで変化させ、メタノール 100% で 10 分間流した。注入量は 10 μ l であった。質量分析計は PE-Sciex API 2000 (Sciex, Applied Biosystems Japan) を使用し、ポジティブモードで行った。イオン源のエレクトロスプレー (ESI) は窒素カーテンガス流量 40l/min、イオンスプレー電圧 4800V、イオン源のガス 1 は 40 μ l/min、ガス 2 は 70 μ l/min、コリジョンガスは 4 μ l/min で LC/MS-MS の取り込みは MRM (multiple reaction monitoring) モードで行った。Sea-Nine 211 のプレカーサーイオン/プロダクトイオンは 282/170 (43)、Diuron は 233/46 (160)、Dichlofluanid は 333/224 (123)、Irgarol 1051 は 254/198 (83)、M1 は 214/158 (43) であった。カッコは定性用イオンを示した。

表 2 に示すように、有機スズ代替物質の回収率は 60~95%、相対標準偏差は 3~7% であった。Sea-Nine 211、Diuron、Dichlofluanid、Irgarol 1051 および M1 の検出限界値は 0.0001mg/kg ww であった。

2.3 ムラサキイガイの移植試験

京都大学舞鶴水産実験所付近の海域に自生しているムラサキイガイを網にいれ、同水域と神戸大学海事学部、明石、西宮ヨットハーバーの 3 水域に水面下 50~60cm になるようにつるし

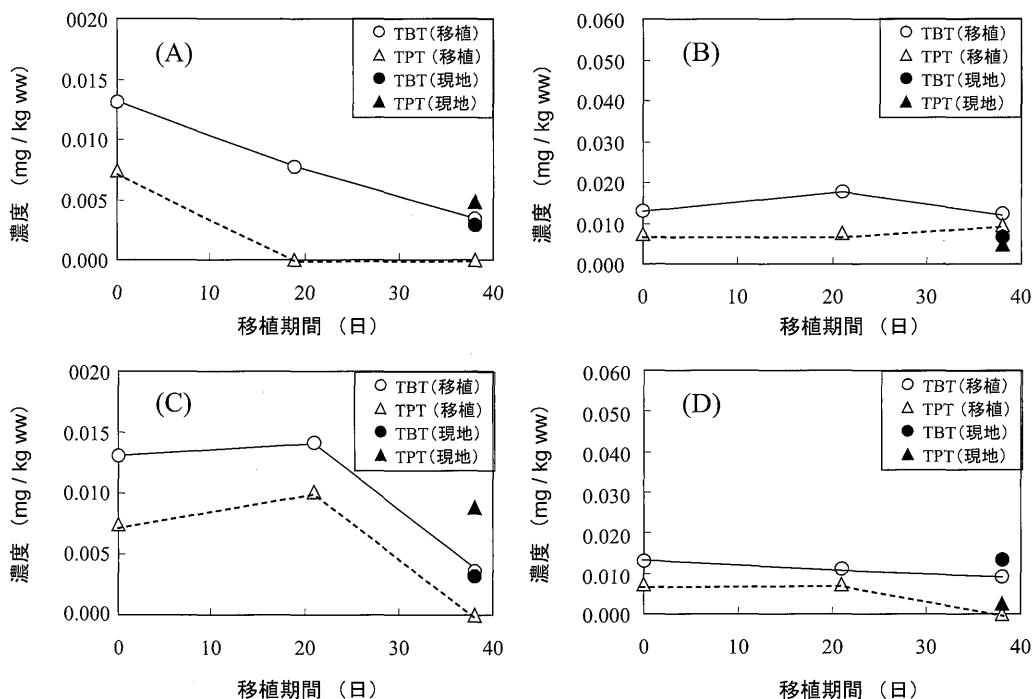


図2 舞鶴湾で採取したムラサキガイの移植期間中のトリブチルスズおよびトリフェニルスズの濃度変化
(A) 舞鶴、(B) 明石、(C) 神戸大学海事学部、(D) 西宮ヨットハーバー

た(図1)。移植試験は2006年6月5日より行い、20日後と38日後に回収し分析した。移植したムラサキガイの殻長は5.4~6.5cm、殻幅3.2~3.6cm、殻高2.4~2.7cmであった。

3. 結果と考察

3.1 ムラサキガイの移植試験

ムラサキガイの有機スズ化合物に対する指標生物としての有効性を検証するために、舞鶴湾に生育していたムラサキガイを神戸大学の海事学部、明石、西宮の港に移植し、濃度変化をみた(図2)。移植した個体中に含有しているTBTの濃度は、約40日後に現地で生育している個体とほぼ同レベルになっていた。Laughlinら¹³⁾は、実験室内でムラサキガイへのTBTの取り込み試験を行なうと、約14日で平衡に達するが、排泄試験では数ヶ月必要とすることを報告している。実環境中では、室内試験よりは若干早くその水域の汚染を反映した。これは、曝露している水中のTBT濃度や水質条件の異なりによるのかもしれない。TPTは、現地に生息する個体の濃度は検出限界に近いレベルであり、移植した個体は検出限界以下になっていた。これらのことから、ムラサキガイは1ヶ月程度で水域の有機スズ汚染を反映することが伺える。

3.2 有機スズ化合物の濃度

淡路島周辺域より採取したムラサキガイの軟体部からTBTが $0.016 \sim 0.650 \text{ mg/kg ww}$ で検

表3 生物試料中の有機スズおよび代替品の濃度/mg kg⁻¹ww

試料	調査地点	MBT	DBT	TBT	MPT	DPT	TPT	Sea nine 211	Diuron	Irgarol 1051	M1
ムラサキイガイ	A1	0.070	0.240	0.350	0.027	<0.001	0.018	<0.0001	<0.0001	0.0037	<0.0001
	A2	0.026	0.085	0.650	0.021	0.004	0.069	<0.0001	<0.0001	0.0047	<0.0001
	A3	0.043	0.105	0.050	0.045	0.010	0.024	<0.0001	<0.0001	0.0026	<0.0001
	A4	0.081	0.150	0.097	0.020	0.001	0.011	<0.0001	0.0002	0.0018	<0.0001
	A5	0.036	0.071	0.410	0.046	<0.001	0.091	<0.0001	<0.0001	0.0013	<0.0001
	A6	0.045	0.089	0.016	0.037	<0.001	0.068	<0.0001	<0.0001	0.0019	<0.0001
	A7	0.043	0.074	0.470	0.057	0.005	0.066	<0.0001	0.0001	0.0011	<0.0001
	A8	0.072	0.192	0.150	0.019	0.003	0.005	<0.0001	0.0006	0.0023	<0.0001
	A9	0.230	0.220	0.074	0.042	<0.001	0.040	<0.0001	<0.0001	0.0011	<0.0001
	A10	0.065	0.290	0.230	0.037	0.006	0.068	<0.0001	0.0001	0.0026	<0.0001
イワガキ	A1	0.019	0.049	0.280	0.061	0.007	0.020	<0.0001	0.0001	0.0350	0.0001
	A2	0.037	0.098	0.480	0.019	0.005	0.019	0.0003	0.0002	0.0050	0.0001
	A3	0.027	0.064	0.270	0.038	0.002	0.006	0.0003	0.0002	0.0094	0.0001
	A4	0.023	0.042	0.240	0.063	0.006	0.004	<0.0001	0.0002	0.0014	0.0002
	A5	0.019	0.053	0.370	0.069	0.009	0.003	0.0001	0.0002	0.0088	<0.0001

Dichlofluanid ; 検出限界以下 (<0.0001mg kg⁻¹ww)

表4 各水域のムラサキイガイ中の有機スズ濃度/mg kg⁻¹ww

水域	調査年	TBT	TPT
山田湾 ¹⁰⁾	1997	0.012-0.214 (0.103)	<0.001-0.099 (0.025)
大槌湾 ¹⁰⁾	2005	0.003-0.381 (0.088)	<0.001-0.096 (0.040)
舞鶴湾 ¹⁸⁾	2003	0.001-0.011 (0.004)	<0.00006-0.001 (<0.00006)
大阪港 ¹⁹⁾	2005	0.011-0.058 (0.037)	<0.001-0.023 (0.010)
田辺湾 ²⁰⁾	2005	0.010-0.065 (0.029)	0.079-0.281 (0.168)
淡路島 ^{this study)}	2002	0.016-0.650 (0.250)	0.005-0.069 (0.038)

カッコ内は平均値

出された(表3)。堀口ら¹⁴⁾はイボニシの体内に蓄積されたTBTの濃度が0.020mg/kg wwを超えると、インポセックスを誘導することを報告している。生物種により影響の感受性は異なるが、本調査で得られたムラサキイガイは、一個体を除き、この濃度を超えていたことから、なんらかの悪影響を受けている可能性が考えられる。

表4には、岩手県の山田湾、大槌湾、京都府の舞鶴湾、大阪港および和歌山県の田辺湾で採取したムラサキイガイ中のTBTとTPTの濃度を示す。これらの地点で得たムラサキイガイ中のTBT濃度を比較すると、淡路島で検出された値がもっとも高く、ついで山田湾、大槌湾の順であった。主に、山田湾や大槌湾は漁港、舞鶴湾は軍港、漁港、フェリーポートなどさまざまな施設の混在、大阪港は国際的貿易港、田辺湾は養殖場として利用されている。TBT濃度と港湾域の利用実態を考えると、淡路島沿岸域、山田湾および大槌湾のような漁港として利用されている水域ではTBT濃度が高いことがわかる。現在はムラサキイガイ中のTBT濃度が低くなっている大阪港では、1990年代初期では、TBT濃度は淡路島と同様なレベルである数100μg/kg wwであったが、1992年にTBTOが化学物質の審査および製造等の規制に関する法律(化審法)における特定化学物質に、TBT関連13物質が第1種指定化学物質に指定されたことにより、

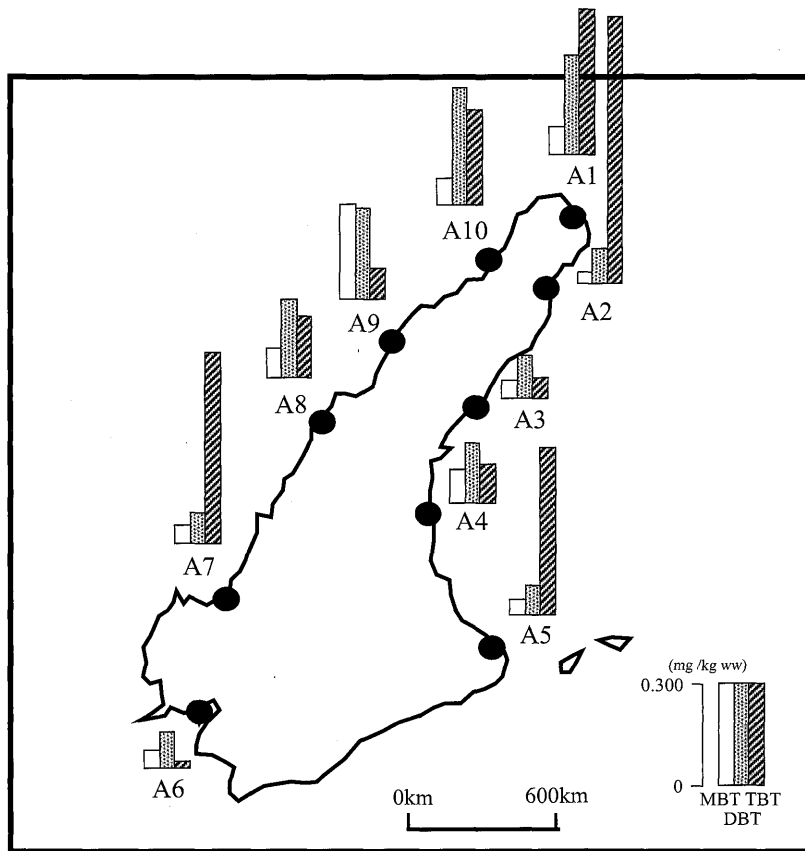


図3 淡路島沿岸域におけるムラサキガイ中のブチルスズ化合物濃度

使用されていた防汚物質が有機スズ代替物質にきりかわり、ムラサキガイ中の濃度が $1/10$ に減少した¹⁵⁾。淡路島のムラサキガイ中の濃度は、大阪港の規制前のレベルであったことから、2003年当時ではTBTが使用されていたことが推察できる。

ムラサキガイを指標として淡路島沿岸域におけるTBTの地点間分布をみると、造船所近傍に位置する地点A2がもっとも濃度が高く、ついで地点A5とA7で高かった(図3)。地点A2については、造船所が汚染源となっていることは明らかであるが、地点A5とA7が他の地点に比べて高かった要因については不明である。また、それらの地点では、ブチルスズの中でTBTの占める割合がTBTの分解物であるDBTとMBTに比べて優先していた(図3)。舞鶴湾の調査では、水中の濃度が $1\sim 2\text{ ng/l}$ であり、そこに生息するムラサキガイの軟体部のブチルスズ化合物の組成は、各々のブチルスズ化合物の割合が同レベルであった¹⁶⁾。淡路島のムラサキガイ中のTBT濃度が高かった水域では、TBTの取り込み速度が排泄速度をうまわっていた、つまり水中のTBT濃度が高かったことが推測できる。

イワガキ中のTBT濃度は $0.240\sim 0.480\text{ mg/kg ww}$ であり、ムラサキガイの濃度と同レベルであった($P < 0.05$)。図4に示すように、ムラサキガイとイワガキの軟体部中のTBT濃度の関係を見ると、正の相関がみとめられた。これは、ムラサキガイと同様、イワガキも有機

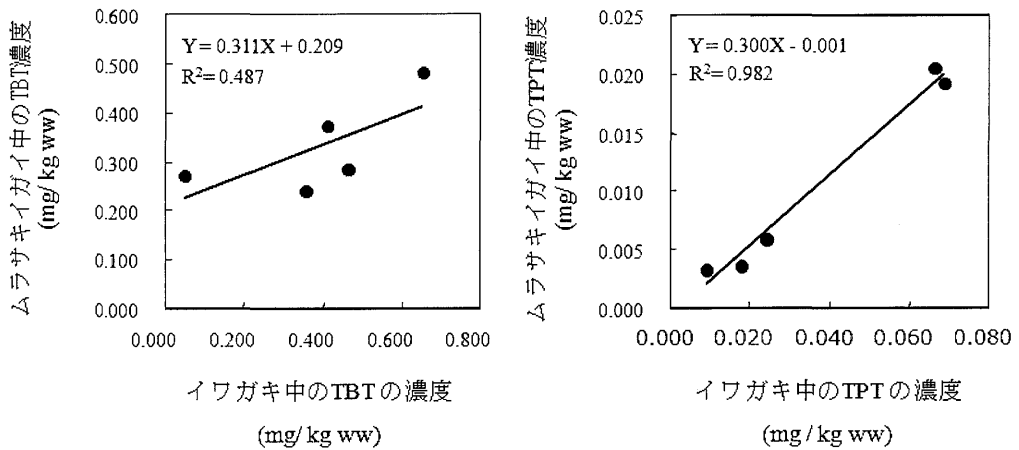


図4 ムラサキイガイとイワガキ中に蓄積されていたブチルおよびフェニルスズ化合物濃度の関係

スズの指標生物として有効であることを示す。また、ムラサキイガイに対する TBT の生物濃縮係数は2000~3000¹⁷⁾であり、イワガキでは2000~6000^{13,18)}であることと、ムラサキイガイやイワガキ中の濃度から水中濃度を概算すると、数10ng/Lであったことが予測できる。最近の水中濃度をみると、数 ng/L 前後であり^{10,19-22)}、推測された淡路島の水中濃度は、他の地点に比べて高いことが予測できる。

ムラサキイガイやカキは食用として使用されている。これらを人間が食した時のリスクを算出した。TBTO (bis (tri-n-butyltin) oxide) の TDI (tolerable daily intake: 耐容一日摂取量) は 0.25 μ g/kg 体重/日 (Sn として換算すると0.0997 μ g/kg 体重/日) と報告されている²³⁾。この値を用いて、日本人の平均体重を50kg、一日の魚介類の消費量を80.2g²⁴⁾と仮定し、式1から TARL (Tolerable average residue: 耐容平均残留濃度) を算出すると0.062mg/kg となった。

$$\text{TARL} = (\text{TDI} \times 50\text{kg 体重}) / \text{一日の魚介類の消費量} \text{---(1)}$$

淡路島のムラサキイガイやイワガキから検出された濃度は TARL を超える個体もあることから、一生涯にわたり毎日食べ続ければ、何らかの影響が起りえる可能性がある。したがって、今後もモニタリングを継続し、濃度の推移を監視していく必要がある。

TBT と同様防汚物質として用いられた TPT は、淡路島のムラサキイガイから0.005~0.091 mg/kg ww で検出された。他水域の TPT 濃度と比較すると、田辺湾でもっとも高く、ついで、淡路島、山田湾や大槌湾であった (表4)。田辺湾では養殖がさかんであるため、TPT は養殖関係の漁具に多く使用されていたことが推察できる。イワガキから TPT は0.003~0.020mg/kg ww で検出され TBT と同様にムラサキイガイと同レベルであった ($P < 0.05$)。

淡路島沿岸域における TPT の分布をみると、地点 A2、A6、A7 および A10 で高い傾向がみとめられた (図5)。TBT の結果および各々の地点の特徴 (表2) を鑑みると、地点 A2 と A7 で貝類の死骸が多くみつけられたのは、TBT と TPT の影響が一因となっている可能性が示唆される。TPT の組成をみると、いずれの地点も DPT の濃度が低く、MPT の濃度が高かった。

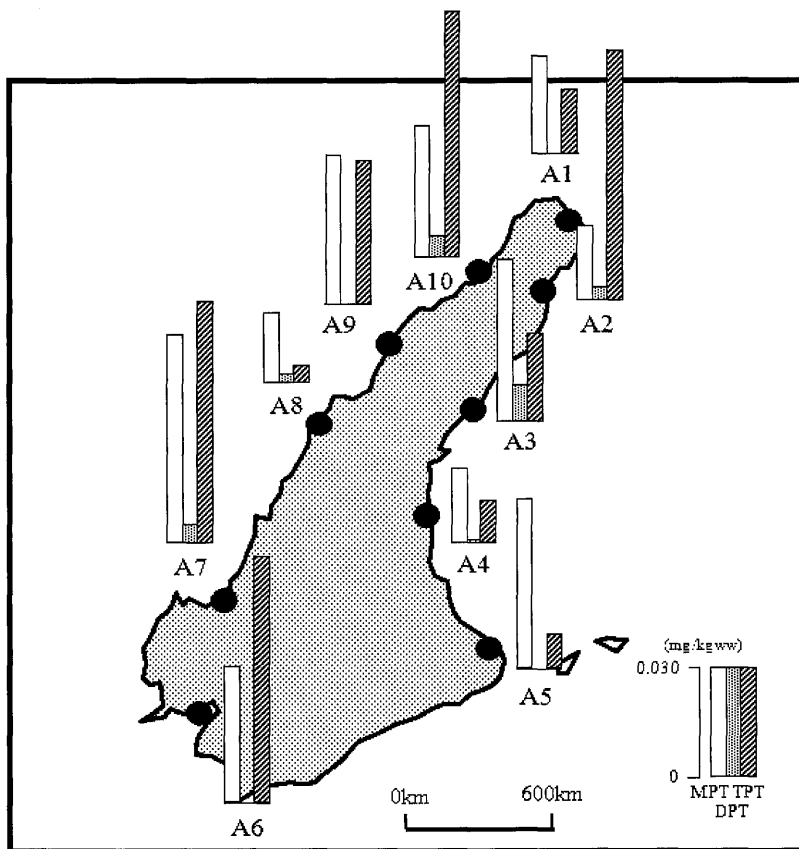


図5 淡路島沿岸域におけるムラサキイガイ中のフェニルスズ化合物濃度

この結果から、TPT から DPT への代謝は遅いが、DPT から MPT への代謝は早いためこのような組成になったことが一因と考えられるが、室内試験を含めた今後の検討が必要である。ムラサキイガイとイワガキの軟体部中の TPT 濃度の関係を見ると、正の相関がみとめられ、相関係数は TBT よりも高かった (図 4)。TPT も TBT と同様、イワガキも有機スズの指標生物として有効な生物であると考えられる。

TPT の ADI (Acceptable daily intake : 許容一日摂取量) は $0.05 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日 (Sn として $0.02 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日) と報告されている²⁵⁾。TDI の代わりにこの値を用いて式(1)から TARL を算出すると $0.031 \text{mg}/\text{kg}$ となった。淡路島で採取されたムラサキイガイやイワガキ中の TPT 濃度は、TBT と同様 TARL を超える個体が存在した。TBT と同様、モニタリングを継続し、今後の濃度の変化を監視する必要がある。

3.3 有機スズ代替物質の濃度

ムラサキイガイとイワガキ中の有機スズ代替物質の濃度を表 3 に示す。今回測定した代替物質の中で、Dichlofluanid がいずれの試料からも検出されなかった。ムラサキイガイから Diuron が 4 検体より検出され、その濃度は $0.0001 \sim 0.0006 \text{mg}/\text{kg}$ ww であった。イワガキからは

表5 ムラサキイガイ中の銅と防汚物質間の相関係数

	MBT	DBT	TBT	MPT	DPT	TPT	Diuron	Irgarol	Cu
MBT	1.000								
DBT	0.501	1.000							
TBT	-0.427	-0.281	1.000						
MPT	0.035	-0.307	0.014	1.000					
DPT	-0.343	-0.076	0.011	0.305	1.000				
TPT	-0.117	-0.098	0.271	0.299	0.231	1.000			
Diuron	-0.006	0.197	-0.188	-0.466	-0.022	-0.429	1.000		
Irgarol	-0.382	0.128	0.446	-0.601	0.182	0.162	-0.090	1.000	
Cu	-0.116	0.224	0.617*	0.290	0.167	0.469	-0.383	0.165	1.000

* p<0.05

0.0001~0.0002mg/kg ww と検出限界近傍の値であったが、すべての試料から検出された。Irgarol 1051はムラサキイガイからは0.0011~0.0047mg/kg ww で、イワガキからは0.0050~0.0350mg/kg ww と Diuron に比べ高い値であった。また、Sea nine 211がイワガキの3検体から検出され、その範囲は0.0001~0.0003mg/kg ww であった。生物試料中の有機スズ代替物質の濃度に関する報告はほとんどない。Harino ら²⁶⁾は、ベトナムで採取したハマグリ中に Irgarol 1051が0.00005mg/kg ww で検出されたが、Sea nine 211や Diuron は検出されなかったと報告している。また、タイのミドリイガイ中の有機スズ代替物質濃度を測定すると、Sea nine 211が6検体中1検体から0.00024mg/kg ww、Diuron は0.0012~0.0096mg/kg ww、Irgarol 1051およびその分解物質である M1 は検出されなかった²⁷⁾。淡路島で3種の有機スズ化合物代替物質がムラサキイガイやイワガキ中から検出されたことは、淡路島の漁港では、有機スズ代替物質が使用されており、水や底泥をすでに汚染している可能性が示唆される。

淡路島におけるムラサキイガイおよびイワガキを指標とした有機スズ代替物質の分布をみると、Sea nine 211、Diuron および Irgarol 1051ともに有機スズ化合物の濃度が高かった地点 A1 と A2 で若干高かったが、顕著な地点間の濃度差は認められなかった。これは、まだ有機スズ代替化合物がいずれの水域も使用し始めたばかりであるので、使用量に大きな差が生じていなかったことを示しているであろう。

3.4 銅と防汚物質の相関

防汚物質として、有機スズ、有機スズ代替物質とこれらの防汚物質と併用して銅が使用されている。江口ら（私信）が測定したムラサキイガイ中の銅濃度と、この研究で測定した防汚物質の濃度との相関をみた。表5に示すように、TBTと銅の相関係数は0.617となった。Harino ら²⁸⁾は、大槌湾では底泥中の銅濃度と TBT 濃度との間に正の相関が認められ、かつてこれら物質が併用されていた可能性を報告している。淡路島のムラサキイガイ中の濃度からも TBT と併用して銅が使用されていたことが推察できる。

4. まとめ

ムラサキイガイとイワガキを生物指標として、防汚物質の汚染状況を検討した。有機スズ化合物の貝類中の濃度は、日本国内で規制される前のレベルであったことから、2003年では使用されていたことが推察できる。また、一日許容摂取量や耐容一日摂取量から算出した許容量を淡路島で採取した貝のほとんどが超えていた。代替物質については、Irgarol 1051が低レベルであるがすべての個体から、Sea Nine 211や Diuron もいくつかの個体から検出され、有機スズ化合物が代替物質にきりかわりつつあることが示唆された。本論文の試料は7年前の状況であり、その間世界的に有機スズ化合物の使用が禁止されたため、貝類に対する有機スズ汚染が2003年の結果より改善していることが予測できる。この規制の効果を評価するために、淡路島周辺海域における環境調査を再度行なう必要がある。

参考文献

- 1) C. Alizieu, J. Saujuan, J. P. Deltrial and M. Borel. The contamination in Arcachon Bay effects of oyster shell anomalies. *Marine Pollution Bulletin* 1986; 17: 494-498.
- 2) P. E. Gibbs and G. W. Bryan. Reproductive failure in populations of the dog-whelk, *Nucella lapillus* caused by imposex induced by tributyltin from antifouling paints. *Journal of Marine Biological Association of the United Kingdom* 1986; 66: 767-777.
- 3) P. E. Gibbs, B. E. Spencer and P. L. Pascoe. The Americal oyster drill, *Urosalpinx cunerea* (gastropoda): evidence of decline in an imposex-affected population (R. Blackwater, Essex). *Journal of Marine Biological Association of the United Kingdom* 1991; 71: 827-838.
- 4) Y. K. Chau, R. J. Maguire, M. Brown and F. Yang, S. P. Batchelor and J. A. J. Thompson Occurrence of butyltin compounds in mussels in Canada. *Applied Organometallic Chemistry* 1997; 11: 903-912.
- 5) H. Harino, M. Fukushima, Y. Yamamoto, S. kawai and N. Miyazaki. Organotin compounds in water, sediment, and biological samples from the Port of Osaka, Japan. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology* 1998; 35: 558-564.
- 6) E. D. Goldberg. The mussel watch—a first step in global marine monitoring. *Marine Pollution Bulletin* 1975; 6: 111-113.
- 7) D. G. H. Phillips. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. *Marine Biology* 1976; 38: 71-80.
- 8) M. Marchand D. Vas and E. K. Duursma. Level of PCB and DDTs in mussels from N. W. Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* 1976; 7: 65-69.
- 9) J. W. Short and J. L. Sharp. Tributyltin in bay mussel (*Mytilus edulis*) of the Pacific Coast of the United States. *Environmental Science and Technology* 1989; 26: 1382-1387.
- 10) H. Harino, Y. Yamamoto, S. kawai and N. Miyazaki. Butyltin and phenyltin residues in water, sediment and biological samples collected from Otsuchi Bay, Japan. *Otsuchi Marine Science* 2003; 28: 84-90.
- 11) S. Midorikawa, T. Arai, H. Harino, M. Ohji, Cu N. Duc and N. Miyazaki. Concentrations of organotin compounds in sediment and clams collected from coastal areas in Vietnam. *Environmental Pollution* 2004; 131: 401-408.
- 12) H. Harino, S. Midorikawa, T. Arai, M. Ohji. D. C. Nguyen. Concentration on boosted biocides in sediment and clams from Vietnam. *Journal of Marine Biological Association* 2006; 86: 1163-1170.
- 13) R. B. Laughlin, W. French and H. E. Guard. Accumulation of bis (tributyltin) oxide by the marine mussel *Mytilus edulis*. *Environmental Science and Technology* 1986; 20: 884-890.

- 14) T. Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M., S. Yamazaki, M. Morita: Imposex in Japanese Gastropods (*Neogastropoda* and *Mesogastropoda*): effects of tributyltin and triphenyltin from antifouling paints. *Marine Pollution Bulletin* 1995; 31: 402–405.
- 15) H. Harino, M. Fukushima and S. Kawai. Temporal trends in organotin compounds in the aquatic environment of the Port of Osaka, Japan. *Environmental Pollution* 1999; 105: 1–7.
- 16) S. Eguchi, H. Harino, Y. Yamamoto. Assessment of antifouling biocides contaminants in Maizuru Bay, Japan. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology* 2010; 58: 684–693.
- 17) K. J. Waldock, J. E. Thain and D. Miller. The accumulation and depuration of *Crassastrea gigas* and the European flat oyster, *Ostrea edulis*. ICES, Conference and Meeting 1983; E52: 9.
- 18) R. G. Laughlin, W. J. French and H. E. Guard. Acute and sublethal toxicity of tributyltin oxide, TBTO and its putative environmental product, tributyltin sulfide, TBTS to zocal mud crabs *Rhithropanopeus harrissii*. *Water Air and Soil Pollution* 1983; 20: 69–79.
- 19) M. Ohji, T. Arai, S. Midorikawa, H. Harino, R. Masuda and N. Miyazaki. Distribution and fate of organotin compounds in Japanese coastal waters. *Water Air Soil Pollution* 2007; 178: 255–265.
- 20) H. Harino, Y. Yamamoto, S. Kawai and N. Miyazaki. Distribution of organotin compounds in aquatic environment—the Port of Osaka, Japan. In: Shibata K., T. Senda (eds) Proceedings of the International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment (In SAFE). 2004; 61–69.
- 21) N. Kobayashi, S. Yamato, H. Harino and M. Katano. A bioassay using sea urchin egg development to identify organotin pollution in sea water. *Coastal Marine Science* 2008; 32: 77–81.
- 22) S. Inoue, U. Ohshima, N. Imada and T. Honjyo. Tributyltin pollution in coastal areas around Northern Kyushu. *Japanese Environmental Toxicology* 2002; 5: 43–50.
- 23) A. H. Penninks. The evaluation of data derived safety factors for bis (tri-n-butyltin) oxide. *Food Additive Contamination* 1993; 10: 351–361.
- 24) Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan MHLW statistical database 2007 <http://www.mhlw.go.jp/houdou/2008/12/dl/h1225-5d.pdf>.
- 25) World Health Organization, Food and Agricultural Organization/World Health Organization 1971.
- 26) H. Harino, S. Midorikawa, T. Arai, M. Ohji, N. D. Cu and N. Miyazaki. Concentrations of booster biocides in sediment and clams from Vietnam. *Journal of Marine Biological Association of the United Kingdom* 2006; 86: 1163–1170.
- 27) H. Harino, M. Ohji, G. Wattayakorn, T. Arai, S. Rungsupa and N. Miyazaki. Occurrence of antifouling biocides in sediment and green mussels from Thailand. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology* 2006; 51: 400–407.
- 28) H. Harino, Y. Yamamoto, S. Eguchi, S. kawai, Y. Kurokawa, T. Arai, M. Ohji, H. Okamura and N. Miyazaki. Concentration of antifouling biocides in sediment and mussel samples collected from Otsuchi Bay, Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2007; 52: 179–188.

(原稿受理 2010年9月9日)