

有害物質による深海生物の汚染と影響
に関する環境化学的研究

高橋 真

2000

ECE-DR-11 (99)

学位論文

有害物質による深海生物の汚染と影響に関する環境化学的研究

平成9年度入学

愛媛大学大学院 連合農学研究科 生物環境保全学専攻

高橋 真

目次

第1章 緒論	・・・ 1
第2章 有害物質による駿河湾深海生物の汚染	・・・ 7
2-1 はじめに	・・・ 7
2-2 試料と方法	・・・ 8
2-2-1 試料の詳細	・・・ 8
2-2-2 化学分析	・・・11
2-3 結果および考察	・・・16
2-3-1 有機塩素化合物による汚染の現状	・・・16
2-3-2 ブチルスズ化合物による汚染の現状	・・・18
2-3-3 鉛直分布	・・・23
2-3-4 蓄積特性	・・・24
2-3-5 残留組成	・・・30
2-4 小括	・・・34
第3章 有害物質による東北沖ハダカイワシ (Myctophidae) の汚染	・・・37
3-1 はじめに	・・・37
3-2 試料と方法	・・・38
3-2-1 試料の詳細	・・・38
3-2-2 化学分析	・・・42
3-3 結果および考察	・・・42
3-3-1 有機塩素化合物による汚染の現状と分布	・・・42
3-3-2 ブチルスズ化合物による汚染の現状と分布	・・・47
3-3-3 ハダカイワシの鉛直移動と蓄積パターン	・・・50
3-3-4 残留組成	・・・55
2-4 小括	・・・57
第4章 ブチルスズ化合物による大槌湾沿岸生態系の汚染	・・・60
4-1 はじめに	・・・60
4-2 試料と方法	・・・61
4-2-1 試料の詳細	・・・61

4-2-2 化学分析	...65
4-3 結果と考察	...66
4-3-1 海水中のブチルスズ化合物濃度と分布	...66
4-3-2 堆積物コア中のブチルスズ化合物濃度	...69
4-3-3 生物相中のブチルスズ化合物濃度と分布	...71
4-3-4 沿岸生態系におけるブチルスズ化合物の濃縮傾向	...76
4-3-2 生物濃縮係数と残留組成	...80
4-4 小括	...84
第5章 総括	...86
謝辞	...91
引用文献	...92
参考業績	...104

第1章 緒論

重金属や有機塩素化合物など有害物質による海洋汚染は地球規模で広がりをみせ、生態系への蓄積や影響が懸念されている。これまでの多くの調査、研究から PCBs (ポリ塩化ビフェニール) や DDT、HCH (BHC) などに代表される残留性の有機塩素化合物が大気経路で長距離輸送され、汚染源から遠く離れた外洋域や極域の生態系にまで到達、蓄積していることが報告されている (Risebrough et al., 1968; Goldberg, 1975; Bidleman et al., 1989; Hargrave et al., 1988; Norstrom et al., 1988; Hargrave et al., 1992; Muir et al., 1992; Tanabe et al., 1994a; Aono et al., 1997; de March et al., 1998)。海洋環境はこうした有機塩素化合物や重金属をはじめとする残留性有害物質の掃き溜めとして機能すると考えられるが、それらがどのように拡がり、最終的にどこに到達するのかという疑問に答えられる研究は少ない。なかでも深海底は有害物質の最終的な到達点であり、たまり場となることが早くから指摘されたが (Woodwell et al., 1971; Bidelman et al., 1976; Harvey & Steinhauer, 1976; Tatsukawa & Tanabe, 1984)、試料採取上の制約などにより、本格的な調査はほとんど行われていない。深海環境に関する研究の遅れは、地球汚染全体の理解にとって大きな隘路となっており、調査の開始が世界的に望まれている。

また最近、有機塩素化合物など多くの化学物質が、野生生物やヒトの内分泌系や神経系、免疫系に作用し、大量死や行動の異常、繁殖率低下の引き金になる可能性が指摘され、大きな社会的関心を集めている (Colborn & Smolen, 1996; Matthiessen & Sumpter, 1998; 井口, 1998)。有機塩素化合物など人為起源の物質は、毒性が強く、生体内に容易に侵入し、そこに長期間とどまる性質があるため、地球汚染のシンクとなる深海では、有害物質による生態系の擾乱や破壊が深刻化する恐れもある。しかしながら、人為起源の有害物質による深海生物の汚染に関する研究は、これまで、欧米を中心にわずかな数例が報告されているのみであり (Meith-Avcin et al., 1973; Harvey et al., 1974; Baird et al., 1975; Barber et al., 1979; Krämer et al., 1984; Stegeman et al., 1986; Melzian et al., 1987; Hargrave et al., 1992; Berg et al., 1997, 1998)、その広がりや影響に関する情報は不足している。とくに近年経済活動が活発化している日本や東アジア、東南アジアなど北太平洋西部海域では、深海生物の汚染に関する情報は皆無である。深海生物の汚染モニタリングは、その蓄積特性や毒性影響の評価に新たな知見をもたらすだけ

でなく、物質輸送のメカニズムや環境全体に対する長期的・複合的影響を理解する上でも重要である。

このような背景から、本研究では日本沿岸の駿河湾および北太平洋東北沖の深海生物を対象に、下記に示すような有害物質の化学分析を行い、その汚染の現状と蓄積特性について検討した。また、浅海性の魚類なども対象に調査を行い、沿岸から沖合、表層から深層に至る物質の水平的・鉛直的な分布についても考察した。

1、有機塩素化合物 (Fig. 1-1)

PCBs, DDTs (DDT とその代謝物 DDE, DDD), CHLs (オキシクロルデンなどを含む 5 種のクロルデン化合物), HCHs (ヘキサクロロシクロヘキサン α , β , γ 異性体), HCB (ヘキサクロロベンゼン)

2、ブチルスズ化合物 (Fig 1-1)

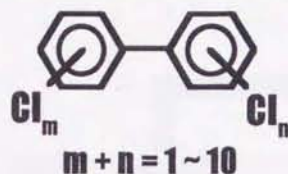
TBT (トリブチルスズ) およびその代謝物 DBT (ジブチルスズ)、MBT (モノブチルスズ)

有機塩素化合物およびブチルスズ化合物は、ともに現在海洋環境に遍在する人為起源の有害物質であり、その海洋汚染や生物への蓄積、毒性影響について大きな社会的関心がよせられている。これら二つの物質群はその利用形態や物理化学的特性が異なっているため、環境中での分布や動態も異なることが予想される。トランスやコンデンサーなどの工業用材料として用いられた PCBs および有機塩素系の農薬は、主に陸上の人間活動から放出され、その多くは大気経路で海洋環境へと放出される (Takeoka et al., 1991; Iwata et al., 1993; Tanabe et al., 1994a) (Fig. 1-2)。一方、ブチルスズ化合物については、DBT がポリ塩化ビニル (PVC) の安定剤やポリウレタン、シリコーン樹脂などの合成触媒として工業的に利用され、TBT は漁網や船底塗料の防汚剤として多用された (Fent, 1996)。従って、後者は沿岸環境という開放形で使用されたため、直接海洋環境中に放出されてきた (Fig. 1-2)。また、有機塩素化合物は日本や先進諸国では 1970 年代から 80 年代にその使用が禁止され、現在では熱帯・亜熱帯の発展途上国にその発生源が移っている (Iwata et al., 1994a; Tanabe et al., 1994a)。TBT や TPT (トリフェニルスズ) などを含む有機スズ系の防汚塗料の使用が日本で規制されたのは、1990 年と比較的近年のことである。加えて、一部の大型船舶や外航

Organochlorine Compounds (OCs)

PCBs

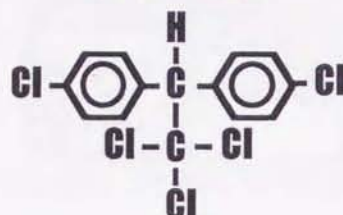
Polychlorinated biphenyls



Industrial chemical
(1972)*

DDTs

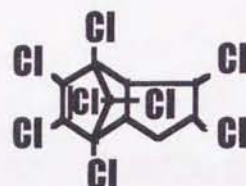
DDT and its metabolites



Pesticide (1971)*

CHLs

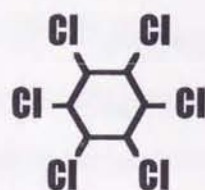
Chlordane compounds



Pesticide (1986)*

HCHs

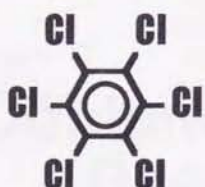
Hexachlorocyclohexanes



Pesticide (1971)*

HCB

Hexachlorobenzene



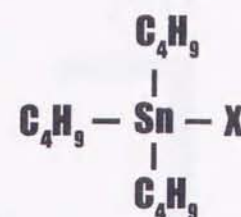
By-product of pesticides
Fungicide (1972)

* Year of ban on the production in Japan

Butyltins Compounds (BTs)

TBT

Tributyltin



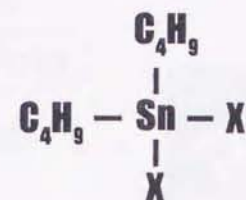
Antifouling agent*
Wood preservative
Biocide

Metabolism



DBT

Dibutyltin



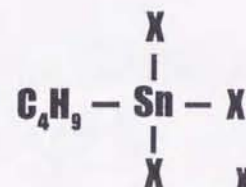
PVC stabilizer
Catalyst

Metabolism



MBT

Monobutyltin



Catalyst

$X = Cl, S, \text{etc...}$

* Regulations on the usage of TBT as antifouling agent were implemented in 1990 in Japan.

Fig. 1-1. Chemical structures, major applications and regulations of organochlorine and butyltin compounds analyzed in this study.

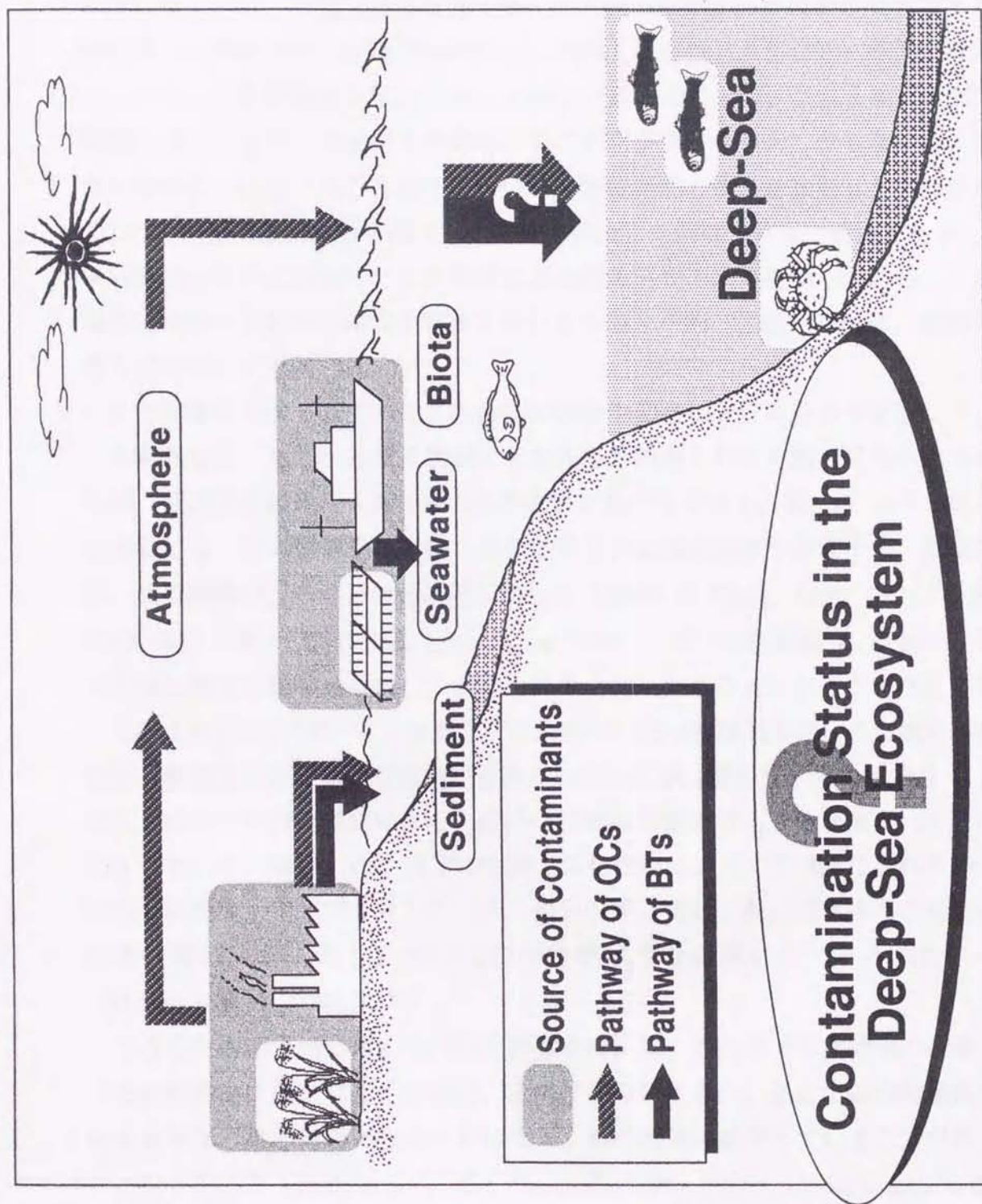


Fig. 1-2. Sources, pathways and fate of contaminants such as organochlorine (OCs) and butyltin compounds (BTs).

船には今なお TBT を含む船底塗料が使用されており、また DBT やその他の有機スズ化合物も PVC 安定剤や樹脂触媒として現在も利用されている。従って、ブチルスズ化合物の場合、その汚染源は今も日本の沿岸や内陸部に存在すると考えられる。また、有機塩素化合物の多くは大気へ拡散する半揮発性物質であるのに対し (Iwata et al., 1993; Tanabe et al., 1994a)、有機スズ化合物は蒸気圧が低く、大気への拡散量は少ない (Fent, 1996)。以上のことは、これら物質が海洋環境において異なった分布や挙動を示すことを予想させる。しかしながら、深海生態系におけるこれら有害物質の分布や蓄積特性の違いを検討した例は少なく、とくに深海生物から有機スズ化合物を検出した例はこれまで皆無であった。本研究では世界に先駆けてこの物質による深海生物の汚染を明らかにし、有機塩素化合物と合わせて深海生態系におけるその水平的、鉛直的な分布、蓄積特性などについて考察した。

また本研究では、ブチルスズ化合物の海洋生態系における分布や蓄積についても考察した。もともと殺生物剤として利用されたこれら有機スズ化合物の毒性は、他の重金属類や人為起源の化学物質に比べても強く、数 $\mu\text{g/L}$ 以下の低濃度暴露でも一部の藻類や甲殻類、魚の幼生などに成長阻害や産卵不能、受精阻害、免疫機能の低下などの悪影響が顕れる (Bryan & Gibbs, 1991; 小山・清水, 1992; 堀口・清水, 1992; Fent, 1996; Alzieu, 1996)。こうした暴露は、生物の生態や生殖に深刻な影響を及ぼし、沿岸生態系全体へ大きなインパクトを与えることも考えられる。TBT など有機スズ化合物の環境中残留濃度は、その使用の規制後、漸減または横這いの傾向が認められているが (環境庁, 1995, 1997)、未だ日本沿岸の多様な環境中から、敏感な生物に影響を与えうる濃度レベルで検出されている。実際、TBT などの有機スズ化合物によって引き起こされる巻貝の内分泌攪乱「インボセックス (メス巻貝のオス化)」が、日本各地の最近の調査で確認されており、その汚染の影響は今なお続いていると思われる (Horiguchi et al., 1995, 1999)。

こうした水棲生物に対する汚染と影響を背景に、これまで沿岸環境の有機スズ化合物汚染に関して多くの調査、研究が行われてきた。最近では海棲哺乳動物や鳥類など生態系の高次の生物にまで、その汚染の拡がっていることが明らかとなっている (Iwata et al., 1995a; Kim et al., 1996a, 1996b, 1996c; Guruge et al., 1996, 1997; Tanabe et al., 1998; Le et al., 1999; Tanabe, 1999)。しかしながら、海洋生態系における有機スズ化合物の分布や蓄積を包括的に検討した例は少ない。

とくに生物の代謝能力の違いや食物連鎖による濃縮が、実際の生態系における有機スズ化合物の蓄積にどのように関与しているのかといった課題は、ほとんど解明されておらず、その生態影響理解のための基礎情報は十分ではない。そこで、本研究では、岩手県三陸海岸の大槌湾をモデル海域として選び、海水や堆積物、食物連鎖上の多様な海洋生物を対象にブチルスズ化合物の残留濃度を測定し、その汚染の現状と分布を把握するとともに、環境中や生態系内における動態および濃縮の特徴について考察した。

第2章 有害物質による駿河湾深海生物の汚染

2-1 はじめに

有機塩素化合物や重金属などの有害物質による海洋汚染は地球規模で広がりを見せ、生態系への蓄積や影響が懸念されている。こうしたなかで深海底は有害物質の最終的な到達点であり、たまり場となることが早くから指摘されてきたが、試料採集上の難点などにより、本格的な汚染調査はほとんど行われていない。深海底に関する研究の遅れは、地球汚染全体の理解にとって大きな隘路となっている。

駿河湾は、湾岸一帯が比較的人間活動の活発な海域であること、また、陸岸から急な傾斜で落ち込む特徴的な深海底を有していることなどから、有害物質による深海汚染の現状を調査する場として適している。そこで本研究では日本沿岸周辺の深海生態系のモデルとして駿河湾を選び、有害物質による深海生物の汚染を調査した。すなわち本章では、駿河湾深海底から採取した多様な生物と浅海性魚類を対象に、有機塩素化合物（PCBs, DDTs, HCHs, CHLs, HCB）及びブチルスズ化合物（TBT, DBT, MBT）の残留濃度を測定し、その汚染の現状を把握することを目的とした。また、深海生物と浅海性魚類におけるこれらの物質の濃度レベルの相違に着目し、駿河湾沿岸の生態系におけるその鉛直分布や物質輸送の態様について考察した。さらに、深海生物における有機塩素化合物やブチルスズ化合物の蓄積の特徴を究明し、それらを決定する物理化学的、生物学的な因子について考察した。最後に深海生物に蓄積する DDTs や CHLs、HCHs の残留組成やブチルスズ化合物に占める TBT の残留割合などから、これらの物質の環境負荷について検討し、深海の環境や生体内における代謝分解についても考察した。

なお、本章の結果や考察は、Lee et al. (1997), Takahashi et al. (1997a), Takahashi et al. (1998) 等の国際学術誌に公表した内容に基づいている（巻末の「引用文献」および「参考業績」を参照）。

2-2 試料と方法

2-2-1 試料の詳細

駿河湾深海生物の試料採取は、“深海性動物相の解明と海洋生態系保護に関する基礎研究（国立科学博物館動物研究部・愛媛大学環境化学）”の一環として行われ、1993年10月、11月および1995年10月にかけて、駿河湾の伊豆半島沖、水深200～1000 mの海底より採取した（Fig. 2-1）。駿河湾はフィリピン海プレートがユーラシアプレートに潜り込む駿河トラフ上に位置するため、陸岸から急な傾斜で落ち込む特徴的な深海系を形成している。深海生物を採取した湾の東側（伊豆半島沖）は、沿岸からトラフ軸に向かって急峻かつ単調な大陸斜面となっており、沖合い2 kmで水深約500 mに達する。また、駿河湾には狩野川や富士川、阿部川、大井川といった大河川が流入しており、湾内への物質輸送に大きく寄与している。

生物の生存を支える餌環境が有利な沿岸と、特殊な深海底地形をもつ駿河湾に生息する深海生物は、単に漁業資源としてだけではなく、生物学・生態学的にも貴重な資産であると考えられる。しかしながら、駿河湾沿岸には比較的大きな都市や港湾・工業地区が存在し、人間活動の活発な地域でもある。したがって、有機塩素化合物などの人為起源汚染物質が長年にわたって湾内に流入し、深海の底生生物に蓄積していることが予想される。清水や沼津には遠洋漁業のベースもあることから、現在もこれらの海域で防汚剤用途の有機スズ化合物が使用されている可能性もある。また、湾奥の田子の浦沿岸は、1970年代に製紙工場由来のPCB汚染が顕在化した地域として知られている。このような駿河湾深海系における環境的・生態学的特徴から、この地域における深海生物の汚染をモニタリングすることは重要と考えられる。また、この海域は沿岸深海生態系における人為起源汚染物質の鉛直分布とその態様解明のためのモデルとして適していると考えられた。

深海生物の採取には調査用ドレッジおよびカニ簗を用いた。生物試料の詳細をTable 2-1に示す。採取した試料はポリエチレン製バッグに移し、分析時まで-20℃で保存した。

分析には魚類8種、甲殻類9種、頭足類4種、棘皮動物4種、貝類1種、合計26種159検体の深海生物を供した。これら深海生物の多くは地域固着性の強い底生生物と考えられるが、ヤリイカ、スルメイカ、コウイカ類に関しては、浅海域（夜間）と深海域（昼間）の間を日周期的に移動することが知られている。これら深海生物は、草食性や堆積物食性の棘皮動物やエビ類などから肉食性大型魚まで、多様な栄養段階の生物で構成されている。さらに、浅海域と深海域

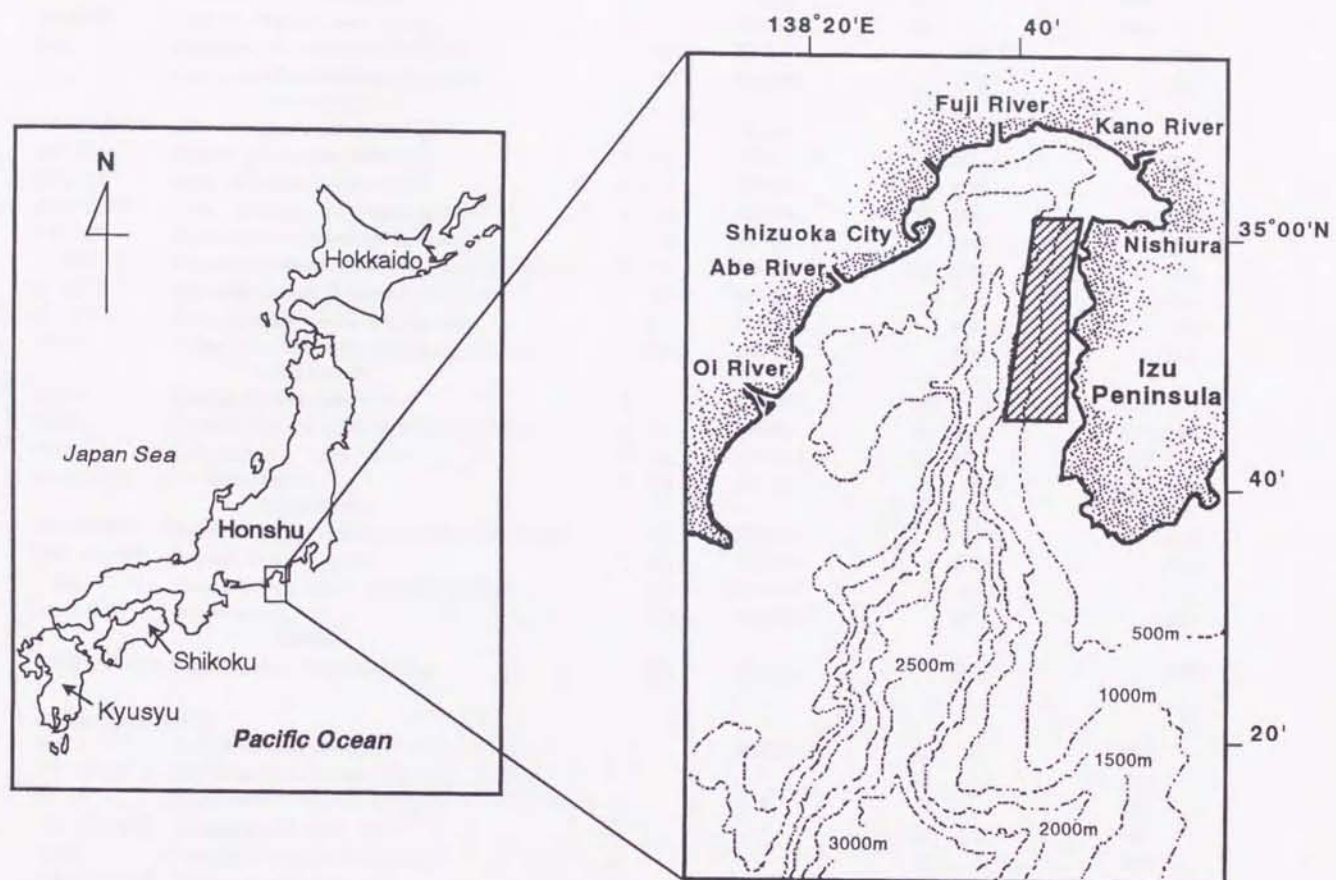


Fig. 2-1. Map showing the sampling area (shaded portion) in Suruga Bay, Japan.

Table 2-1. Sample details of deep-sea and shallow-water organisms from Suruga Bay, Japan

Species	n	Sampling depth (m)	Mean length (cm)	Mean weight (g wet wt.)
Deep-Sea Organisms				
Fish				
カミナリイ	2 (1)	220-540	26 (23)	330 (250)
ヘラササギ	2 (2)	220-540	60 (59)	510 (510)
ユメカサゴ	2 (2)	400-740	30 (24)	440 (240)
キス	3	400-740	66	610
ソコウラ	2	310-680	53	570
ヨロイイタチウオ	2	220-540	40	360
アオメソ	(15)	200-540	(13)	(22)
ニギス	(7)	200-250	(23)	(56)
Crustaceans				
エソイハナカニ	3	740-800	8.9 *	390
オオカソコムシ	5 (14)	400-740	9.2 (11)	26 (26)
ヒカリチヒロヒ	13 (19)	380-980	13 (13)	17 (12)
ツノナカチヒロヒ	8 (11)	350-600	15 (16)	30 (34)
アカサエビ	5 (1)	350-600	17 (14)	76 (35)
トゲヒラタエビ	10 (7)	350-600	11 (10)	15 (11)
ヒゲナカエビ	(5)	315-500	(14)	(17)
ホタテエビ	(4)	315-500	(14)	(19)
オキナエビ	(12)	430-710	(11)	(21)
Cephalopods				
ツノモチタコ	1	285-480	46	830
スルメイカ	2 (2)	200-540	50 (45)	320 (260)
ヤリイカ	4 (5)	135-350	26 (23)	100 (72)
コウイカの仲間	2 (9)	135-350	14 (9.7)	99 (17)
Echinoderms				
ナマハクフクロウ	(12)	310-680	(7.6)	(19)
ウチタニチリソト	(2)	310-680	(30)	(170)
ゴカクヒト	(2)	310-680	(15)	(110)
ナマコの仲間	(1)	380-980	(27)	(250)
Mollusks				
ニクイヒタチオカ	(3)	180-450	(12)	(29*)
Shallow water fish				
イシタ	1	surface	17	150
ユウタチカハタ	1	"	28	240
カコカキタ	2	"	17	130
カカシラの仲間	2	"	17	63
コショウタ	1	"	34	390
カカシラの仲間	2	"	16	55
マササウ	1	"	12	74
クロタ	1	"	21	720
カサゴ	1	"	20	150
ニハの仲間	1	"	51	310
ヤカウの仲間	1	"	73	92

Figures in parenthesis indicates the data of whole body samples pooled.

n.i. : not identified.

* Width of shell

* Weight of soft tissue

の汚染状況の差異を理解するため、1995 年 10 月に駿河湾の西浦漁協より浅海性魚類を購入し、その 11 種 18 検体を分析に供した。これら浅海性魚類はそのほとんどが根付きの底生魚類である。食性は雑食性または肉食性のものとなっている。

生物試料のうち、個体サイズの大きいもの（ヘラツサメ・カミダイ・エゾハナカニ・タ）については、詳細解剖を行い、臓器・組織部位別の分析を行った。他の試料に関しては、体全体又は各組織・臓器ごとに複数個体をまとめてホモジナイズし、その一部を化学分析に供した。

2-2-2 化学分析

化学分析に使用した溶媒は、全て研究室内で蒸留、精製したもの、あるいは残留農薬分析用のものを使用した。酸や試薬、ろ材についても特に断らない限り、特級又は精密分析用、残留農薬分析用のものを使用した。

・ PCB と有機塩素系農薬の同時分析法

PCBs と有機塩素系農薬の同時分析は、Tanabe et al. (1994b)に従った。生物の組織・臓器試料（または全体をホモジナイズした試料）約 15g を秤取し、無水硫酸ナトリウムで脱水・均質化後、ジエチルエーテル/ヘキサン（3:1）混合溶液で、ソックスレー抽出した。抽出液は、KD (Kuderna-Danish) 濃縮器で 10 ml まで濃縮し、そのうち一部を脂肪含量の測定に用いた。抽出液は脱脂のため、フロリジルドライカラムに供した。ガラス製のコック付クロマトカラム（20 mm i.d. × 260 mm length）に、20g のフロリジルを充填し、抽出液 2 ml を添加した後、窒素ガスをカラムに通しヘキサンを除去した。これをアセトニトリル/ヘキサン洗浄水（4:1）混合溶液 150 ml で溶出し、その溶出液をヘキサンに転溶した後さらに KD 濃縮し、濃硫酸で処理した。PCBs と農薬の分画はフロリジルウェットカラムを用いて行った。予め 130°C で 12 時間乾燥・活性化させたフロリジル 12g をコック付クロマトカラム（12 mm i.d. × 330 mm length）に充填し、抽出液をカラムに添加した。分画試験で定めた量のヘキサンを流下し、PCBs, HCB, *p,p*-DDE, *trans*-nonachlor を溶出した。次に、20%ジクロロメタン含有ヘキサン 120 ml で、HCHs, *p,p*-DDD, *o,p*-DDD, *p,p*-DDT, *o,p*-DDT および CHLs を溶出した。溶出後、それぞれの画分を 5ml まで濃縮し、ガスクロマトグラフ（GC）

分析用の最終試料溶液とした。

有機塩素系農薬および総 PCB の同定および定量は電子捕獲型検出器 (ECD) 付ガスクロマトグラフ (Hewlett Packard Model 5890 Series II) を用いた。カラムは DB-1 (J&W Scientific) キャピラリカラム (30 m × 0.25 mm i.d.; 0.25 μm film thickness) を使用し、必要に応じて DB-1701 (J&W Scientific) キャピラリカラム (30 m × 0.25 mm i.d.; 0.25 μm film thickness) を併用した。試料導入部には、ムービングニードル型ソルベントカット試料導入装置 (島津製作所製) を用いた。キャリアガスの流量や GC-ECD の各部の温度とその設定などに関する詳細は Table 2-2 に示した。定量用の標準溶液は、PCBs の場合カネクロール KC-300, 400, 500, 600 の等量混合溶液 (1.5 ppm) を用いた。有機塩素系農薬の標準溶液は DDTs (*p*'*p*-DDT, *p*'*p*-DDD, *p*'*p*-DDE, *o*'*p*-DDD, *o*'*p*-DDT)、HCHs (α, β, γ-HCHs)、HCB、CHLs (*trans*-chlordane, *cis*-chlordane, *trans*-nonachlor, *cis*-nonachlor, oxychlordane) をそれぞれ約 10 ng/ml (ヘキサン溶液) に調整した混合溶液を使用した。

また、本分析法における有機塩素系農薬および PCBs の定量の再現性および回収率を求めた。すなわち、コーンオイルに有機塩素系農薬各 50 ng および PCBs 3 μg を添加し、フロリジルドライカラムによる脱脂操作以降の一連の操作を 3 回繰り返した。その結果、回収率は全ての有機塩素系農薬および PCBs とともに 90~100% の範囲内であった。この結果は既存の他の研究例 (Tanabe et al., 1994) と比較しても概ね良好であり、本分析法の適用に問題はないと判断した。また、再現性の結果から、本分析法によって得られた定量結果は有効数字 2 桁とした。有機塩素化合物は生物体内の脂肪含量に依存した蓄積を示すことから、生物種間の汚染レベルを比較する場合、それら濃度を試料中の脂肪重当りで表示することが求められる。本研究では特に断らない限り、これら有機塩素化合物の濃度を脂肪重当り (ng/g lipid wt) で表示した。

・ブチルスズ化合物の分析法

ブチルスズ化合物の分析法は、環境庁 (1990)、Harino & Fukushima (1992)、Iwata et al. (1994b) に準じたが、一部改良した。生物の臓器・組織試料 (または全体をホモジナイズした試料) 約 2g をステンレス製カップに秤取し、2N 塩酸 5 ml および 0.1% トロポロン含有アセトン 35 ml を加え、ホモジナイザーを用いて攪拌・抽出した。全量を遠心分離管に移し、遠心分離器 (3000 rpm、15) で固液分

Table 2-2. Operating condition of GC-ECD

Gas chromatograph	Hewlett-Packard 5890 Series II with Electron Capture Detector (GC-ECD)
Column 1	Fused silica capillary column (0.25 mm i.d. x 30 m length) consisted of DB-1 (100% dimethylpolysiloxane, 0.25 μ m bonded phase)
Column 2	Fused silica capillary column (0.25 mm i.d. x 30 m length) consisted of DB-1701 (14% cyanopropylphenyl – dimethylpolysiloxane, 0.25 μ m bonded phase)
Temperature	Column oven; 60°C (hold 1 min) – [20°C/min] -- 160°C (hold 10 min) – [2°C/min] -- 260°C (hold 20 min) Injection port; 250°C Detector; 270°C
Carrier gas	He (0.3 ml/min)
Injection system	Moving needle type injection system (splitless and solvent cut mode)
Makeup Gas	N ₂ ; 60 ml/min

離し、アセトン層を分取した。この操作を 2 回繰り返し、合わせたアセトン抽出液を、0.1%トロポロン含有ベンゼン 50ml とヘキサン洗浄水 500 ml を入れた分液ロートに移し、振とう・静置後、上層のベンゼン層を分取した。残余の水層にさらに 0.1%トロポロン含有ベンゼン 50ml を加え、同様の操作を繰り返し、先に分取した抽出液と合わせ、無水硫酸ナトリウム 35g を加えて脱水した。脱水した抽出液をロータリーエバポレーターで約 1 ml に濃縮し、ベンゼンで比色管に洗い込み、5 ml にメスアップした。この抽出液に臭化 *n*-プロピルマグネシウム (1 mol/l THF 溶液、関東化学) 10 ml を加え、ウォーターバス (40°C、1 時間) 中で軽く振とうしながら誘導体化した。反応終了後、1N 硫酸 20 ml を加え、未反応の臭化 *n*-プロピルマグネシウムを分解した。抽出液を 10%ベンゼン含有ヘキサンに転溶し、ロータリーエバポレーターで約 1 ml に濃縮した後、フロリジルウェットカラムによるクリーンアップを行った。予め 130°C で 12 時間乾燥・活性化させたフロリジル 8 g をコック付クロマトカラム (12 mm i.d. × 330 mm length) に充填し、抽出液をカラムに添加した。これをヘキサン 80 ml で溶出させ、得られた溶出液全量をロータリーエバポレーターで濃縮し、ヘキサンで正確に 5 ml にメスアップしたものを GC 分析用の最終試料溶液とした。

ブチルスズ化合物の同定および定量は炎光光度検出器 (FPD) 付ガスクロマトグラフ (Hewlett Packard Model 5890 Series II) を用いた。カラムは DB-1 (J&W Scientific) キャピラリーカラム (30 m × 0.25 mm i.d.; 0.25 μm film thickness) を使用した。試料導入部には、ムービングニードル型ソルベントカット試料導入装置 (島津製作所製) を用いた。キャリアガスの流量や GC-FPD の各部の温度とその設定などに関する詳細は Table 2-3 に示した。定量用の標準溶液は、塩化ブチルスズ (butyltin trichloride)、塩化ジブチルスズ (dibutyltin dichloride)、塩化トリブチルスズ (tributyltin chloride) がそれぞれイオン濃度で 0.1 μg/ml となるように調整した混合溶液を作成し、これを南氷洋産ミンククジラの肝臓 (ブチルスズ化合物が検出限界以下の組織試料) に 1 ml 添加して、試料の分析時に毎回誘導体化して作成した。

また、本分析法におけるブチルスズ化合物の再現性および回収率を求めた。すなわち、南氷洋産ミンククジラに各ブチルスズ化合物 0.1 μg を添加し、試料と同様に分析を行い、同量のブチルスズ化合物を直接誘導体化して作成した標準溶液の分析結果と比較した。その結果、MBT、DBT、TBT それぞれ 104±19.6%、117±14.3、108±5.2% (*n*=5) の回収率を得た。この結果は既存の他の研究例 (Harino

Table 2-3. Operating condition of GC-FPD

Gas chromatograph	Hewlett-Packard 5890 Series II with Flame Photometric Detector (GC-FPD)
Column	Fused silica capillary column (0.25 mm i.d. x 30 m length) consisted of DB-1 (100% dimethylpolysiloxane, 0.25 μ m bonded phase)
Temperature	Column oven; 80°C (hold 1 min) -- [15°C/min] -- 170°C (hold 1 min) -- [5°C/min] -- 210°C (hold 1 min) -- 15°C/min -- 260°C (hold 7 min) Injection port; 200°C Detector; 270°C
Carrier gas	He (0.3 ml/min)
Injection system	Moving needle type injection system (splitless and solvent cut mode)
Detector (FPD) &	Tin mode filter (610 nm)
Flame Gas	H ₂ ; 160 ml/min, Air; 120 ml/min, N ₂ ; 10 ml/min

& Fukushima, 1992; Iwata et al., 1994) と比較しても概ね良好であり、本分析法の適用に問題はないと判断した。また、再現性の結果から、本分析法によって得られた定量結果は有効数字 2 桁とした。本研究では特に断らない限り、ブチルスズ化合物の残留濃度を各陽イオン (MBT⁺, DBT⁺, TBT⁺) 湿重当り (ng/g wet wt) で示した。

2-3 結果と考察

2-3-1 有機塩素化合物による汚染の現状

化学分析の結果、供試した全ての駿河湾の深海生物および浅海性魚類より有機塩素化合物が検出された (Table 2-4)。駿河湾の深海生物では、PCBs が最も高い濃度 (380~2800 ng/g lipid wt) で残留しており、次いで DDTs > CHLs > HCHs > HCB の順であった。PCBs の卓越的な残留は浅海性魚類でも見られ、他の有機塩素化合物の濃度順位も、HCHs が HCB よりも若干低いことを除けば、ほぼ深海生物と同様な傾向を示した。これら駿河湾の深海生物や浅海性魚類から検出された有機塩素化合物の残留濃度は、他の日本沿岸の魚介類と比べ、同程度かやや低いレベルであった (桑原ら, 1989; Kannan et al., 1995a; 環境庁, 1995)。

有機塩素系農薬に比べ、PCBs の汚染が顕在化していることはその長期的な環境残留性、生物蓄積を示唆するとともに、コンデンサー等の閉鎖系用途に使用された PCB が今なお環境中へ流出していることが要因と思われる。また、駿河湾沿岸は工業地域なども多く、かつて製紙工場由来の PCB 汚染が顕在化した海域であることも、こうした汚染状況に反映していると思われる。PCBs の卓越的な残留は、日本近海の魚介類や海棲哺乳類に関する近年の調査でも報告されている (Tanabe et al., 1994b; 環境庁, 1995; Kannan et al., 1995; Kim et al., 1996a; Prudente et al., 1997)。一方、DDTs も PCBs 同様、かつて大量に使用された生物蓄積性の高い有機塩素化合物であるが、深海生物における残留濃度は PCBs よりもやや低値であった。我が国では DDT の使用禁止 (1971 年) 以降、その残留濃度は PCBs よりも明らかに減少しており (Lognathan et al., 1993)、そのことが深海生物の DDT 蓄積に反映しているものと思われる。また、駿河湾の生物の CHLs 残留濃度は DDTs よりも低い。CHLs はシロアリ駆除剤として、住居環境などを中心に使用されたため、内陸水系や閉鎖海域の魚介類では DDTs よりも高い濃度

Table 2-4. Concentrations of organochlorine compounds (ng/g lipid wt) in deep-sea and shallow water organisms from Suruga Bay

Sample No.	Species		Fat (%)	PCBs	DDTs	CHLs	HCHs	HCB
Deep-sea organisms								
Fi-1	カカミタイ	Dory	5.4	780	340	770	18	13
Fi-2	ユメカサゴ	Scorpion fish	12	1200	770	230	37	21
Fi-3	ヨイイタチウオ	Cusk eel	0.93	1900	51	190	33	50
Fi-4	ヘラツナサメ	Dogfish shark-liver	82	1000	910	200	10	16
		intestine content	2.6	690	350	250	80	23
		stomach content	4.2	560	160	170	30	4.1
Fi-5	アオメエリ	Green eye	12	720	130	99	32	11
Fi-6	ニギス	Argentine	14	450	130	69	21	9.9
Cr-1	トクヒラタエビ	Glyphocrangon shrimp	4.4	930	270	39	79	11
Cr-2	ヒカリチビエビ	Stout red shrimp	4.7	930	890	160	220	10
Cr-3	ホタンエビ	Botan shrimp	1.9	1500	330	100	32	28
Cr-4	アカサエビ	Japanese lobster	1.1	1600	430	1200	250	16
Cr-5	ツノカサチビエビ	Giant red shrimp	7.0	510	89	88	20	19
Cr-6	オキナエビ	Indian ocean lobsterette	1.9	1100	370	290	52	13
Cr-7	ヒクナカエビ	Jack-knife shrimp	5.1	1100	320	100	25	21
Cr-8	エゾイハラカニ	Lithodid crab-muscle	0.45	780	360	300	210	5.1
		other organ	5.5	1100	510	250	95	0.76
		hepatopancreas	29	1000	330	150	13	7.9
		gill	1.1	1100	340	120	200	8.1
Cr-9	オオクソコムシ	Isopoda	11	2800	910	350	93	6.1
Ce-1	コウイカの仲間	Cuttle fish	2.0	580	290	52	7.2	8.2
Ce-2	ツノモチタコ	Octopus-viscera	20	2100	1000	170	20	12
		muscle	0.46	670	270	68	48	8.8
		Japanese common squid	1.5	1900	1000	710	36	27
Ech-1	ウチタニチリンヒトデ	Sun star	3.4	1400	170	65	27	12
Ech-2	ゴカクヒトデ	Goniasterid sea star	2.0	1500	300	45	19	3.5
Ech-3	ナマケフクロウニ	Echinothuirid sea urchin	0.63	1900	330	160	8.2	9.1
Ech-4	ナマコの仲間	Sea cucumber	0.81	380	26	21	<10	1.7
Shallow-water fish								
Sw-Fi-1	コウタチタカハタイ	Morwong	12	540	110	63	6.5	4.2
Sw-Fi-2	カゴカキタイ	Halfmoon	14	550	560	57	7.8	3.7
Sw-Fi-3	イシタイ	Knifejaw	11	1700	1700	46	<2.0	4.7
Sw-Fi-4	ニハの仲間	Croaker	6.5	1900	330	200	<1.0	6.3
Sw-Fi-5	カサゴ	Scorpion fish	4.9	1700	230	140	7.7	7.3
Sw-Fi-6	クロタイ	Blackall	5.8	1100	80	100	7.3	15
Sw-Fi-7	カナガシラの仲間	Gurnard-1	3.5	1900	120	130	<1.0	4.4
Sw-Fi-8	カナガシラの仲間	Gurnard-2	4.1	2000	160	130	8.0	8.8
Sw-Fi-9	ヤカラの仲間	Cornetfish	1.9	2000	360	220	<1.0	10
Sw-Fi-10	ジョウタイ	Sweetlip	4.7	2600	280	320	3.3	24

で残留している (Lognathan et al., 1989; Kannan et al., 1995a)。一方、外洋性の生物には DDTs は CHLs よりも高濃度で蓄積していることが多い (Kim et al., 1996a; Prudente et al., 1997)。このことから、駿河湾沿岸は内陸や沿岸よりもむしろ外洋域の汚染を反映しているとも考えられる。実際、駿河湾では黒潮からの水塊流入が湾内の海水循環に大きな影響を及ぼしていることが指摘されている (Ohta, 1983)。HCHs や HCB に関しては、他の有機塩素化合物に比べ脂溶性が低く、食物連鎖を通した生物濃縮性も低い (Tanabe et al., 1984; Colombo et al., 1995)。駿河湾の深海生物でもこれらの濃度は PCBs や DDTs に比べ、一桁から二桁低く、これまで日本沿岸の魚介類で報告されている傾向と一致していた (桑原ら, 1989; Kannan et al., 1995a; 環境庁, 1995)。

駿河湾の深海生物に残留する PCBs と DDTs の濃度を世界の深海生物のデータと比較したところ、北大西洋沿岸やアメリカ太平洋沿岸、メキシコ湾沿岸に比べその濃度は低く、北極海やグリーンランド沖合などの外洋域とほぼ同程度であった (Table 2-5)。このことは、日本や北太平洋西部諸国沿岸における PCB や DDT の使用量が、先進工業国の多い北大西洋沿岸などに比べ、少ないことを反映しているものと思われる。しかしながら、深海生物汚染に関するデータの大半は 1970 年～1980 年代前半のものであり、1990 年以降のものはわずかにすぎない (Table 2-5)。さらに北太平洋西部海域においては、本研究以外に調査例がない。よって有機塩素化合物による深海汚染の全容を把握し、地球規模でのこれらの物質の分布や挙動を探るためには今後より多くの海域で調査を行う必要がある。この件に関しては第 3 章「有機塩素化合物およびブチルスズ化合物による東北沖ハダカイワシ (*Myctophidae*) の汚染」でさらに考察した。

2-3-2 ブチルスズ化合物による汚染の現状

化学分析の結果、供試した全ての駿河湾の深海生物および浅海性魚類よりブチルスズ化合物が検出された (Table 2-6)。これまで深海生物から有機スズ化合物を検出した例はなく、この研究が世界初と思われる。 Σ BTs (MBT + DBT + TBT) の最高濃度はギスの肝臓 (980 ng/g) から検出された。また、ソコダラの肝臓 (780 ng/g) やオオグソクムシの内蔵 (460 ng/g)、スルメイカの肝臓 (460 ng/g) など、その他多くの生物種から数百 ppb レベルの残留濃度が検出された。駿河湾の深海生物から検出されたブチルスズ化合物の残留濃度は、東京湾沿岸

Table 2-5. Comparison of PCBs and DDTs concentrations in deep-sea organisms from various part of the world

Species	Year	Location	Depth (m)	PCBs		DDTs		Reference
				ng/g wet	ng/g lipid wt	ng/g wet	ng/g lipid wt	
Chauliodontidae	1970-72	North & South Atlantic	450-900	26	3000	6.2	760	Harvey et al., 1974
Stenophoridae	1972	//	130-660	33	2200	8.3	480	//
Gonostomidae	//	//	510-660	79	15000	14	4300	//
Blue hake	1972	Atlantic (Cape Hatteras)	2500	—	—	5400	—	Meith-Acvin et al., 1973
(<i>Antimora rostrata</i>)	1972-74	//	//	—	—	6900	—	Barber & Warlen, 1979
Mesopelagic fish	1973	Gulf of Mexico	0-760	200	13000	19	2000	Baird et al., 1975
Black scabbard	—	Atlantic (Madeira Is.)	800-1200	—	5800	—	9200	Kramer et al., 1984
(<i>Aphanopus carbo</i>)								
Rattail	—	Hudson Canyon	3200	2700	—	—	—	Stegeman et al., 1986
(<i>Coryphaenoides armatus</i>)		Carson Canyon	1700-2300	360	—	—	—	//
Dover sole	1985	Farallon Is.	500	830	11000	760	11000	Melzian et al., 1987
(<i>Microstomus pacificus</i>)		off California	1000	980	12000	2300	22000	//
Sable fish	//	//	1000	7000	56000	8700	74000	//
(<i>Anoplopoma fimbria</i>)								
Amphipods	1983	Arctic Ocean	2075	—	22000	—	13000	Hargrave et al., 1992
(<i>Eythenes gryllus</i>)								
Glacial eelpout	//	//	//	—	2300	—	1500	//
(<i>Lycodes frigidus</i>)								
Cartilaginous fish (2 sp.)	1992	Davis Strait (Greenland)	800-2200	310	430	490	690	Berg et al., 1997
Bony fish (6 sp.)	//	//	200-2100	300	790	250	670	//
Cartilaginous fish (1 sp.)	1992	Norway (Nordfjord)	400	1800	2400	4600	6000	Berg et al., 1998
Bony fish (3 sp.)	//	//	400	3900	8700	8800	20000	//
Fish (6 sp.)	1993-94	Suruga Bay, Japan	200-740	160	910	60	360	This study
Crustaceans (9 sp.)	//	//	180-980	73	1200	26	430	//
Cephalopods (3 sp.)	//	//	135-540	79	1300	38	640	//
Echinoderms (4 sp.)	//	//	310-980	22	1300	3.5	210	//

—: not available

Table 2-6. Concentrations of butyltin compounds (ng/g wet wt) in deep-sea and shallow water organisms from Suruga Bay

Species	Tissue/Organ ^a	Fat (%)	moisture (%)	MBT	DBT	TBT	ΣBTs ^b	TBT/ΣBTs (%) ^c
Deep-sea organisms								
Fish								
Dory	M	n.a.	74	<15	7.5 (6.3-8.7)	55 (50-59)	63 (56-68)	87
	L	n.a.	37	21 (16-25)	51 (29-72)	74 (65-82)	150 (110-180)	49
	K	n.a.	73	<15	12 (11-12)	73 (62-84)	85 (73-96)	86
	G	n.a.	78	<15	11 (7.4-14)	65 (58-72)	76 (65-86)	86
	SC	n.a.	74	<15	17 (16-18)	66 (61-70)	83 (79-86)	80
	W ^d	5.4	65	<15	13 (10-16)	64 (57-71)	77 (67-87)	83
Dogfish shark	M	n.a.	77	<15	29 (26-32)	170 (160-170)	200 (190-210)	85
	L	82	7.6	<15	<4.0	34 (43-25)	34 (43-25)	100
	G	n.a.	77	<15	12 (11-13)	150 (110-180)	160 (120-190)	94
	SC	4.2	71	<15	11 (8.1-14)	95 (60-130)	110 (68-140)	86
	W ^d	n.a.	76	<15	6.2 (5.3-7.1)	140 (110-160)	150 (120-170)	93
	W	n.a.	72	<15	<4.0	17	17	100
Scorpionfish	M	n.a.	74	<15	6.0 (6.6-5.3)	23 (20-26)	29 (25-33)	79
	L	n.a.	43	<15	12 (11-12)	13 (12-13)	25 (23-25)	52
	W	12	72	<15	<4.0	17	17	100
Bonefish	M	n.a.	71	<15	10 (<4.0-25)	5.1 (2.3-8.9)	15 (2.3-34)	34
	L	n.a.	54	92 (<15-240)	240 (8.2-690)	27 (<2.0-49)	360 (8.2-980)	7.5
	E	n.a.	58	<15	11 (4.1-24)	5.4 (<2.0-13)	16 (4.1-37)	34
Grenadier	M	n.a.	79	<15	6.6 (5.5-7.7)	29 (26-31)	36 (32-39)	81
	L	n.a.	45	24 (19-29)	61 (55-67)	490 (300-680)	580 (370-780)	84
Cusk-eel	M	n.a.	81	<15	<4.0	7.0 (5.9-8.1)	7.0 (5.9-8.1)	100
	L	n.a.	41	<15	9.5 (9.0-9.9)	10 (8.3-12)	20 (17-22)	50
Greeneye	W	14	70	<15	6.0	28	34	82
Argentine	W	12	70	<15	6.7	19	26	73
Crustaceans								
Lithodid crab	M	0.45	78	<15	<4.0	54 (42-65)	57 (42-74)	95
	H	29	56	18 (9.4-26)	31 (22-43)	180 (130-260)	230 (170-310)	78
	G	1.1	81	<15	<4.0	34 (26-44)	37 (26-49)	92
Isopoda	M	n.a.	74	<15	13	60	73	82
	V	n.a.	66	<15	93	370	460	80
	W	11	68	<15	22	92	110	84
Stout red shrimp	M	n.a.	75	<15	6.6	34	41	83
	V	n.a.	49	18	38	77	130	59
	W	4.7	71	<15	11	49	60	82
Gaint red shrimp	M	n.a.	77	<15	7.2	20	27	74
	V	n.a.	46	<15	16	41	57	72
	W	7.0	71	<15	7.3	30	37	81
Japanese lobster	M	n.a.	76	20	<4.0	7.8	28	28
	V	n.a.	50	<15	14	49	63	78
	W	1.1	73	21	5.4	10	36	28
Glyphocrangon shrimp	M	n.a.	77	<15	5.5	11	17	65
	V	n.a.	56	45	42	55	140	39
	W	4.4	71	<15	6.3	16	22	73
Cephalopods								
Octopus	M	0.46	84	<15	<4.0	20	20	100
	V	20	66	63	91	6.8	160	4.3
	W	2.8	82	<15	11	18	29	62
Japanese common squid	L	n.a.	40	63 (55-71)	140 (120-150)	180 (120-240)	380 (300-460)	47
	W	2.0	72	<15	12	51	63	81
Lolignid squid	L	n.a.	73	83	160	180	420	43
	W	1.8	77	<15	5.2	16	21	76
Cuttlefish	L	n.a.	64	90	76	4.5	170	2.6
	W	2.0	76	<15	6.9	5.3	12	44
Echinoderms								
Echinothuriid sea urchin	W	0.63	81	100	18	11	130	8.5
Sun ster	W	3.4	68	<15	20	22	42	52
Goniasterid sea ster	W	2.0	67	<15	<4.0	5.5	5.5	100
Mollusks								
Hfrase's volute	W	n.a.	73	<15	8.2	13	21	62
Shallow water fish								
Knifefish	M	n.a.	75	<15	56	180	240	75
	L	n.a.	56	830	2900	610	4300	14
Morweng	M	n.a.	75	<15	7.0	27	34	79
	L	n.a.	n.a.	720	1800	450	3000	15
Halfmoon	M	n.a.	76	<15	34	170	200	85
	L	n.a.	63	130	560	1100	1800	61
Gurnard sp.1	M	n.a.	75	<15	5.5	22	28	79
	L	n.a.	n.a.	74	310	620	1000	62
Sweetlip	M	n.a.	77	<15	7.2	45	52	87
	L	n.a.	70	220	260	130	610	21
Gurnard sp.2	M	n.a.	75	<15	21	82	100	82
	L	n.a.	59	75	130	280	490	57
Pinecomfish	M	n.a.	77	<15	20	58	78	74
	L	n.a.	49	82	110	120	300	40
Blackall	M	n.a.	77	<15	4.1	9.9	14	71
	L	n.a.	n.a.	64	160	61	290	21
Scorpionfish	M	n.a.	78	<15	9.5	28	38	74
	L	n.a.	n.a.	55	130	85	270	31
Croaker	M	n.a.	77	<15	12	45	57	79
	L	n.a.	64	30	70	120	220	55
Cornetfish	M	n.a.	76	<15	31	76	110	69
	E	n.a.	87	24	20	91	140	65

Figures in parenthesis indicates the range of concentrations.

n.a.: not analyzed

^a Tissues/organs were shown as; M (muscle), L (liver), K (kidney), G (gill), SC (stomach content), W (whole body), E (egg), H (hepatopancreas), and V (viscera).^b ΣBTs = MBT+DBT+TBT^c Mean percentage of TBT to ΣBTs^d Whole body concentrations in dories and dogfish sharks were estimated from total butyltin burdens in each tissues and residues analyzed.

の浅海生物に匹敵するレベルであった(Suzuki et al., 1992; 環境庁, 1995; 高山ら, 1995; Guruge et al., 1997)。従って、有機スズ化合物の使用規制以後も、深海生態系にまでその汚染は拡大していることが明らかとなった。また、駿河湾の浅海性魚類からも、最高 4300 ng/g (イシダイ肝臓) に達する高い残留濃度のブチルスズ化合物が検出された (Table 2-6)。いくつかの浅海性魚類中の Σ BTs 残留濃度は、数 ppm のオーダーに達しており、これらは先にあげた東京湾沿岸の生物に比べても、高い残留レベルであった。以上のことから、駿河湾沿岸は日本沿岸の中でもブチルスズ化合物によってかなり汚染された海域であると推察される。

さらに、駿河湾の生物におけるブチルスズ化合物汚染のレベルを検討するため、比較的検体数の多い魚類のデータを用いて、これまで報告された世界各地の沿岸性魚類の残留濃度と比較した (Fig. 2-2)。その結果、駿河湾深海魚中の残留濃度は、これまで TBT が幅広く使用されその汚染が顕在化している日本や欧米などの先進諸国沿岸域に匹敵するレベルであった (Fig. 2-2)。また、駿河湾の浅海性魚類は、近年報告されているデータの中で最も高いレベルの範ちゅうにあった。これらのことから、駿河湾沿岸はブチルスズ化合物によってかなり汚染されており、その影響が深海にまで広がっていることが明らかとなった。さらに上述した有機塩素化合物による汚染状況と併せて考えると、駿河湾では有機塩素化合物よりもむしろブチルスズ化合物による汚染が顕在化していると思われる。

駿河湾深海生物中の TBT 残留濃度は、その影響に対し敏感な巻き貝などの生物で報告されている最低毒性発現濃度 (20 - 100 ng/g wet wt; Bryan & Gibbs, 1991; 堀口・清水, 1992; Horiguchi et al., 1995) に相当あるいはそれ以上のレベルであった。また、魚類に関する最近の毒性研究から、TBT や TPT がはわずか数 10 ppb の組織中投与レベルで免疫抑制や薬物代謝酵素系の阻害、肝細胞毒性などを引き起こすことが指摘されている (Fent, 1996; Grinwis et al., 1998)。従って、深海生態系においても有機スズ化合物汚染による潜在的な影響が危惧される。生体内の残留濃度と毒性影響との関連については、報告例が少なくまた対象生物も限られている。今後深海生物を含む様々な種で有機スズ化合物の影響評価を行う必要がある。また、外洋の深海域まで含んだブチルスズ化合物の広域分布に関しては全く情報がない。この課題に関しては、第 3 章「有機塩素化合物およびブチルスズ化合物による東北沖ハダカイワシ (Myctophidae) の汚染」でさら

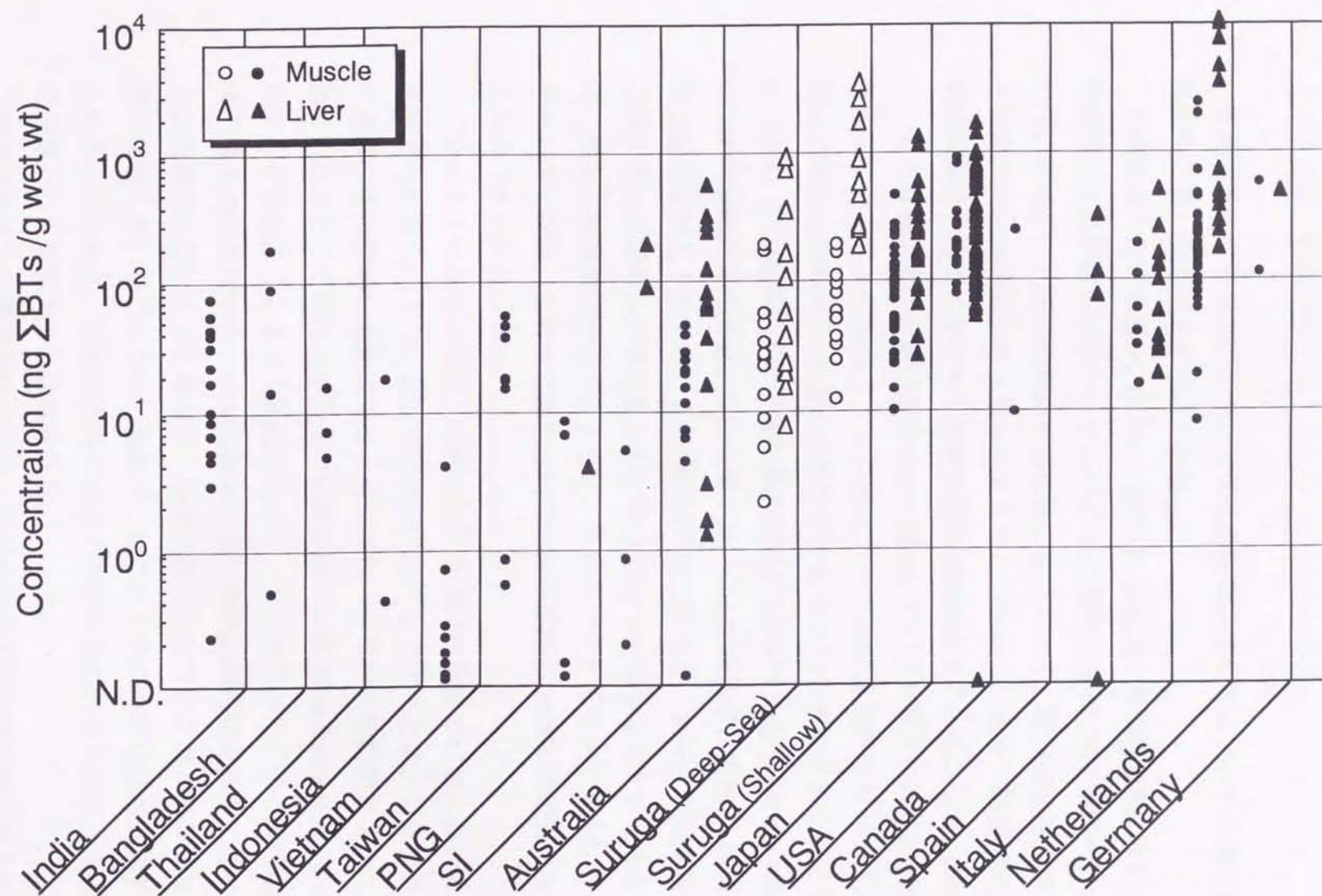


Fig. 2-2. Total butyltin (Σ BTs = MBT + DBT + TBT) concentrations in the tissues of deep-sea and shallow-waters fishes from Suruga Bay, Japan, and shallow-waters fish from various countries (data on Asian and Oceanian countries were cited from Kannan et al. 1995b and Hung et al. 1998; Japan was from Suzuki et al. 1992 and Takayama et al. 1995; United States was from Short & Thrower 1986, Krone et al., 1996 and Kannan et al. 1997a; Canada was from Maguire 1991; Spain was from Morcillo et al. 1997; Italy was from Kannan et al. 1996; The Netherlands was from Ståb et al. 1996; Germany was from Shawky & Enoms 1998). PNG and SI indicate Papua New Guinea and Solomon Islands, respectively.

に考察した。

2-3-3 鉛直分布

有機塩素化合物およびブチルスズ化合物の鉛直分布について魚類（深海魚と浅海性魚類）のデータを用いて考察した。

有機塩素化合物の場合、HCHs を除けば、深海魚と浅海性魚類の間に有意な残留濃度の差は認められなかった。これら化合物の使用が 1970 年代～80 年代中頃の間禁止され、その環境負荷が低減していたため、駿河湾沿岸においてこれら物質の均一な鉛直分布が見られたものと思われる。また、駿河湾沿岸はその急峻な斜面と海流の強さから物質の鉛直移動が活発であることも (Ohta, 1983)、こうした有機塩素化合物の鉛直分布に関与していると考えられる。一方、HCHs に関しては、浅海性魚類よりも深海魚でその残留濃度が高かった ($p < 0.01$, Mann-Whitney *U*-Test)。外洋海水柱における OCs の分布に関する調査 (Tanabe et al., 1983) や北極海外洋の深海生態系に関する研究 (Hargrave et al., 1992) から、HCHs の残留濃度は深層よりも表層で高いことが報告されており、駿河湾における上記の結果と矛盾する。この要因は不明であるが、おそらく沿岸域に位置する駿河湾と上記の外洋域で見られた OCs の分布が異なることによると考えられる。また、第 3 章で後述するように、外洋のハダカイワシで見られた HCHs の残留パターンは、これまで報告されている外洋域の HCHs の鉛直分布と一致するものであった。

ブチルスズ化合物の場合、深海魚よりも浅海性魚類で有意に高い残留レベルが認められた ($p < 0.01$; Man-Whitney *U*-test)。このことは、この物質が、船舶や漁網の防汚塗料に最近まで広く使用され、一部の大型船舶でも今なお使用されていることやその汚染源からの拡散が遅いこと (Takahashi et al., 1999a) に起因すると思われる。よって現在のところ、ブチルスズ化合物の汚染は表層域にその最大の負荷があり、この物質の深海への輸送割合はそれらに比べ小さいことが推察される。しかしながら、深海生物にもすでにかんりのブチルスズ化合物が蓄積していることから、最終的にはこれら物質も深海域に到達すると考えられる。すなわち、現在浅海域に存在する相当量の汚染負荷が、今後も深海の汚染源として機能すると推察される。

海洋における有機塩素化合物およびブチルスズ化合物の鉛直分布に関する情

報は、未だ限られており、沿岸と外洋域における相違も明らかではない。とくにブチルスズ化合物に関する考察は本研究が初めてである。第3章では、外洋域のハダカイワシを分析することによって、駿河湾の生物と比較し、これらの鉛直分布の態様についてさらに考察した。

2-3-4 蓄積特性

魚介類のように鰓をもつ水棲生物の場合、有機塩素化合物のような脂溶性物質の生物蓄積は、体内の脂肪含量に依存した蓄積傾向を示す。従って、その脂肪重当りの濃度は、主に水質汚染を反映し、食性や年齢、性差、食物連鎖上の栄養段階の違いなどによる濃度差はあまり顕著にあらわれないことが知られている (Clayton et al., 1977; Tanabe et al., 1984)。駿河湾の深海生物から検出された有機塩素化合物の湿重当りの体内濃度とその脂肪含量との間の関係を検討したところ、明らかな相関が認められた (Fig. 2-3)。また、魚類、甲殻類、頭足類、棘皮動物から検出された有機塩素化合物の残留濃度を比較したところ、棘皮動物で一部の有機塩素化合物の残留濃度が低値を示したことを除けば、明瞭な差違は認められなかった (Fig. 2-4)。したがって、深海生物における有機塩素化合物の蓄積特性も、基本的には上記のような魚介類一般に見られる傾向と一致するように思われる。

しかしながら、棘皮動物で一部の有機塩素化合物の濃度が低かったことは、これらが他の生物種に比べ、生態学的に低次であることが一因と思われる。また、生物種間における有機塩素化合物の残留濃度の差に注目すると、最大で一桁以上の違いが認められ、中でもオオグソクムシ、アカザエビ、エゾイバラガニ、ボタンエビなどの腐肉食性およびデトリタス食性の甲殻類、ヨロイイタチウオ、ユメカサゴ、ヘラツノザメなどの肉食大型魚類、ツノモチダコ、スルメイカなど肉食大型頭足類で高蓄積が認められた (Table 2-4)。このことは、これら深海生物の食性や食物連鎖が有機塩素化合物の蓄積に多少なりとも影響することを示唆している。Harding et al. (1997)によるプランクトン、魚類、海棲哺乳類の PCBs 蓄積に関する研究からも、大型魚類は小型の魚類に比べ、明らかに PCBs を高蓄積することが知られている。また、PCBs や DDTs などの粒子吸着性の大きな物質は、底性の甲殻類などに高蓄積することが報告されており (Hargrave et al., 1992)、上記のような駿河湾の深海生物で見られた傾向に一致

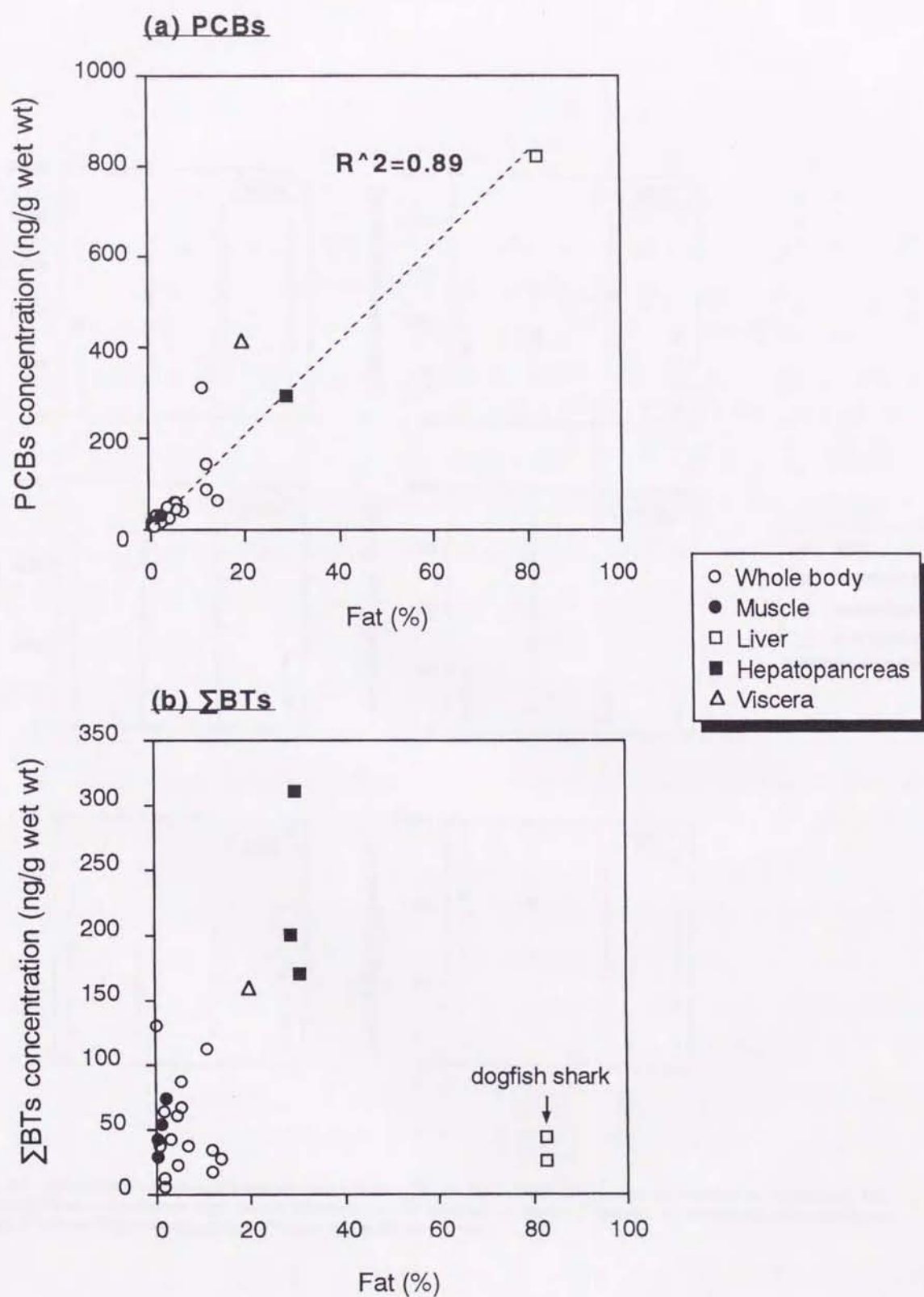


Fig. 2-3. Relationship between concentrations of PCBs (a) and Σ BTs (b) and fat percent in the tissues of deep-sea organisms.

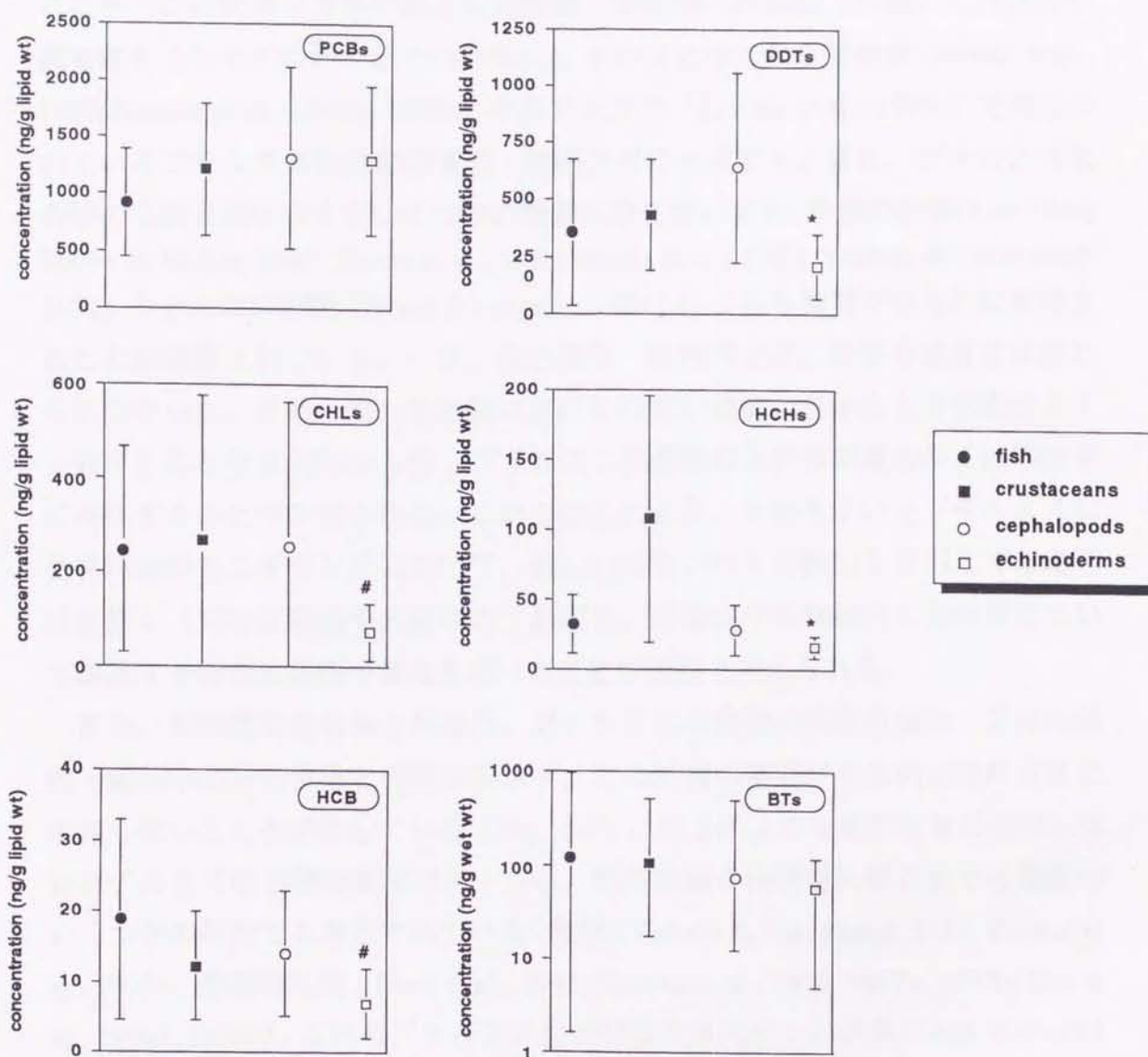


Fig. 2-4. Comparison of organochlorine and total butyltin (Σ BTs = MBT+DBT+TBT) concentrations between crustaceans, fish, cephalopods and echinoderms. Significantly different levels are indicated by asterisk (* between crustaceans and echinoderms) and sharp (# between fish and echinoderms, $P < 0.05$, Mann-Whitney U -test).

する。

ブチルスズ化合物については、まず臓器・組織別にその蓄積傾向を検討したところ、この物質が魚類や頭足類の肝臓、甲殻類の肝臓（内蔵）に特異的に高蓄積することがわかった（Table 2-6）。このことはこれまで魚類（Suzuki et al., 1992; Kannan et al., 1995b, 1995c）やカブトガニ（Kannan et al., 1995a）で報告されているブチルスズ化合物の臓器・組織分布に一致する。また、ブチルスズ化合物の生物濃縮に関するいくつかの暴露実験においても、魚類の肝臓（Lee, 1986; Davies & McKie, 1987; Tsuda et al., 1988; Martin et al., 1989; Yamada & Takayanagi, 1992）やカニの肝臓（Evans & Laughlin, 1984）にこれら物質が優先的に蓄積することが確認されている。一方、他の臓器・組織間では、顕著な濃度差は認められなかった。また、同一生物種における筋肉中濃度と全体当たり濃度はよく一致することから（Table 2-6）、ブチルスズ化合物の体内負荷量の多くは筋肉中に存在することが示唆された。これらのことより、生物を用いたブチルスズ化合物汚染のモニタリングにおいて、幅広い汚染レベルの検出を目的とする場合は肝臓中（又は肝臓や内蔵中の）濃度を、生体内や生物相内の負荷量について議論する場合は筋肉中濃度を用いることが適当と考えられる。

また、有機塩素化合物と異なり、ブチルスズ化合物の残留濃度は、生体内組織・臓器中の脂肪含量と相関を示さず、この物質の蓄積が生体内の脂肪含量に依存しないことを示唆している（Fig. 2-4）。以上のような脂肪含量に依存しないブチルスズ化合物の蓄積パターンは、他の魚類や海棲哺乳類における最近のいくつかの研究でも報告されている（魚類；Yamada & Takayanagi, 1992; Kannan et al., 1995c、海棲哺乳類；Iwata et al., 1995; Kannan et al., 1996, 1997a, 1997b; Kim et al., 1996a, 1996c）。これらブチルスズ化合物は生体内タンパク質の-SH 基や=NH 基に強い親和性を示すことが知られており（Smith et al., 1979; Davies & Smith 1980）、そうした生化学的な結合がこの物質の体内蓄積を決めていると考えられる。類似の機構はメチル水銀の蓄積などでも指摘されている（香川, 1993）。

また、他の多くの魚類と異なり、ヘラツノザメにおいては肝臓への特異的なブチルスズ化合物の蓄積が見られなかった。ヘラツノザメの肝臓は脂肪含量（82 %）が極めて高いことから、この物質が脂肪よりもむしろタンパク質に結合して存在していることを改めて示唆している。また、Blue shark のブチルスズ化合物体内分布に関する研究によって、これら化合物がサメの肝臓よりも腎臓に蓄積することが報告されている（Kannan et al., 1996）。サメにおける上記のよ

うな特異的体内分布の要因として軟骨魚類の腎臓の生理学的特性が指摘されているが (Kannan et al., 1996)、その詳細は未だ明らかではない。

有機塩素化合物同様、ブチルスズ化合物に関しても、魚類、甲殻類、頭足類、棘皮動物の間に、顕著な残留濃度の差は認められなかった (Fig. 2-4)。一方、生物種間におけるブチルスズ化合物の濃度は大きくばらついており、なかでもオオグソクムシやエゾイバラガニの肝臓、ヘラツノザメやソコダラ、ニギスの臓器・組織、スルメイカやヤリイカの肝臓などで高濃度の蓄積が認められた。今回測定した生物の中でこれらの種は比較的高次の生物であり、食物連鎖の栄養段階の違いや食性などがこうした濃度差の要因と考えられた。東京湾の魚類及び甲殻類中の有機スズ化合物濃度を調査した高山ら (1995) は、肉食性の強い魚種に高いレベルの TBT 及び TPT 残留が認められたことを報告している。一方、第4章「大槌湾沿岸生態系におけるブチルスズ化合物の汚染」で後述するように、ブチルスズ化合物の蓄積は食物連鎖による濃縮よりもむしろ生物の TBT 分解代謝能の違いを反映する結果が得られている (Takahashi et al., 1999a)。次節 2-3-5 「残留組成」で後述するように、深海の特殊な環境条件や深海生物の生理生態学的特性、特にその TBT 代謝能力の弱さが食物連鎖を通したブチルスズ化合物の蓄積を促す要因となっていることも考えられる。

次に、ブチルスズ化合物については餌生物から捕食者への食物連鎖を通した濃縮 (Biomagnification) が、どの程度のものであるか検討した。すなわち、胃内容物と全体内当りの残留濃度を求めることができた試料 (ヘラツノザメとカガミダイ) について、胃内容物中の残留濃度を餌生物中の残留濃度と仮定し、餌中濃度に対する全体当たりの濃度の比、すなわち Biomagnification factors (BMFs) を見積もった (Table 2-7)。その結果、ヘラツノザメやカガミダイの BMF 値は 0.9~2.0 以下であり、これまで魚介類の濃縮実験で報告されている値に比べ若干高いか、ほぼ同程度であった。また、海棲哺乳類などの値と比較してもその範囲内であった。ブチルスズ化合物の Biomagnification に関する研究例は限られているが、PCBs や DDTs などの有機塩素化合物に比べ全体にその BMF は低く (Kannan et al., 1997b)、食物連鎖を通して餌生物から捕食者へ著しく濃縮される可能性は低いことを示唆している。その原因として、これら物質が生体内で容易に分解されること (Kimmel et al., 1977; Lee, 1986) や生物への吸収・同化率が PCB などに比べ低いこと (Yamada et al., 1994) などが考えられる。ブチルスズ化合物のこうした蓄積傾向は、後述する第4章「大槌湾沿岸生態系における

Table 2-7. Biomagnification factors (BMFs) for butyltin compounds in deep-sea fish and other aquatic animals

Species	BMF		Reference
	TBT ^a	ΣBTs ^b	
Fish			
Dogfish shark (<i>Denia calcea</i>)	1.2-1.8	1.2-1.8	This study
Dory (<i>Zenopsis nebulosa</i>)	0.9-1.0	0.9-1.0	This study
Goldfish (<i>Carassius auratus</i>)	0.10	-	Tsuda et al., 1991
Red sea bream (<i>Pagrus major</i>)	0.26-0.38	-	Yamada et al., 1994
Crustaceans			
Mud crab (<i>Rhithropanopeus harrisi</i>)	0.2	-	Evans & Laughlin, 1984
Mollusks			
Blue mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	< 2	-	Laughlin et al., 1986
Dog-whelk (<i>Nucella lapillus</i>)	0.29	-	Bryan et al., 1989
Gmelin (<i>Nucella lima</i>)	0.49	-	Stickle et al., 1990
Marine mammals			
Finless porpoise (<i>Neophocaena phocaenoides</i>)	1.8	2.7	Iwata et al., 1995a
Bottlenose dolphin (<i>Tursiops truncatus</i>)	-	<6.8 (mean 0.9)	Kannan et al., 1997a
Ganges river dolphin (<i>Platanista gangetica</i>)	-	0.2-7.5	Kannan et al., 1997b
Risso's dolphin (<i>Grampus griseus</i>)	-	6.0	Kim et al., 1996a
Steller sea lion (<i>Eumetopias jubatus</i>)	-	0.6	Kim et al., 1996b
Sea birds			
Common cormorant (<i>Phalacrocorax carbo</i>)	0.14-0.28	1.1-4.1	Guruge et al., 1997

- Not available

^a Including TBTO and TBTCI^b Σ BTs = TBT + DBT + MBT

ブチルスズ化合物の汚染」における研究でも確認された。

2-3-5 残留組成

DDTs、CHLs、HCHs の組成 (p,p' -DDE, p,p' -DDD, o,p' -DDT, p,p' -DDT) に着目すると、多くの深海生物で、 p,p' -DDE、*trans*-nonachlor、 β -HCH など生体内で安定な代謝物や異性体が卓越的に残留していた (Fig. 2-5)。この結果は、有機塩素系殺虫剤の使用が規制されて 20 年以上経過しているため、環境への新しい負荷が低減したことによると考えられる。また、魚類、甲殻類、頭足類、棘皮動物の間で有機塩素化合物の残留組成が顕著に異なることはなかった。先にも述べたように、鰓を持った生物における有機塩素化合物の蓄積は、基本的に生体内の脂肪含量と鰓-海水間の平衡分配によって決まるため、これらの残留組成は均一化するものと思われる。一方、個々の深海生物の組成比にはかなりのばらつきが見られ、これらはおそらく、生物種間の食性や生息環境の違いなどに起因するものと思われる。また、魚類などの生物は p,p' -DDT を p,p' -DDE に代謝すること (Addison & Zink, 1975; Uchida et al., 1988) や *cis*-chlordane、*trans*-chlordane を oxychlordane に代謝すること (Khan et al., 1981; Kawano et al., 1988) が知られており、そうした代謝能の違いなどもこれら組成比の違いに関与しているかもしれない。

生体内に残留する p,p' -DDE/DDTs 比は新たな DDT 負荷を判定する際の指針となる。深海生物における p,p' -DDE/DDTs 比 (平均値) は、魚類で 0.73、甲殻類で 0.60、頭足類で 0.80、棘皮動物で 0.89 であった。この値は、1976 年から 1987 年の間に大阪の市場で集められた日本の沿岸性魚介類と比べると大きく (桑原ら, 1989)、1992 年に博多湾などで捕獲されたカブトガニ (Kannan et al., 1995a) とほぼ同程度であった。このことからわかるように 1970 年代や 1980 年代に比べ、近年環境への新たな DDT の負荷が低減していることを示している。CHLs および HCHs の組成に関しても、最近の魚介類で報告されている組成比とほぼ同程度であった (Kannan et al., 1995a; 環境庁, 1995)。

ブチルスズ化合物の組成に着目すると、頭足類を除く、ほとんどの深海生物で分解代謝物である DBT や MBT よりも親化合物である TBT の卓越的残留が認められた (Table 2-6)。従って、深海環境への新しい TBT の流入が示唆されるとともに、深海生物の TBT 分解能力は全体に弱いことが推察された。一方、頭

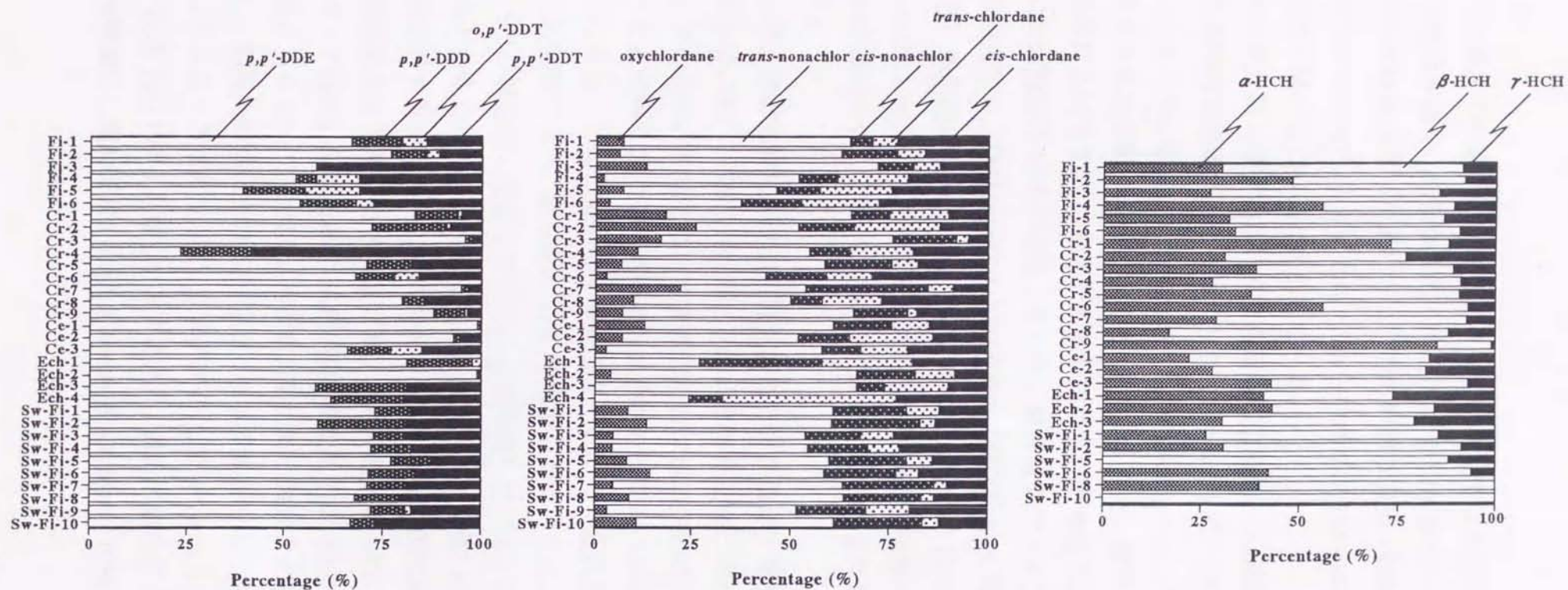


Fig. 2-5. Compositions of DDT compounds, CHL compounds and HCH isomers in deep-sea organisms and shallow-water fish from Suruga Bay. Sample numbers are identical with those shown in Table 2-4.

足類やニギスの肝臓、ナマハゲフクロウニなどでは分解代謝物である DBT や MBT の割合が高く、活発な TBT 分解酵素の存在が窺われた。また、肝臓や肝脾臓（又はそれらを含む内蔵）では、筋肉や他の臓器・組織に比べ、一般に分解代謝物の割合が高い。このことは、これらの臓器が生体内において TBT の代謝・分解の場となっていることを示している。

沿岸性魚介類に関するこれまでの研究によると、人間活動の活発な海域では TBT の卓越的な残留が認められており (Maguire et al., 1987; Suzuki et al., 1992; Tolosa et al., 1992; Stewart & Thompson, 1994; Kannan et al., 1997a)、駿河湾の深海生物で見られた上記のような傾向と一致する。一方、駿河湾の浅海性魚類では、その筋肉において TBT の卓越的な残留が認められたものの、いくつかの魚種の肝臓中に高い割合の DBT が残留していた。東京湾やアメリカ沿岸の浅海性魚類に関する調査でも、魚類肝臓中の $TBT/\Sigma BTs$ （総ブチルスズ濃度に対する TBT 濃度の比）が魚種によってかなり異なることが報告されている（高山ら, 1995; Krone et al., 1996）。これらブチルスズ化合物の組成の違いは、おそらく TBT 代謝能力の種間差や、環境中における TBT の残留性の差異に起因するものと考えられる。

そこで、深海生物における有機スズ化合物の残留・蓄積特性をより詳しく検討するため、TBT の残留割合 ($TBT/\Sigma BTs$) を深海生物と浅海生物で比較した (Fig. 2-6)。その結果、深海生物の TBT 残留割合は浅海生物に比べほぼ同程度か若干高かった。魚類におけるブチルスズ化合物の残留レベルは深海よりも浅海域で明らかに高かったことを併せて考えると、ここで得られた結果は、深海生物が浅海性の生物に比べ、相対的に TBT を蓄積しやすいこと、あるいは深海生態系では TBT が優先的に残留しやすいことを示唆している。また、TBT が他のブチルスズ化合物よりも、魚介類に対する毒性が非常に強いことを考えると、深海生態系に対する有機スズ化合物汚染のリスクは相対的に高いことを意味している。深海環境は浅海に比べ低温であり、光の透過率も低い。実際、本研究のサンプリング深度にほぼ匹敵する駿河湾中深海層 (200-1200 m) の水温 (3~12°C) は表層よりも 10~18°C 低く、溶存酸素量の極小域がこの層位に存在する (Ohta, 1983)。駿河湾深海における上記のような環境条件は、水中微生物による TBT の分解を抑制するだけでなく、魚体内での代謝 (Stewart & de More, 1990; Dowson et al., 1993; Fent 1996) も滞らせるであろう。最近の研究によると堆積物中の TBT は、分解速度は極めて遅いため (Stewart & de More, 1990; Stewart & Thompson,

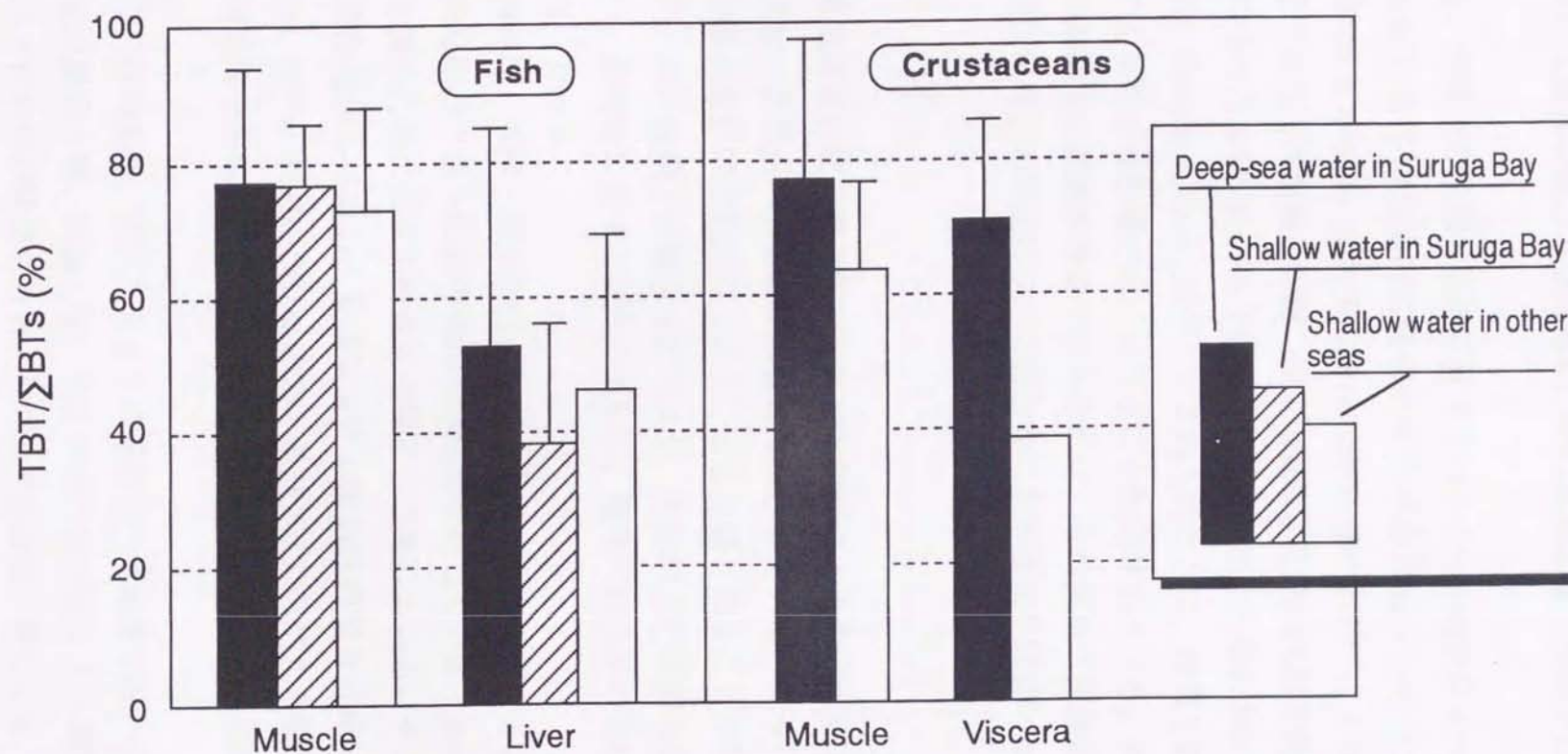


Fig. 2-6. Percentages of TBT to Σ BTs in the tissues of deep-sea organisms and shallow water organisms. The values for shallow water in other seas indicated by open bars were obtained from the data of Japanese coastal animals reported by Suzuki et al. (1992), Takayama et al. (1995) and Kannan et al. (1995a).

1994; Fent 1996)、底棲生物に対する長期の暴露源となることが指摘されている (Traas et al., 1996)。深海の底棲生物に対しても同様なことが想定されるため、今後も汚染調査を続けるとともに、その生態影響を評価することが必要であろう。

一方、深海魚の生理・生態に関するいくつかの研究によって、それら深海環境に適応した生物の体内に特殊な酵素系が存在することが指摘されている (Childress & Somero 1979; Somero & Siebenaller, 1979)。また最近の研究では、深海魚でも浅海性魚類と同様、汚染物質による薬物代謝酵素 (チトクローム P-450 やグルタチン S-トランスフェラーゼ) の誘導が起こることも報告されている (Stegeman et al., 1986; Escartin & Porte, 1999)。これらのことは、深海生物に対しても、有害物質による様々な影響がおりうることを意味している。深海生物に対するこれら有害物質の影響を評価するためには、その薬物代謝酵素系の特徴や汚染物質の残留濃度との関連について明らかにする研究が望まれる。

2-4 小括

有機塩素化合物や重金属などの有害物質による海洋汚染は地球的規模で広がりを見せ、生態系への蓄積や影響が懸念されている。こうしたなかで深海底は有害物質の最終的な到達点であり、たまり場となることが早くから指摘されてきたが、試料採集上の難点などにより、本格的な汚染調査はほとんど行われていない。深海底に関する研究の遅れは、地球汚染全体の理解にとって大きな隘路となっている。

駿河湾は、湾岸一帯が比較的人間活動の活発な海域であること、また、陸岸から急な傾斜で落ち込む特徴的な深海底を有していることなどから、有害物質による深海汚染の現状を調査する場として適している。そこで本研究では、駿河湾深海底から採取した多様な生物と浅海性魚類を対象に、有機塩素化合物 (PCBs, DDTs, HCHs, CHLs, HCB) 及びブチルスズ化合物 (TBT, DBT, MBT) の残留濃度を測定し、これらの物質による汚染の現状と蓄積特性について究明した。

化学分析の結果、供試した全ての深海生物 (魚類 8 種、甲殻類 9 種、頭足類 4 種、棘皮動物 4 種、貝類 1 種、合計 26 種 159 検体) から有機塩素化合物及びブチルスズ化合物が検出された。有機塩素化合物に関しては、PCBs が最も高い残

留濃度を示し、次いで DDTs>CHLs>HCHs>HCB の順であった。有機塩素系殺虫剤に比べ、PCBs の汚染が顕在化していることは、その長期的な環境残留性を示唆するとともに、コンデンサー等の閉鎖系用途に使用された PCB が、今なお環境へ流出していることを示している。深海生物から有機塩素化合物を検出した例はこれまでわずか 10 例で、その大半が 1970~80 年代前半の成果であるため、データの信憑性に欠けるものもあるが、駿河湾深海生物の PCBs や DDTs 汚染レベルをそれらと比較すると、北極海などの外洋域とほぼ同程度であり、メキシコ湾などの近海域に比べると低値であった。

一方、ブチルスズ化合物の残留濃度は、深海魚や頭足類の肝臓、甲殻類の肝臓などで、数百 ppb (湿重当たり) のレベルに達していた。これまで深海生物から有機スズ化合物を検出した報告はなく、この研究が初めての例と思われる。従って、深海生物について海域間の汚染比較を試みることはできないが、世界の浅海性魚類と比較すると、これら深海生物における汚染は東京湾や他の先進諸国沿岸域に匹敵するレベルであった。また、浅海性魚類からも数 ppm オーダーの高い残留濃度が検出された。以上の結果から、駿河湾では有機スズ化合物による汚染が顕在化しており、その影響は深海にまで広がっていることが明らかとなった。深海生物から検出された TBT の残留濃度は、敏感な生物に対する慢性毒性の閾値とほぼ一致することから、その毒性影響が懸念される。

深海魚と浅海性魚類の残留濃度を比べると、有機塩素化合物に関してはほぼ同程度、ブチルスズ化合物に関しては浅海性魚類で高値が見られた。魚類でみられた鉛直分布の特徴は、海洋環境におけるこれら化学物質の物理化学的な挙動の差異または表層海域への流入量の違いによると考えられた。TBT などの有機スズ化合物が船底塗料として最近まで広く使用されていたことを考慮すると、これら鉛直分布の違いは、後者の要因を反映している可能性が高い。有機スズ化合物の場合、浅海域に相当量の汚染負荷があり、その影響は今後深海に及ぶものと思われる。

有機塩素化合物の場合、生体内の脂肪含量に依存した蓄積が見られたのに対し、ブチルスズ化合物ではそうした傾向が認められなかった。またブチルスズ化合物の場合、肝臓や肝臓への特異的蓄積が見られ、これら物質がメチル水銀のように生体内のタンパク質に結合した形で分布することが窺われた。また、有機塩素化合物およびブチルスズ化合物ともに肉食性の大型魚や腐肉食性の甲殻類で比較的高い濃度が認められ、食物連鎖による濃縮や食性などがその残留

濃度を決定する一要因になっていると推察された。但し、ブチルスズ化合物の場合、体内の脂肪と海水間の平衡分配以外に、生物の生理・生態学的要因もその蓄積特性に関与していることが推察された。とくにヘラツノザメなどの軟骨魚類はその特異な生理機能が関与し、硬骨魚類とは異なるブチルスズ化合物の体内分布を示した。また、深海の特殊な環境条件や深海生物の TBT に対する代謝能力の弱さが、食物連鎖を通じた濃縮を促していることも示唆された。一方、一部魚類でブチルスズ化合物の Biomagnification factors (BMFs) を求めたところ、その値は 0.9~2.0 以下であり、これまで魚介類や海棲哺乳類で報告されている値の範囲であった。これらの値は有機塩素化合物に比べるとかなり低く、食物連鎖を通してブチルスズ化合物が濃縮される可能性は低いものと推察された。

有機塩素化合物の残留組成について検討したところ、*p,p'*-DDE, *trans*-nonachlor, β -HCH など安定な異性体や代謝物が高い割合を示した。このことは、有機塩素系殺虫剤の使用が規制されて 20 年以降経過しているため、環境への新しい汚染負荷が減少したことを示している。一方、ブチルスズ化合物の組成に着目すると、ほとんどの深海生物で、親化合物であるトリブチルスズ (TBT) の卓越的残留が認められ、深海環境への新しい TBT の流入が示唆されるとともに、深海生物の TBT 分解能力は、かなり弱いことが窺われた。また、特異な深海の環境条件や深海生物の TBT 分解能力が、深海生態系で見られる特徴的な TBT 残留に関与しているものと推察された。

第3章 有害物質による東北沖ハダカイワシ (Myctophidae) の汚染

3-1 はじめに

有害物質による深海生物の汚染を解明するため、前章では、まず比較的人為起源の有害物質の影響を受けやすいと考えられる沿岸域すなわち駿河湾を例に、深海生物の汚染に関する研究を述べた。この研究では、有機塩素化合物やブチルスズ化合物などの為起源物質が多様な深海生物に蓄積していることが明らかとなった。しかしながら、外洋深海域における有害物質の分布、とくに有機スズ化合物の汚染情報は皆無であり、そのグローバルな広がりやゆくえは不明のままである。また、有機塩素化合物に関しても外洋深海域における最近の調査例は少なく (Hargrave et al., 1992; Berg et al., 1997)、汚染の三次元的な分布やゆくえなどに関して未解決の課題が多数残されている。地球規模で広がりを見せるこれら有害物質による深海汚染の実態とそのゆくえを解明するためには、外洋の深海域を含めた調査が必要がある。

そこで本章では、東北沖の外洋域より採取した中深海性ハダカイワシ (Myctophidae) を対象に、有機塩素化合物 (PCBs, DDTs, CHLs, HCHs, HCB) 及びブチルスズ化合物 (TBT, DBT, MBT) の残留濃度を測定し、その汚染の現状を把握することを目的とした。また、これら外洋性のハダカイワシにおける汚染の実態を日本の沿岸性魚介類や駿河湾深海生物と比較することによって、日本沿岸から外洋へのこれら物質の分布を考察した。ハダカイワシ (Myctophidae) は世界の外洋または沿岸域に広く分布する魚種であり、日周的鉛直移動を営むことが知られ、種によってその昼-夜間の生息深度が異なる (Watanabe et al., 1999)。したがって、有害物質による海洋汚染をモニタリングするための指標生物としても有効活用できるものと思われる。本研究では、異なった鉛直移動パターンを示すハダカイワシを複数種採取し、それらにおける有害物質の蓄積特性を検討するとともに、魚種間の残留濃度の違いと有害物質の鉛直分布との関係についても考察した。また、ハダカイワシに残留する有機塩素化合物やブチルスズ化合物の組成に着目し、これら物質の環境負荷について検討するとともに、過去のハダカイワシにおける分析結果と比較することでその経年変化についても議論した。

なお、本章の結果や考察は、国際学術誌 (Environmental Science & Technology) に投稿中の論文に基づいている (巻末の「参考業績」を参照)。

3-2 試料と方法

3-2-1 試料の詳細

ハダカイワシ (Myctophidae) 6 種は、1994 年に北太平洋西部海域 4 地点の外洋中深海層 (50 - 600 m) より採取した (Fig. 3-1)。これらの地点は沿岸から 100 km 以上離れた外洋にあり、特定の汚染源に由来する有害物質の影響は受けにくいと考えられる。また、これら海域は親潮と黒潮の水塊がぶつかる親潮-黒潮フロントの周辺に位置する。

ハダカイワシの種と生態情報、採取日時、曳網深度などを Table 3-1 に示す。これらのハダカイワシは全て外洋性の種であり、その多くは中深層 (水深 200 - 1000 m) と表層 (100 m 以浅) の間で餌生物 (主にかいあし類などの動物プランクトン) を補食し、日周的鉛直移動を営んでいる。また、その鉛直移動のパターンは種によって異なる (Fig. 3-2) (Watanabe et al., 1999)。Non-migrant のミカドハダカ (*Lampany regalis*) とセッキハダカ (*Stenobrachius nannochir*) の 2 種は、昼-夜間の鉛直移動を行わない種であり、通常水深 500 m 以深に生息し、摂餌を行う。Migrant のゴコウハダカ (*Ceratoscopelus warmingi*) とトドハダカ (*Daphus theta*) は顕著な鉛直移動を行い、昼は中深層に夜は表層近くにまで移動する。Semi-migrant (1) のコヒレハダカ (*Stenobrachius leucopusarus*) は Migrant と同様に夜は表層近くに移動するが、一部の個体群は中深層に残る。Semi-migrant (2) のマメハダカ (*Lampany jordani*) は夜間の分布の上限が昼よりも浅層へとシフトするが、表層域 (100 m 以浅) に移動してくることはほとんどない。また、これらハダカイワシの分布には温度依存性があり、ゴコウハダカは黒潮水域およびその続流域に分布するが、その他の種は親潮水域または移行水域に分布する (Watanabe et al., 1999)。本研究では、ハダカイワシの鉛直移動や分布と有害化学物質の蓄積濃度との間の関係を探るため、異なった鉛直移動や分布パターンを示す 6 種のハダカイワシを採取した。

採取した試料は分析時まで -20 °C で冷凍保管した。また、化学分析にあたっては、ハダカイワシの複数個体を各採取地点・種ごとにまとめてホモジナイズ

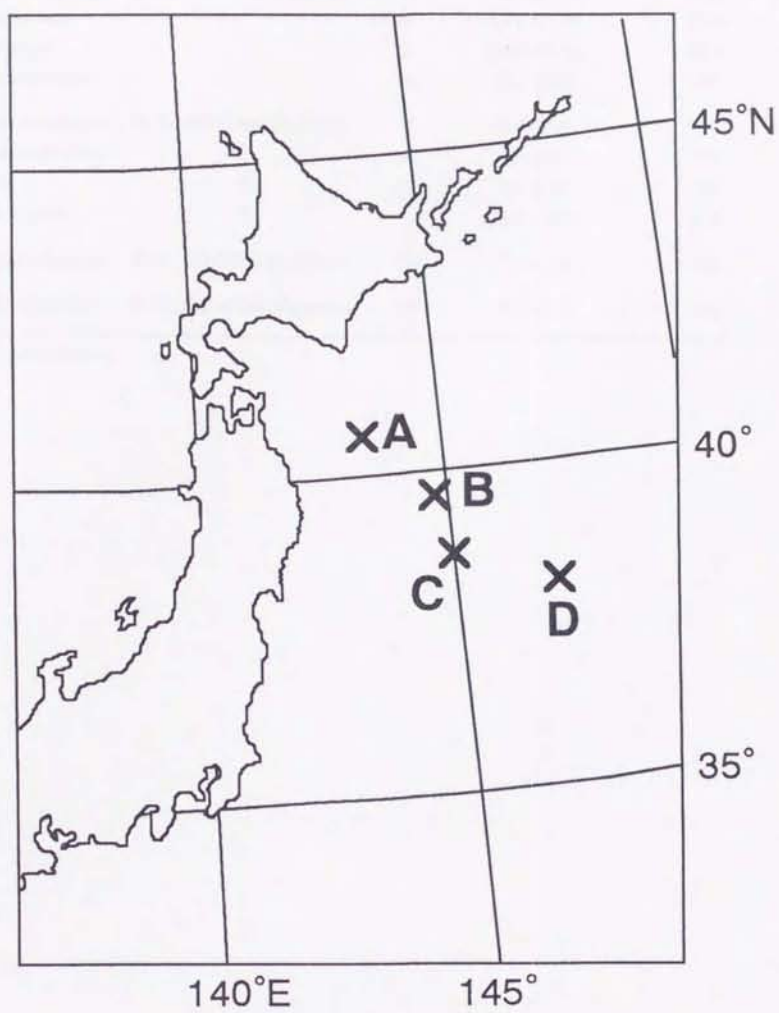


Fig. 3-1. Map showing the sampling locations (x) in the western North Pacific (St. A: 40°59.3'N, 143°24.6'E; St. B: 39°46.4'N, 144°59.3'E; St. C: 38°59.9'N, 145°00.5'E; St. D: 38°11.9'N, 147°01.6'E).

Table 3-1. Sample details of myctophids from the western North Pacific.

	Species	Location & Depth	n	Mean length* (cm)	Mean weight (g)	Diel migration**
コヒレハダカ	<i>Stenobrachius leucopsarus</i>	St. A, 500-600m Nighttime	4	9.3 (8.7)	7.5	Type 2-2
マメハダカ	<i>Lampanyctus jordani</i>	"	14	13.2 (11.7)	18.4	Type 3
ミカトハダカ	<i>Lampanyctus regalis</i>	"	2	19.5 (17.2)	58.1	Type 1
セツキハダカ	<i>Stenobrachius nannochir</i>	"	4	11.4 (9.9)	10.7	Type 1
コヒレハダカ	<i>Stenobrachius leucopsarus</i>	St. B, 400-500m Daytime	7	9.4 (8.0)	7.8	Type 2-2
ゴコウハダカ	<i>Ceratoscopelus warmingi</i>	"	14	9.4 (8.5)	7.7	Type 2-1
トトハダカ	<i>Diaphus theta</i>	"	30	9.4 (8.2)	7.8	Type 2-1
ミカトハダカ	<i>Lampanyctus regalis</i>	"	1	18.2 (16.5)	41.8	Type 1
ゴコウハダカ	<i>Ceratoscopelus warmingi</i>	St. C, 50-100m Nighttime	33	9.1 (7.9)	5.8	Type 2-1
セツキハダカ	<i>Stenobrachius nannochir</i>	St. D, 500-600m Nighttime	24	10.9 (9.6)	8.4	Type 1

* Total length (fork length in parentheses)

** See Fig. 3-2

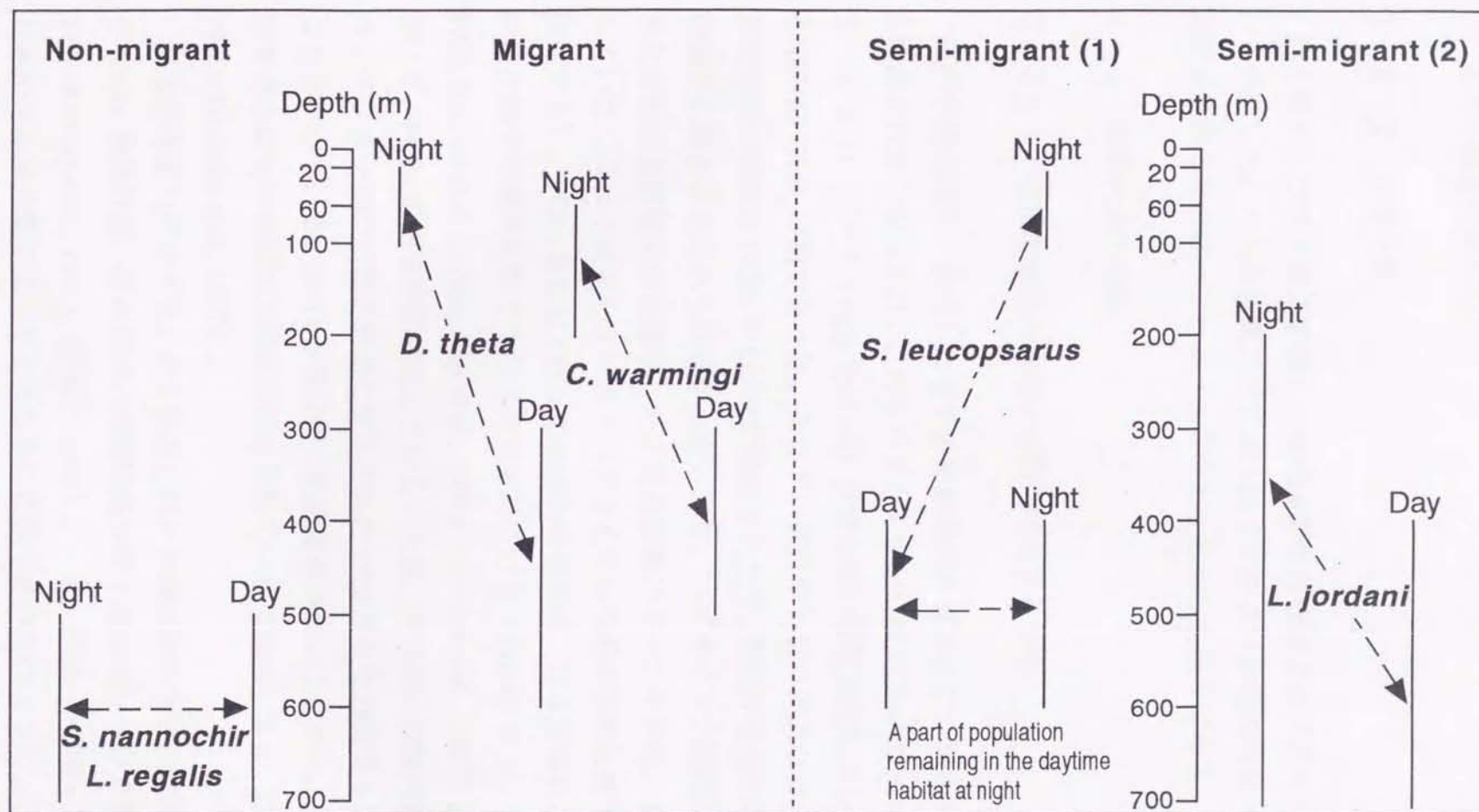


Fig. 3-2. Diel vertical migration patterns of myctophid fishes in the subarctic waters of the western North Pacific. Semi-migrants (1) migrate to the upper 100 m during night but a portion of the population remains as they were during the daytime, showing bimodal vertical distribution pattern. Semi-migrants (2) with the upper limit of depth distribution shifts to shallower layer at night than daytime habitat, but rarely occur in the upper 100 m layer.

し、その一部を供試した。

3-2-2 化学分析

第1章および第2章で説明した有機塩素化合物およびブチルスズ化合物について分析した。これら物質の分析法（抽出法および物質の同定・定量法）の詳細は全て第2章の2-2-2「化学分析」に記した通りである。

3-3 結果および考察

3-3-1 有機塩素化合物による汚染の現状と分布

化学分析の結果、供試した全ての中深海性ハダカイワシから有機塩素化合物が検出された (Table 3-2)。これらハダカイワシには PCBs (20~370 ng/g lipid wt) または DDTs (20~310 ng/g lipid wt) が最も高い残留濃度を示し、次いで CHLs \geq HCHs > HCB の順であった。ミカドハダカやトドハダカなど一部の魚種で相対的に高い濃度の PCBs や DDTs が検出されたが、各採取地点間の有機塩素化合物濃度に顕著な差はみられなかった。また、ハダカイワシ種間における有機塩素化合物の残留濃度の差違は、その鉛直移動パターンや分布、食性などに関連していた（詳しくは3-3-3「ハダカイワシの鉛直移動と蓄積パターン」で後述する）。PCBs または DDTs の卓越的な残留は、日本近海および北太平洋産の魚介類や海棲哺乳類でも明らかにされている (Tanabe et al., 1994b; 環境庁, 1995; Kannan et al., 1995a; Kim et al., 1996a; Prudente et al., 1997)。これら生物において、PCBs の汚染が顕在化していることは、その高い環境残留特性に加え、コンデンサー等の閉鎖系用途に使用された PCB が今なお環境中に流出していることを示している。DDTs も残留性、生物蓄積が高いことから、主に外洋性の生物を中心にその卓越的な残留が認められている (Tanabe et al., 1994a; Kim et al., 1996a; Prudente et al., 1997)。

北太平洋産ハダカイワシから検出された有機塩素化合物の残留濃度は、PCBs や CHLs を除けば、日本沿岸の浅海性魚介類とほぼ同レベルであった (桑原ら, 1989; Kannan et al., 1995a; 環境庁, 1995)。一方、PCBs や CHLs の残留濃度は、日本沿岸の魚介類に比べると明らかに低値であった (Fig. 3-3)。このことは PCBs や CHLs の汚染が、日本沿岸や内陸環境にあることを示唆している。すなわち、

Table 3-2. Concentrations of organochlorine compounds (ng/g lipid wt) in mesopelagic myctophids collected from the western North Pacific.

Samples		Fat (%)	PCBs	DDTs	CHLs	HCHs	HCB
St. A							
ゴビレハタ ^o カ	<i>Stenobrachius leucopsarus</i>	17	68	53	15	24	5.1
マメハタ ^o カ	<i>Lampanyctus jordani</i>	9.4	200	110	24	22	8.0
ミカト ^o ハタ ^o カ	<i>Lampanyctus regalis</i>	13	370	300	34	9.0	3.6
セッキハタ ^o カ	<i>Stenobrachius nannochir</i>	18	110	150	28	11	1.3
St. B							
ゴビレハタ ^o カ	<i>Stenobrachius leucopsarus</i>	18	110	49	14	14	3.9
ゴ ^o コウハタ ^o カ	<i>Ceratoscopelus warmingi</i>	23	49	30	7.0	9.2	3.3
トト ^o ハタ ^o カ	<i>Diaphus theta</i>	4.9	240	180	47	19	7.9
ミカト ^o ハタ ^o カ	<i>Lampanyctus regalis</i>	17	280	310	33	3.0	0.8
St. C							
ゴ ^o コウハタ ^o カ	<i>Ceratoscopelus warmingi</i>	22	20	20	5.0	12	2.4
St. D							
セッキハタ ^o カ	<i>Stenobrachius nannochir</i>	20	130	90	17	5.6	0.8

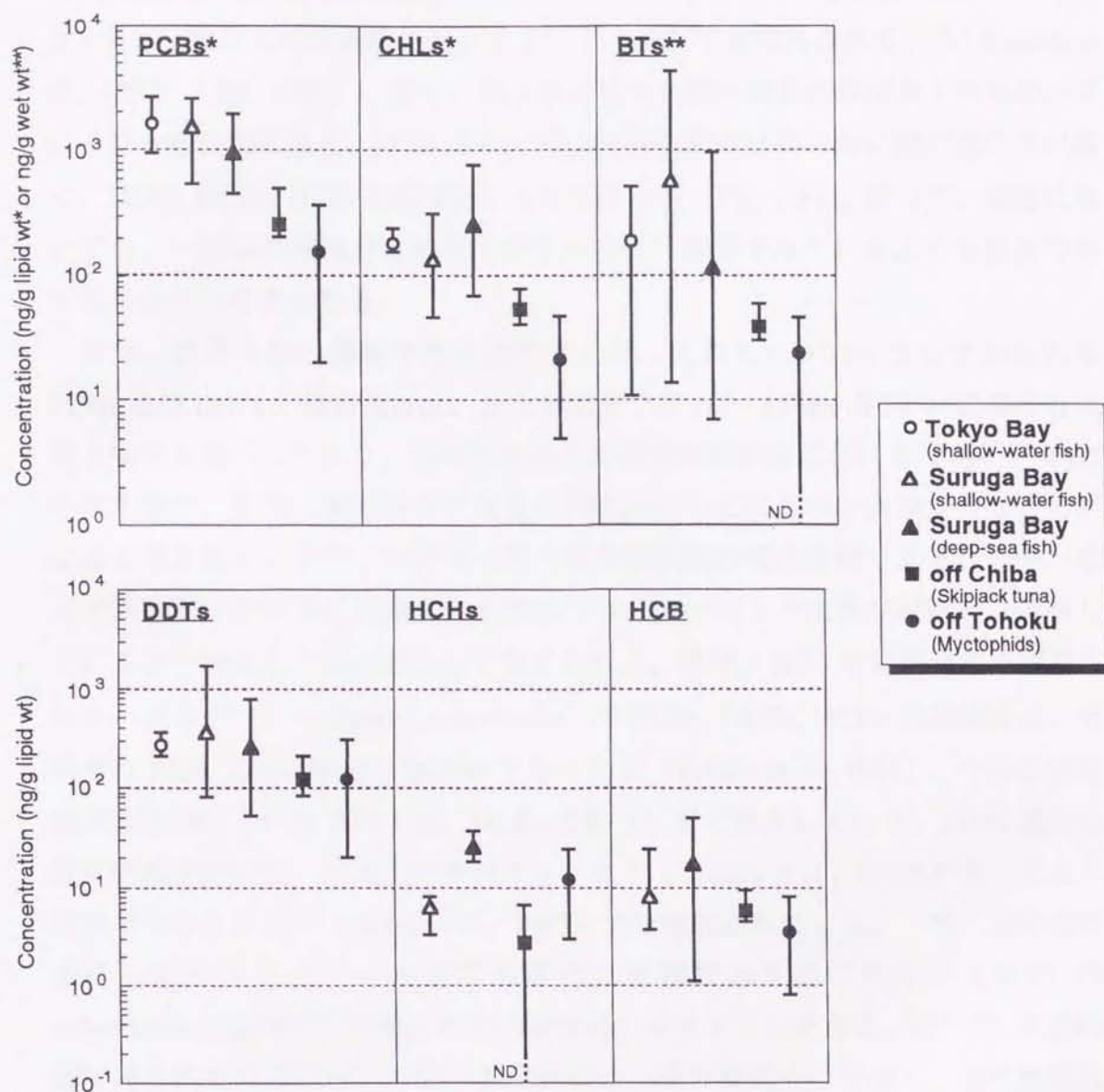


Fig. 3-3. Mean and range concentrations of organochlorines (PCBs, DDTs, CHLs, HCHs, and HCB) and butyltins (Σ BTs: TBT+DBT+MBT) in shallow-water and deep-sea fishes collected from Tokyo Bay, Suruga Bay, off Chiba and off Tohoku. Data on coastal fish from Tokyo Bay and skipjack tunas from off Chiba were cited from an annual report published by Environmental Agency, Japan (1995) and Ueno (1998), respectively.

耐用年数の長い大型電気機器に使用された PCB は今なお沿岸環境に流出していること、CHL 化合物もシロアリ駆除剤等として 1980 年代の中頃まで使用されたため陸域から海洋への汚染負荷が続いていること、などが考えられる。PCB や CHL 化合物の濃度が外洋に比べ日本近海で高いことは、“Squid Watch” やカツオ・マグロ類などの回遊魚を用いたモニタリングでも報告されている (Yamada et al., 1997; 上野, 1998)。また、第 2 章で述べた駿河湾産の深海魚と今回のハダカイワシを比較すると、PCBs 及び CHLs の残留濃度は明らかに駿河湾の方が高く、DDTs, HCHs, HCB はほぼ同レベルであった (Fig. 3-3)。従って、深海においても、一部の有機塩素化合物の水平分布に、表層でみられるような濃度勾配があるものと考えられる。

また、世界各地の深海生物と比較すると、これらハダカイワシでみられる PCBs 及び DDTs の残留濃度は、かなり低値であった (Table 3-3)。このことは第 2 章でも述べたとおり、日本や北太平洋西部諸国沿岸における PCB や DDT の使用量が、先進工業国の多い北太平洋沿岸などに比べ、少なかったことによると思われる。また、ハダカイワシが食物連鎖の低次生物であることや、北太平洋西部における有機塩素化合物のバックグラウンド濃度が経時的に低減していることなどもその要因として考えられる。事実、1976 年に焼津沖で採取されたハダカイワシ (*Diaphus suborbitalis*) の PCBs, DDTs, HCHs 残留濃度は、それぞれ 1500, 1300, 69 ng/g lipid wt であったが (Tanabe et al., 1984)、今回の分析結果は PCBs, DDTs で約 1 桁、HCHs で約 1/5 まで減少していた。DDTs 濃度の経年的減少傾向は、三陸産のキタオットセイ (Tanabe et al., 1994b) や、北太平洋産のミンククジラ (Aono et al., 1997) でも確認されている。一方、本研究で分析したハダカイワシは全て外洋性の魚種であるのに対し、上記の *D. suborbitalis* は焼津沖で捕獲された沿岸性のハダカイワシである。従って、両者の間で見られた有機塩素化合物の濃度差には、経年変化だけでなく、その地理的な偏差も含むものと考えられる。とくに PCBs に関しては、上述したように沿岸性の魚種でその残留濃度の高い傾向が認められていることから、これら沿岸性と外洋性のハダカイワシの間でその濃度差が大きくなったものと考えられる。

これまで、外洋性の深海生物を対象に多種類の有機塩素化合物についてその分布や経年変動の特徴を検討した例はなく、本研究が最初の試みと思われる。ハダカイワシはその生息分布域も熱帯から寒帯、沿岸から外洋までと幅広く、バイオマスも大きい (Gjosaeter & Kawaguchi, 1980)。今後はその生態的特徴の

Table 3-3. Comparison of PCBs and DDT's concentrations in deep-sea organisms from various part of the world

Species	Year	Location	Depth (m)	PCBs		DDTs		Reference
				ng/g wet	ng/g lipid wt	ng/g wet	ng/g lipid wt	
Chauliodontidae	1970-72	North & South Atlantic	450-900	26	3000	6.2	760	Harvey et al., 1974
Stenophoridae	1972	//	130-660	33	2200	8.3	480	//
Gonostanomia	//	//	510-660	79	15000	14	4300	//
Blue hake	1972	Atlantic (Cape Hatteras)	2500	—	—	5400	—	Meith-Acvin et al., 1973
(<i>Antimora rostrata</i>)	1972-74	//	//	—	—	6900	—	Barber & Warlen, 1979
Mesopelagic fish	1973	Gulf of Mexico	0-760	200	13000	19	2000	Baird et al., 1975
Black scabbord	—	Atlantic (Madeira Is.)	800-1200	—	5800	—	9200	Kramer et al., 1984
(<i>Aphanopus carbo</i>)								
Rattail	—	Hudson Canyon	3200	2700	—	—	—	Stegeman et al., 1986
(<i>Coryphaenoides armatus</i>)		Carson Canyon	1700-2300	360	—	—	—	//
Dover sole	1985	Farallon Is.	500	830	11000	760	11000	Melzian et al., 1987
(<i>Microstomus pacificus</i>)		off California	1000	980	12000	2300	22000	//
Sable fish	//	//	1000	7000	56000	8700	74000	//
(<i>Anoplopoma fimbria</i>)								
Amphipods	1983	Arctic Ocean	2075	—	22000	—	13000	Hargrave et al., 1992
(<i>Eythenes gryllus</i>)								
Glacial eelpout	//	//	//	—	2300	—	1500	//
(<i>Lycodes frigidus</i>)								
Cartilaginous fish (2 sp.)	1992	Davis Strait (Greenland)	800-2200	310	430	490	690	Berg et al., 1997
Bony fish (6 sp.)	//	//	200-2100	300	790	250	670	//
Cartilaginous fish (1 sp.)	1992	Norway (Nordfjord)	400	1800	2400	4600	6000	Berg et al., 1998
Bony fish (3 sp.)	//	//	400	3900	8700	8800	20000	//
Fish (6 sp.)	1993-94	Suruga Bay, Japan	200-740	160	910	60	360	This study
Crustaceans (9 sp.)	//	//	180-980	73	1200	26	430	//
Cephalopods (3 sp.)	//	//	135-540	79	1300	38	640	//
Echinoderms (4 sp.)	//	//	310-980	22	1300	3.5	210	//
Myctophids (6 sp.)	1994	Western North Pacific	50-600	20	160	19	130	This study

—: not available

解明と併せて、これらハダカイワシを有害物質モニタリングための指標生物として活用することが望まれる。

3-3-2 ブチルスズ化合物による汚染の現状と分布

化学分析の結果、St. 6 のゴコウハダカと St. 9 のセッキハダカを除く全ての検体からブチルスズ化合物が検出された (Table 3-4)。外洋の深海生物から有機スズ化合物を検出した例は無く、本研究により、この物質の汚染が外洋深海域まで広がっていることを初めて明らかにできた。ブチルスズ化合物の残留濃度は、St. 6 のトドハダカや St. 9 のマメハダカで高く、総ブチルスズ濃度 (Σ BTs = MBT + DBT + TBT) はともに最高 46 ng/g に達していた。また、有機塩素化合物同様、各採取地点における残留濃度に顕著な差はみられなかった。さらに、ハダカイワシ種間で見られるブチルスズ化合物の濃度差は、その鉛直移動パターンや分布、食性などに関連していた (詳しくは 3-3-3 「ハダカイワシの鉛直移動と蓄積パターン」で後述する)。

これら北太平洋産ハダカイワシのブチルスズ化合物残留レベルは、東京湾や駿河湾沿岸の浅海性魚介類に比べると明らかに低く (Suzuki et al., 1992; 高山ら, 1995; 環境庁, 1995)、北太平洋外洋域のカツオやイカと同程度であった (Yamada et al., 1997; 上野, 1998)。さらに世界各地の沿岸性魚介類と比較すると、その残留濃度は日本やアメリカ、オランダなど先進工業国より明らかに低値であった (Fig. 3-4)。有機スズ化合物が、外洋に比べ日本近海で高いことは、先述の“Squid Watch” やカツオ・マグロ類、海棲哺乳類などの調査でも明らかにされている (Tanabe et al., 1998; Yamada et al., 1997; 上野, 1998; Le, 1999)。

また、駿河湾産の深海生物と比較すると、ハダカイワシの残留濃度は同程度か若干低いレベルであった (Fig. 3-3 & 3-4)。よって、沿岸に隣接した駿河湾の深海環境の方が汚染の影響を受けているものと考えられる。また、駿河湾沿岸の浅海性魚類と比較すると、駿河湾の深海魚および外洋深海性のハダカイワシともに、その残留濃度は明らかに低値であった。従って、ブチルスズ化合物の分布は、現在のところ沿岸表層域に局在しているように思われる。おそらく、表層海域にブチルスズ化合物の新しい流入があることや、この物質の拡散性が乏しく汚染源の周辺に残存する性質をもつこと (Takahashi et al., 1999a) が、こうした分布を示す主要因と思われる。但し、有機スズ化合物による深海生物の

Table 3-4. Concentrations of butyltin compounds (ng/g wet wt) in mesopelagic myctophids collected from the western North Pacific.

Samples		Moisture content (%)	MBT	DBT	TBT	ΣBTs	TBT/ΣBTs (%)
St. A							
ゴビハタ*カ	<i>Stenobranchius leucopsarus</i>	65	<5.0	11	20	31	65
アメハタ*カ	<i>Lampanyctus jordani</i>	82	12	4.3	30	46	65
ミカト*ハタ*カ	<i>Lampanyctus regalis</i>	68	9.0	<2.0	8.9	18	49
セッキハタ*カ	<i>Stenobranchius nannochir</i>	64	<5.0	<2.0	<5.0	N.D.	N.A.
St. B							
ゴビハタ*カ	<i>Stenobranchius leucopsarus</i>	70	9.2	1.9	15	26	58
ゴ*ゴウハタ*カ	<i>Ceratoscopelus warmingi</i>	63	<5.0	<2.0	<5.0	N.D.	N.A.
トト*ハタ*カ	<i>Diaphus theta</i>	76	7.1	4.1	35	46	76
ミカト*ハタ*カ	<i>Lampanyctus regalis</i>	67	<5.0	4.9	7.4	12	62
St. C							
ゴ*ゴウハタ*カ	<i>Ceratoscopelus warmingi</i>	61	10	<2.0	<5.0	10	N.A.
St. D							
セッキハタ*カ	<i>Stenobranchius nannochir</i>	67	7.6	<2.0	5.3	13	41

*ΣBTs = MBT + DBT + TBT

N.D.: Butyltin compounds were not detected

N.A.: Not available

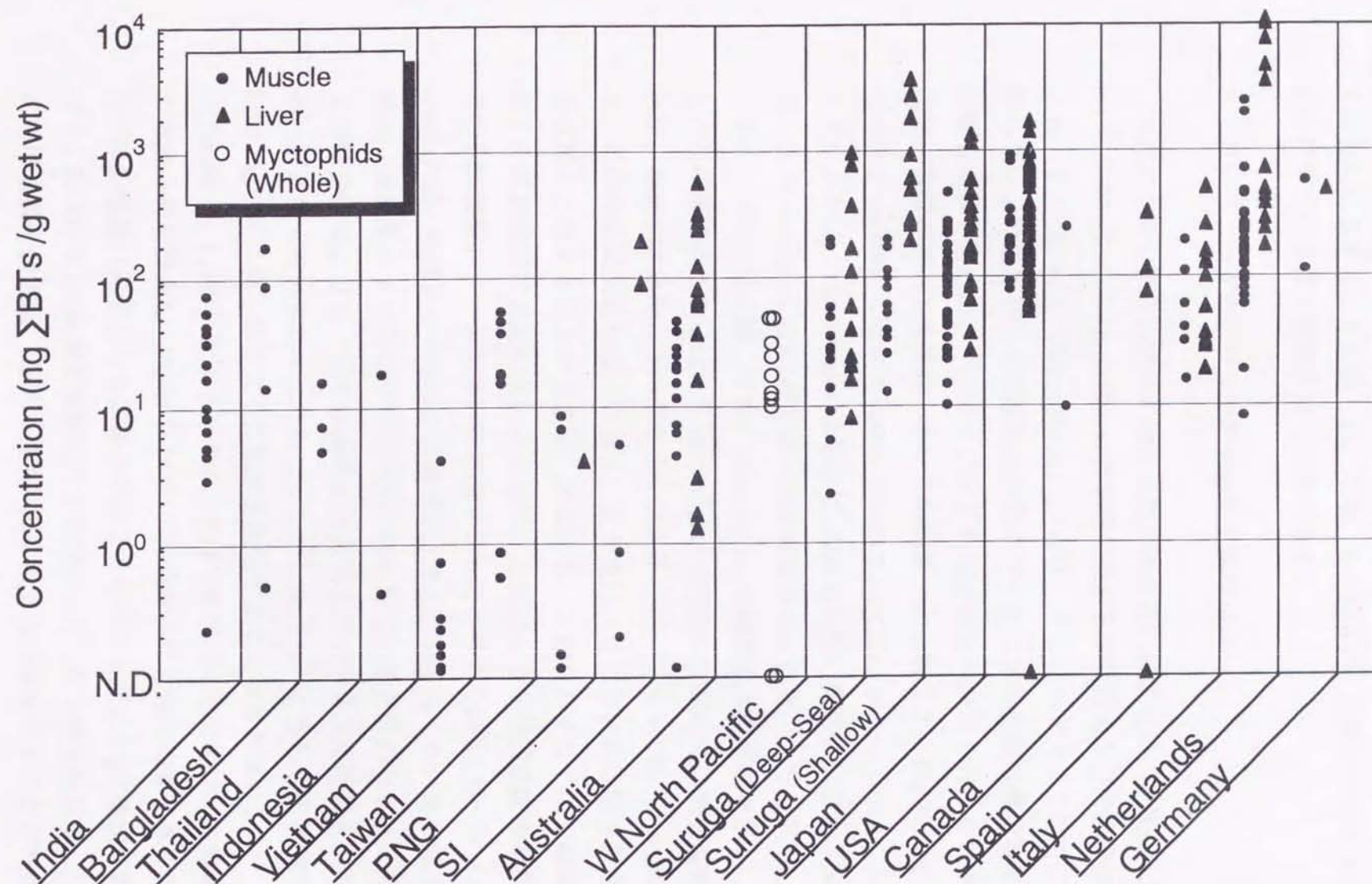


Fig. 3-4. Total butyltin (Σ BTs = MBT + DBT + TBT) concentrations in the tissues of myctophid fishes from the western North Pacific and deep-sea and shallow-waters fishes from Suruga Bay, Japan, and various countries (data on Asian and Oceanian countries were cited from Kannan et al. 1995b and Hung et al. 1998; Japan was from Suzuki et al. 1992 and Takayama et al. 1995; United States was from Short & Thrower 1986, Krone et al., 1996 and Kannan et al. 1997a; Canada was from Maguire 1991; Spain was from Morcillo et al. 1997; Italy was from Kannan et al. 1996; The Netherlands was from Stäb et al. 1996; Germany was from Shawky & Enoms 1998). PNG and SI indicate Papua New Guinea and Solomon Islands, respectively.

汚染の研究は、本報告において皆無であるため、現時点でその 3 次元的な分布を詳細に把握することは難しい。今後、その鉛直的、広域的な分布を探るため、さらに多くの海域で調査を行う必要がある。

3-3-3 ハダカイワシの鉛直移動と蓄積パターン

ハダカイワシはそれぞれの種の索餌方法の違いによって、中深層 (200–1000 m) と表層 (主に 100 m 以浅) の間を行き来する種特異的な日周鉛直移動パターンを示す (Fig. 3-2) (Watanabe et al., 1999)。そこでハダカイワシの日周鉛直移動パターンの違いが、有機塩素化合物やブチルスズ化合物の残留濃度に及ぼす影響を理解するため、ハダカイワシを各 Migration type に分け、それぞれの残留濃度、蓄積パターンを比較した。その結果、化合物ごとに Fig 3-5 (a), (b) に示すような 2 つの傾向に類別された。すなわち、PCBs、DDTs、CHLs に関しては、トドハダカ (*D. theta*; Migrant) を除けば、相対的に深い深度に生息する Non-migrant または Semi-migrant (2) の種で高い残留濃度がみられた。一方、HCHs や HCB、ブチルスズ化合物に関しては、Non-migrant の種が最も低濃度を示し、夜間浅いところに移動する Migrant や Semi-migrant の種で、比較的高い残留濃度が認められた。本研究で分析したハダカイワシの多くは、マメハダカ (*L. regalis*) を除けば、その体長に大きな違いはなく、また食性 (主にかいあし類を摂食する) もほぼ同じと考えることができる。すなわち、これらハダカイワシ種間で食物連鎖上の栄養段階は大差のないことから、上記のような残留濃度の傾向は、主にその鉛直移動パターンの違いを反映するものと考えられる。唯一マメハダカ (*L. regalis*) は、他種よりも明らかに体長が大きく、おそらくかいあし類より高次の動物 (頭足類やエビなどの甲殻類) を餌にしていると思われる。このことは、この種が他種よりも一部の有機塩素化合物やブチルスズ化合物を高濃縮している一因となっているかもしれない。しかしながら、こうした栄養段階の違いだけで Fig. 3-5 に見られるような結果を説明することはできない。

Tanabe ら (1983) は太平洋やインド洋で外洋海水柱における有機塩素化合物の濃度分布を調査し、PCBs や DDTs の鉛直分布は比較的均質であるのに対し、HCHs の濃度は深度とともに減少することを報告している。北極海における調査でも、HCHs や HCB など比較的分子量が小さく、粒子吸着性に乏しい半揮発性の有機塩素化合物は、海洋の表層付近に偏った分布を示すことが報告されてい

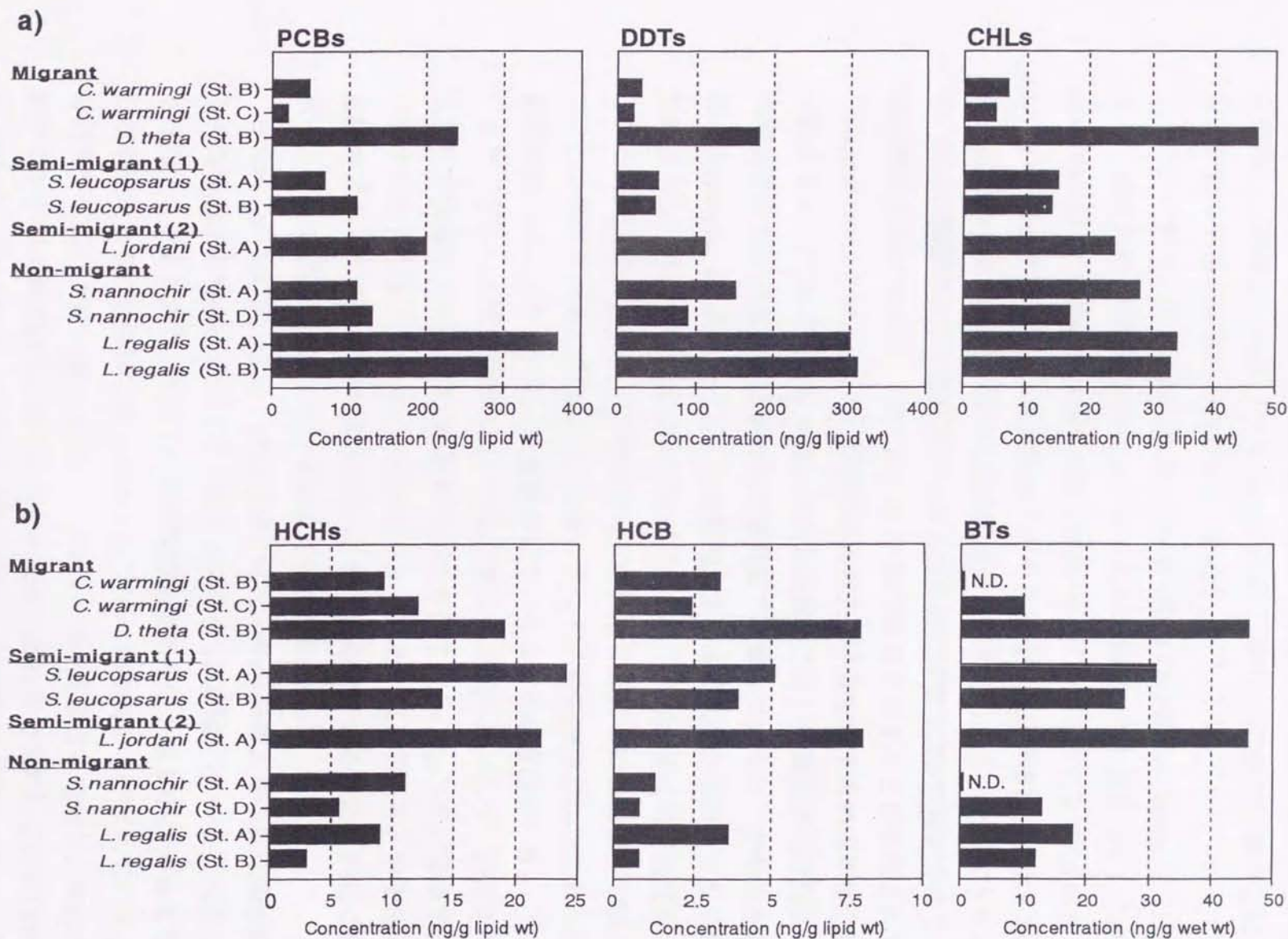


Fig. 3-5. Concentrations and residue patterns of PCBs, DDTs, CHLs, HCHs, HCB and BTs in myctophid fishes with different migration types. The residue patterns were grouped into a): higher concentrations of PCBs, DDTs and CHLs observed in species living in deeper waters and b): higher concentrations of HCHs, HCB and BTs observed in species migrating to shallower waters.

る (Hargrave et al., 1988)。したがって、ハダカイワシにみられた HCHs や HCB の残留パターンは、海水柱におけるその鉛直分布を反映するものと考えられる。また、HCHs が大気経由で熱帯の国々などから運ばれ、極域や寒帯の外洋表層域に沈降し、残留していることも (Iwata et al., 1993)、これら物質が上記のような分布を示す要因になっているかもしれない。

一方、ハダカイワシでみられる PCBs と DDTs の分布は、Tanabe ら (1983) によって報告された外洋海水柱におけるそれらの鉛直分布と異なっている。Tanabe et al (1983)による深層水の調査当時 (1976~81 年) から今日まで 20 年近く経過していることを考えると、表層海域へのそれら物質の負荷量減少にともなって、過去-現在の間には海水柱におけるその鉛直分布は変化したものと推察される。事実、最近の調査によると日本海における海水柱溶存態 PCBs の鉛直分布は、表層付近で最も濃度が低く、水深 500 m で最大濃度を示すことが報告されている (Kannan et al., 1998)。また、北極海の外洋生態系における有機塩素化合物汚染の調査でも、PCBs や DDTs, CHLs など分子量の大きい有機塩素化合物は表層性の端脚類よりも深海の底性端脚類に高濃度で残留していることが報告されている (Hargrave et al., 1992)。これらの情報および本研究のハダカイワシで見られた結果から、PCBs や DDTs, CHLs など比較的分子量が大きく粒子吸着性の強いこれら有機塩素化合物は、表層域よりも中深層以深にその残留濃度の極大を持つことが推察される。またこのことは、かつて大量に使用されたこれら物質の表層海域へのインプットが、近年減少していることを示唆している。

また、ブチルスズ化合物に関しては、第3章で述べたとおり、駿河湾の沿岸生態系で浅海性の魚類に高濃度蓄積が認められており、Fig. 3-5 (b)に示すようなハダカイワシで認められた鉛直分布のパターンと一致している。おそらく、海水柱のブチルスズ化合物は海洋環境への流出が続いているため、表層で濃度が高く、深層に向けて低減しているものと推察される。

さらにこれらに加えて、ハダカイワシの水平的な分布とその採取海域における水塊構造が有機塩素化合物やブチルスズ化合物の残留パターンに反映している可能性も考えられる。西部北太平洋亜熱帯/亜寒帯の水深 300-800 m には塩分の極小層があり、North Pacific Intermediate Water (NPIW) と呼ばれている。最近の研究からこの NPIW は、オホーツク海の水塊を起源としており、東北沖の親潮フロントの北側に沿って新しい NPIW が形成されると言われている (Yasuda et al., 1996; Yasuda, 1997)。一方、極東部シベリアや北海道東部沿岸などにおける

大気や水、海棲哺乳類などの調査では、オホーツク海沿岸の環境は PCBs や DDTs などの有機塩素化合物によってかなり汚染されており、そのバックグラウンドレベルは日本の太平洋沿岸よりも高いことが報告されている (Iwata et al., 1995b; 岩田ら, 1997; Nakata et al., 1998)。オホーツク海の水塊が流れ込むとされる東北沖太平洋側の中深海層は本研究でハダカイワシを採取した海域、深度とほぼ一致することから、これら海域に生息するハダカイワシにはオホーツク海を起源とする水塊の汚染の影響を受けている可能性がある。本研究では、こうしたオホーツク海の水塊流入の影響を最も受けにくいと考えられる黒潮域に分布域をもつゴコウハダカ (*C. warmingi*) で、最も低い PCBs および DDTs の残留濃度が観察された。一方、親潮やその移行域に分布域を持つ他種のハダカイワシは、相対的にこれらの濃度が高かった。このことから、ハダカイワシで見られた有機塩素化合物の残留パターンは、これら海域における水塊構造とそれに伴った有機塩素化合物の水平的な分布の偏差も反映していると考えられた。

また、こうした水平的な偏差に加えて、ハダカイワシ種間の摂餌形態の違いも有機塩素化合物やブチルスズ化合物の蓄積レベルを左右する一因になっていると思われる。トドハダカ (*D. theta*; Migrant) は例外的に全ての有機塩素化合物およびブチルスズ化合物を高濃縮しているが、このことはこの種が有機塩素化合物のバックグラウンドが高いと思われる親潮域にその主な分布域を持つことに加え、昼 (深層) も夜 (表層付近) も盛んに摂餌を行うこと (川口, 未発表データ) が要因であると考えられる。すなわち、この種は深層および表層の両方で有害物質の暴露を受けやすく、表層および深層に存在する全ての有機塩素化合物とブチルスズ化合物を蓄積するものと推察される。一方、夜間表層付近でのみ摂餌を行い、昼深層で摂餌を行わないコヒレハダカ (*S. leucopsarus*; Semi-migrant (1)) は、中深層以深にその濃度極大を持つと推定される PCBs や DDTs, CHLs の残留濃度が低く、表層で濃度が高いと思われる HCHs や HCB, BTs を選択的に高濃縮していた。またこれとは対比的に、中深層でのみ摂餌を行う Non-migrant のミカドハダカ (*L. regalis*) とセッキハダカ (*S. nannochir*) は、HCHs, HCB, BTs の残留濃度が低く、PCBs, DDTs, CHLs を選択的に高濃縮していた。

ハダカイワシにおけるこれら物質の残留・蓄積傾向から推定した北太平洋東北沖の外洋海水柱における有機塩素化合物およびブチルスズ化合物の鉛直分布は、Fig. 3-6 に示すような概念図としてまとめることができる。上記のようにハダカイワシの水平分布や食性、摂餌形態から予想される蓄積のパターンも、基

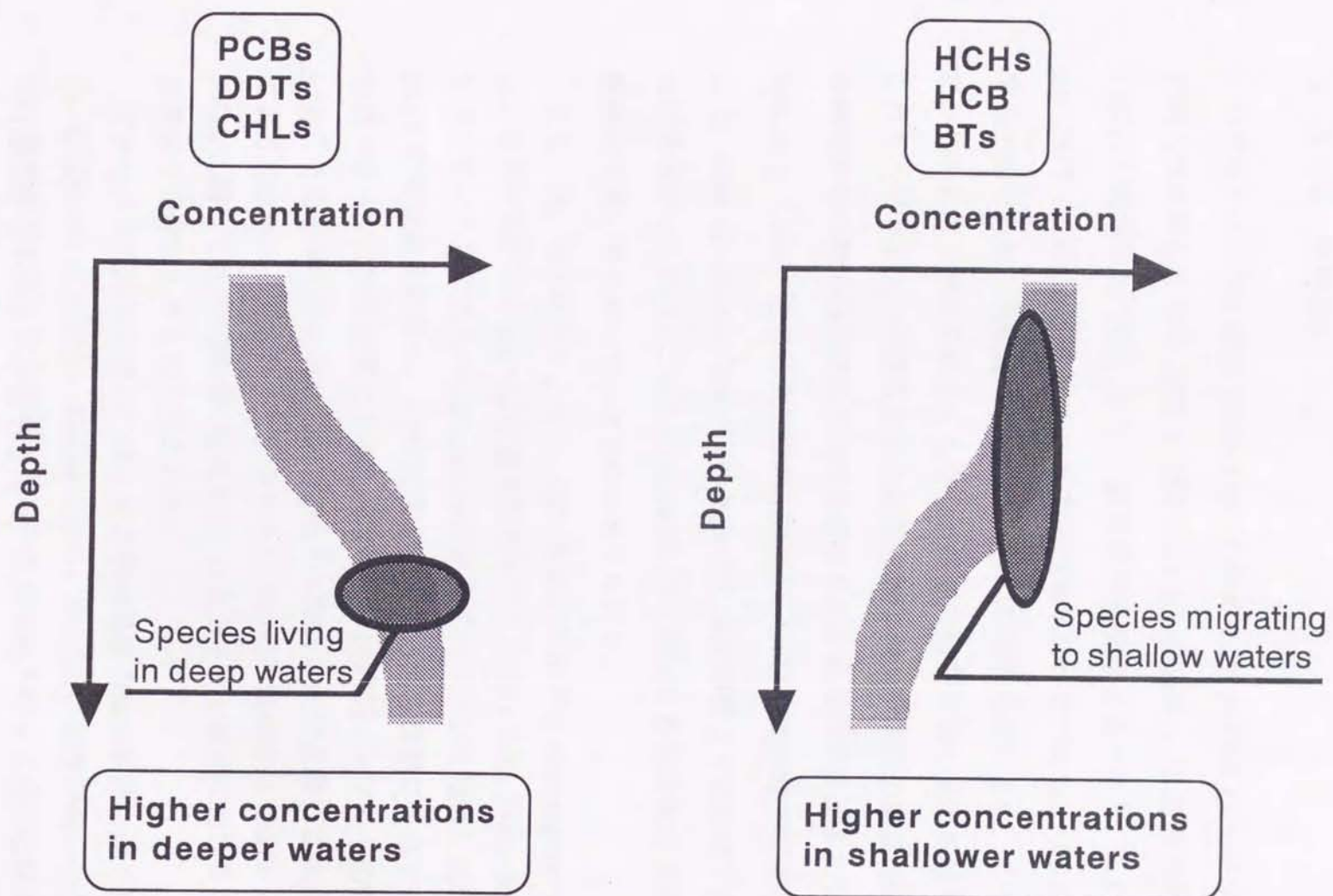


Fig. 3-6. Schematic vertical distribution of organochlorine and butyltin compounds in the water column of the western North Pacific and migration patterns of myctophid fishes.

本的にはこうした鉛直分布の傾向と一致していた。

3-3-4 残留組成

ハダカイワシから検出された DDT 化合物は、*p,p'*-DDE と *p,p'*-DDT が同程度の割合で蓄積しており、CHL 化合物では *trans*-nonachlor、HCH 異性体では α -HCH の割合が高かった (Fig. 3-7)。駿河湾の深海魚と比べると、これらの組成は *p,p'*-DDT や α -HCH の割合が高い。海洋生態系の中でハダカイワシは低次に位置する生物であり、有機塩素化合物を分解する機能も弱いため、このような組成を示したものと考えられる。しかし、黒潮の影響を強く受ける駿河湾沿岸域とこれらハダカイワシが採取された親潮-黒潮フロント周辺の東北沖外洋域では、有機塩素化合物の汚染状況や起源が異なることもその要因と考えられる。また、Iwata et al. (1993) は外洋大気中の α -HCH/ γ -HCH の比が北方海域ほど高くなること、*trans*-nonachlor/*trans*-chlordane の比は沿岸部より外洋域で高くなることなどを報告している。このことは、HCHs や CHLs の各異性体/化合物間の移動・拡散性の違いを反映しているものと考えられる。

また、Fig. 3-7 に示すように、深い水深に分布する Non-migratory のハダカイワシは相対的に高い *p,p'*-DDT 蓄積割合を示した ($p < 0.02$, Mann-Whitney *U*-test)。先述したようにこれら Non-migratory のハダカイワシは他種に比べ、相対的に DDTs の残留濃度が高い。よって、このことはこれら深層に生息するハダカイワシがオホーツク海を起源とする比較的新しい DDT のインプットの影響を受けていることを示唆している。一方、HCHs や CHLs の組成に関しては、Migration type による差は認められなかった。これら化合物の残留濃度は DDTs に比べ低く、CHLs に関してはその組成の複雑さが、ハダカイワシ種間におけるこれらの組成の差を不明瞭にしたものと思われる。

ブチルスズ化合物に関しては、その残留濃度が検出限界に近く精度が低いため、組成についての細かい議論はできないが、 Σ BTs 濃度が高いハダカイワシは TBT 残留割合の高くなる傾向が見られる (Table 3-4)。このことは表層への新しい TBT 負荷が続いていることを示唆している。

今回調査したハダカイワシの DDT 化合物に占める *p,p'*-DDT の割合 ($40 \pm$

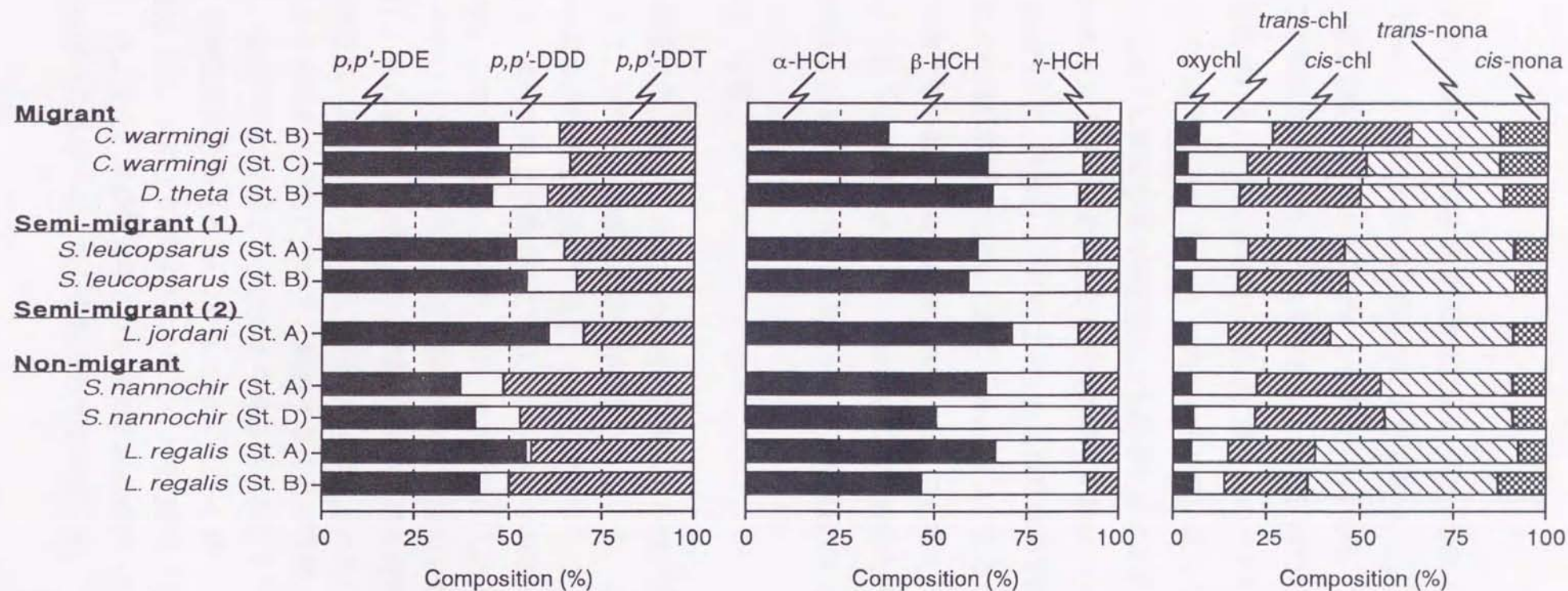


Fig. 3-7. Compositions of DDT compounds, CHL compounds, and HCH isomers in myctophid fishes from the western North Pacific off northern Japan. Oxychl, *trans*-chl, *cis*-chl, *trans*-nona and *cis*-nona indicate oxychlordan, *trans*-chlordan, *cis*-chlordan, *trans*-nonachlor and *cis*-nonachlor, respectively.

7.6 %) は、1976 年に焼津沖で採取されたハダカイワシ (*D. suborbitalis*) (Tanabe et al., 1984) (58 %) に比べ、明らかに低値であった。*p,p'*-DDT 割合の経年的低減傾向は三陸産のキタオットセイでも報告されている (Tanabe et al., 1994)。このように組成からみても、北太平洋西部における DDT の環境負荷は減少していると推察される。一方、 α -HCH の組成には今回のハダカイワシ (58 ± 10 %) と 1976 年のハダカイワシ (60 %) の間で有為な違いはみられなかった。また、先に示したように両者の間の残留濃度にも顕著な差は認められない。HCH の場合、三陸沖のキタオットセイで濃度や組成の経年変動は小さいことが報告されている (Tanabe et al., 1994b)。HCH は今なお低緯度地域で使用され、大気の高距離輸送により高緯度域に拡散しており (Iwata et al., 1993)、こうした要因が、海水や生物汚染の経年変動に反映されているものと考えられる。また、前述したようにこれらの海域へオホーツク海からの汚染された水塊が流入することが、比較的新しい HCH (α -HCH) のインプットを促しているのかもしれない。

3-4 小括

有機塩素化合物や重金属などの有害物質による海洋汚染は地球的規模で広がりを見せ、生態系への蓄積や影響が懸念されている。こうしたなかで深海底は有害物質の最終的な到達点であり、たまり場となることが早くから指摘されてきたが、試料採集上の難点などにより、本格的な汚染調査はほとんど行われていない。これらを背景に本研究では、まず比較的人為起源の有害物質の影響を受けやすいと考えられる駿河湾沿岸を対象に、深海生物の汚染を調査した (第 2 章)。その結果、有機塩素化合物やブチルスズ化合物といった人為起源物質が深海生物に蓄積していることが明らかになるとともに、外洋深海域における汚染や有害物質の分布について、検討することが課題となった。そこで本研究では、東北沖の外洋域より採取した中深海性ハダカイワシ (*Myctophids*) を対象に、有機塩素化合物 (PCBs, DDTs, CHLs, HCHs, HCB) 及びブチルスズ化合物 (TBT, DBT, MBT) の残留濃度を測定し、その汚染の現状と蓄積特性について検討した。また、本研究で得られた結果を既報のデータと比較することにより、日本沿岸から外洋へのこれら物質の分布を考察した。

化学分析の結果、供試したほとんど全てのハダカイワシから有機塩素化合物と有機スズ化合物が検出され、この種の人為起源物質による汚染が外洋の深海生態系にまで広がっていることが明らかとなった。有機塩素化合物の中では PCBs 及び DDTs が最も高い残留濃度を示し、次いで $\text{CHLs} \geq \text{HCHs} > \text{HCB}$ の順であった。ハダカイワシでみられた PCBs や CHLs、ブチルスズ化合物の残留濃度は、日本沿岸の浅海性および深海性の魚介類に比べ低値であった。一方、DDTs や HCHs、HCB に関しては沿岸性の魚介類とハダカイワシの間で顕著な濃度差は認められず、これら物質が日本沿岸から外洋域まで均質に分布していることがわかった。

ハダカイワシの鉛直移動パターンと有害物質の蓄積濃度の関係について検討したところ、PCBs や DDTs、CHLs はより深層に生息するハダカイワシで高濃度の蓄積が認められたのに対し、HCHs や HCB、BTs は表層付近に鉛直移動する種で高い濃度がみられた。ハダカイワシ種間でみられた蓄積レベルの差は、これまで報告されている外洋海水中 HCHs 濃度の鉛直分布や北極海の外洋生態系で見られた分布に一致しており、外洋におけるこれら有害物質の動態を反映しているものと推察された。また、ハダカイワシ種間の水平分布の違いによってもこれら有害物質の残留濃度は異なり、黒潮系に分布域をもつ種より親潮系の分布域をもつ種で一部の有機塩素化合物の残留濃度は高くなる傾向が見られた。親潮フロントの北側で北太平洋の中層水がオホーツク海の水塊を起源として形成されること、オホーツク海周辺で有機塩素化合物による汚染の進行が指摘されていることなどから、親潮域に分布するハダカイワシはオホーツク海を起源とする水塊の汚染の影響を受けているものと推察された。さらに、ハダカイワシ種間における摂餌深度の違いから推察される有害物質の蓄積パターンより、上記のような物質の水平、鉛直分布の傾向を示唆する結果が得られた。

DDTs や HCHs、BTs の残留組成に着目すると、それぞれの親化合物である p,p' -DDT や α -HCH、TBT の占める割合が高く、ハダカイワシはこれら有害物質を分解する能力が弱いものと推察された。また、駿河湾の深海生物と比べてもこれら p,p' -DDT や α -HCH の割合は高いことから、駿河湾などの沿岸域と太平洋東北沖におけるこれら物質の起源は違うことが推察された。とくに深層に生息するハダカイワシでは p,p' -DDT の残留割合が高いことから、過去の DDT 使用の極大が深層に残存していること、オホーツク海から比較的新しい DDT の流入のあることなどが推察された。一方、これらハダカイワシにおける p,p' -DDT と

α -HCH の割合を、1976 年に焼津沖で採取されたハダカイワシのデータと比較したところ、 p,p' -DDT の割合は今回調査したハダカイワシで明らかに低値であったが、 α -HCH の割合は両者の間で有意な違いは認められなかった。したがって、DDT のインプットが 1976 年当時と比べれば明らかに減少したこと、HCH に関してはその経年的な減少傾向が緩やかであることが示唆された。

以上本研究によって有害物質による日本近海産深海生物の汚染状況の一端が明らかとなった。とくにブチルスズ化合物に関しては、これまで外洋の深海生物から検出された例は皆無であり、沿岸から外洋までの深海生態系を対象にその汚染の広がりを初めて明らかにしたことは意義深い。一方、外洋深海域における人為起源有害物質の調査例は未だ少なく、今後さらに北太平洋西部海域におけるそれら物質の広域的な分布とゆくえについて学際的な調査を行う必要がある。また本研究の結果から、ハダカイワシはこの種の調査のための指標生物として活用できることが示唆された。

第4章 ブチルスズ化合物による大槌湾沿岸生態系の汚染

4-1 はじめに

養殖漁網や船舶の防汚塗料などに使用されたトリブチルスズ (TBT) やトリフェニルスズ (TPT) などの有機スズ化合物は、沿岸海洋などの開放系で使用されたため、周囲の環境や多くの海洋生物が汚染された。本研究の第2章や第3章における結果から、TBT などのブチルスズ化合物による汚染が沿岸から外洋の深海生物まで広く分布していることが明らかとなった。これら物質は、一部の巻貝や二枚貝などに対してインボセックスや貝殻変形などの毒性影響を及ぼすことから、最近大きな社会的関心を集めている (Bryan & Gibbs, 1991; 堀口・清水, 1992; Alzieu, 1996)。TBT を含む防汚塗料の使用が規制された現在でも、沿岸一帯の多様な環境や生物における残留が報告されており (環境庁, 1995, 1997, Harino et al., 1998a, 1998b, 1999)、巻貝など敏感な生物に対するその長期的な影響も懸念されている (Horiguchi et al., 1995, 1999)。また最近の海棲哺乳動物や鳥類、ヒトを含む陸棲哺乳動物に関する調査から、こうした生態系の高次生物もブチルスズ化合物を蓄積していることが明らかとなった (Iwata et al., 1995a; Kim et al., 1996a, 1996b, 1996c; Guruge et al., 1996, 1997; Tanabe et al., 1998; Le et al., 1999; Tanabe, 1999; Takanashi et al., 1999b)。

しかしながら、これまで海洋生態系における有機スズ化合物の分布や蓄積を包括的に検討した例は少ない。とくに生物の代謝能力の違いや食物連鎖による濃縮が、実際の海洋生態系における有機スズ化合物の蓄積にどのように関与しているのかといった課題は、ほとんど解明されておらず、その生態影響理解のための基礎情報は不足している。

そこで本章では、岩手県三陸海岸の大槌湾で採取した海水と多様な栄養段階の生物を対象に、ブチルスズ化合物 (TBT とその分解代謝物 DBT, MBT) の残留濃度を測定し、その汚染の現状を把握するとともに、沿岸生態系におけるブチルスズ化合物の分布や生物蓄積の特徴などについて究明した。すなわち、海水やプランクトン中におけるブチルスズ化合物の分布、堆積物コア中の鉛直分布などから沿岸環境中におけるこれら物質の挙動と負荷、分解などについて考察した。また、大槌湾の海水、堆積物、生物相におけるブチルスズ化合物の残留濃度レベルを日本沿岸各地のデータと比較し、その汚染の現状を把握した。

さらに、海水からプランクトン、低次の魚介類から大型魚類、そして海棲哺乳動物（イシイルカ）に至る食物連鎖上でどのようにブチルスズ化合物が濃縮されていくのか、各生物相における残留濃度レベルや組成を比較し、その態様を明らかにするとともに、蓄積特性の種間差についても考察した。

なお、本章の結果や考察は、Takahashi et al. (1999a) 等の国際学術誌に公表した内容に基づいている（巻末の「引用文献」および「参考業績」を参照）。

4-2 試料と方法

4-2-1 試料の詳細

岩手県大槌湾沿岸において、1994年9月から1995年8月にかけて海水、底質及び多様な栄養段階の生物を採取した。大槌湾の位置および湾内の試料採取地点を Fig. 4-1 に示す。試料の採集や前処理等にあたっては東京大学海洋研究所大槌臨海研究センター（Otsuchi Marine Research Center; OMRC）の施設を利用した。大槌湾は三陸リアス式海岸の典型的な湾であり、内陸側に深く入り込んだ特徴的な地形を有していることから、湾岸一帯の環境は一つのまとまった海洋生態系を構成しているとみることができる。大槌湾の位置する三陸沿岸は、親潮と黒潮が混じりあう海域であることから、多様性に富む海洋生態系が形成されている。大槌湾には大規模な工業地帯や港湾地区は存在しないが、湾奥には大槌港と呼ばれる漁港があり、小規模な造船所も存在する。この地域では主に沖合いにやってくるイシイルカやカジキ類を漁獲対象として“つきん棒漁”とよばれる沿岸漁業が行われている。湾内では小型船舶の往来や漁業活動が活発であるが、大型船の航行はない。一方、湾内には養殖筏が多く存在し、湾奥ではカキやホタテ、湾口付近ではワカメの養殖が行われている。養殖対象とする生物種から考えて、これらの養殖筏に有機スズ化合物は使用されていないと思われる。以上のことから、大槌湾における有機スズ化合物の使用用途は、船舶及び港湾施設への利用が主なものであると推定される。以上のような大槌湾の生態学的・産業的条件は、この地域が沿岸生態系内のブチルスズ化合物の分布や蓄積状況を検討するモデルとして適していると考えられた。

海水試料は、1995年8月に湾奥から湾口外までの7地点（Fig. 4-1）よりポリカーボネート製 1L 瓶（あらかじめ希塩酸で洗浄したもの）を用いて調査船上よ

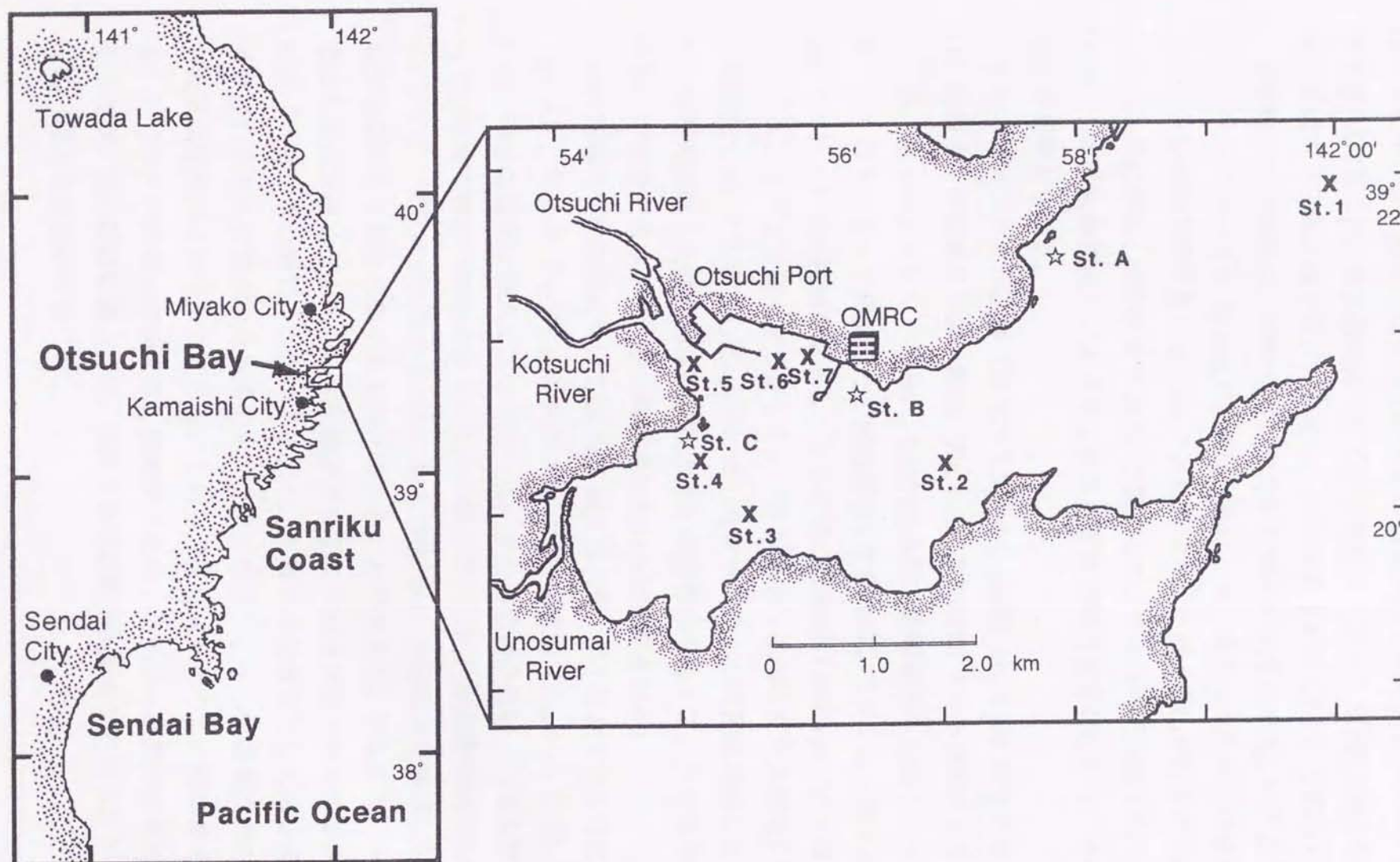


Fig. 4-1. Map showing sampling locations in Otsuchi Bay. OMRC indicates the location of Otsuchi Marine Research Center, Ocean Research Institute, The University of Tokyo. Seawater samples were collected from St. 1 to 7 (shown as x). Sediment cores were collected from St. 2 and 4. Various marine organisms were collected at St. A, B, and C (shown as stars). Net-plankton samples were collected from St. 1 to 4, 6, and St. A.

り海面下 30~50 cm の海水を採取した。前処理では懸濁粒子の濾過は行わず、採水後速やかに直接海水から 0.1% トロポロ含有ベンゼンを用いてブチルスズ化合物を液-液抽出した（抽出過程についての詳細は 4-2-2「分析方法」を参照）。抽出液はガラス製三角フラスコに移し、分析時まで暗所（5℃）で保存した。

堆積物のコア試料は、1995 年 8 月に湾奥と湾央の 2 地点（Fig. 4-1）より重力式コアサンプラー（ ϕ 52 mm;）を用いて採取した。得られた柱状試料はその場でステンレス製の板を用いて 1 cm ごとにカットした後、それぞれをポリエチレン製バッグに移し、分析時まで -20℃ で保存した。また共同研究者（神戸女学院大学：山本義和教授他）によって柱状コア試料の年代測定が行われ、その堆積速度が見積もられた。

ネットプランクトン試料（以下プランクトン試料）は、1995 年 5 月および 8 月に湾奥から湾口外までの 6 地点（Fig. 4-1）より MTD ネット XX13（ポリエチレン製、95 μ m メッシュ）を用い、船で 15 分間、表層海水中を約 2 ノットの速度で引くことによって採取した。前処理として採取後、ステンレス製の金網（2 mm メッシュ）で夾雑物を除去し、さらに遠心分離器（3000 rpm, 20 分間）を用いてプランクトンと海水を分離した。プランクトン試料はガラス製瓶に移し、分析時まで -20℃ で保存した。分析に供したプランクトンの種は同定していないが、肉眼で確認した色や形状、採取された時期等から考えて、主に珪藻や鞭毛虫などの植物プランクトンから構成されていると推定される。

魚介類等の生物試料については 1994 年 9 月、1995 年 5 月および 8 月に湾口部（St. A）、湾央部（St. B）、湾奥部（St. C）の 3 地点（Fig. 4-1）において採取した。採集は網籠と潜水によって行った。また魚介類の他に、つきん棒漁によって大槌沖で捕獲されたイシイルカの肝臓も入手した。生物試料の詳細を Table 4-1 に示す。プランクトンを含めたこれらの生物は、沿岸海洋生態系における低次から高次の生物を代表するものと考えることができる。すなわち、一次生産者としてのプランクトン、二次生産者としてのワレカラ類・ヨコエビ類、棘皮動物（ホヤ・ウニ類）、ムラサキイガイ、これらの捕食者としての小魚（ギンポなど）やさらに高次の魚食性の魚（アナゴなど）、そして最高次のものとして海棲哺乳類のイシイルカである。これらの生物試料のうち、個体サイズの大きいいくつかの魚類については、詳細解剖を行い、臓器・組織部位別の分析を行ったが、他の試料に関しては、個体全体又は軟部組織全体をホモジナイズし、その一部を化学分析に供した。

Table 4-1. Sample details of marine organisms collected from Otsuchi Bay

Species	N	Month & Year	Station*	Mean Length (mm)	Mean Weight (g wet wt)
Caprellids					
<i>Caprella danilevskii</i>	—	Sept. 1994	St. A	—	—
<i>Caprella subinermis</i>	—	Sept. 1994	St. A	—	—
<i>Caprella equilibra</i>	—	May 1995	St. B	—	—
<i>Caprella mutica</i>	—	May 1995	St. B	—	—
<i>Caprella penantis</i> S-type**	—	May 1995	St. B	—	—
<i>Caprella penantis</i> R-type** ♂	—	Aug. 1995	St. A	—	—
<i>Caprella penantis</i> R-type** ♀	—	Aug. 1995	St. A	—	—
Gammarid					
<i>Jassa</i> sp.	—	May 1995	St. B	—	—
Mussel					
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	5	Sept. 1994	St. A	59	33.3†
Other organisms					
Ascidian, <i>Halocynthia roretzi</i>	3	Sept. 1994	St. C	58	52.3
Sea urchin 1, <i>Storogylocentrotus intermedius</i>	2	Sept. 1994	St. C	59	76.6†
Sea urchin 2, <i>S. intermedius</i>	3	Sept. 1994	St. A	53	70.8†
Fish					
Conger eel 1, <i>Conger myriaster</i>	1	Sept. 1994	St. A	735	650
Conger eel 2, <i>C. myriaster</i>	1	Aug. 1995	St. A	795	1288
Conger eel 3, <i>C. myriaster</i>	1	Aug. 1995	St. C	366	155
Greenling, <i>Hexagrammos otakii</i>	1	Sept. 1994	St. A	240	260
Morid cod 1, <i>Physiculus maximowiczi</i>	1	Sept. 1994	St. A	180	73
Morid cod 2, <i>P. maximowiczi</i>	1	Aug. 1995	St. C	134	20.2
Gunnel 1, <i>Pholis nebulosa</i>	1	May 1995	St. B	102	7.5
Gunnel 2-1, <i>Pholis crassispina</i>	1	May 1995	St. B	185	17.4
Gunnel 2-2, <i>P. crassispina</i>	1	May 1995	St. B	125	6.6
Sculpin, <i>Pseudoblennius cottoides</i>	1	May 1995	St. B	114	23.3
Marine mammal					
Dall's porpoise††, <i>Phocoenoides dalli</i>	3	Feb. 1995	Off Sanriku	1785	n.m.

* Sampling stations for these organisms shown in Fig. 1

** *Caprella penantis* S- and R-type are the same types that Takeuchi (1995) refers to as *C. penantis* S- and R-type, respectively.

† Soft tissue

†† Data on adult males (n = 2) and a young female (n = 1) cited from Tanabe et al. (1998)

— Pooled sample

n.m., Not measured

4-2-2 化学分析

生物試料からのブチルスズ化合物の抽出法および GC-FPD によるブチルスズ化合物の同定、定量に関しては、第2章2-2-2「化学分析」に従った。海水試料および堆積物試料からのブチルスズ化合物の抽出および回収率の検討は以下のようにして行った。

・海水試料

試料水 1 L を分液ロートに分取し、12 N 塩酸 1 ml および 0.1% トロポロン含有ベンゼン 50 ml を加えた。振とう、静置後、ベンゼン層を分取し、再び、水層に 0.1 トロポロン含有ベンゼン 50 ml を加え抽出し、先のベンゼン層と合わせた。この抽出液に無水硫酸ナトリウム 35 g を加え、脱水した後、ロータリーエバポレーターで約 1 ml まで濃縮し、ベンゼンで比色管に洗い込み、5 ml にメスアップした。以下、生物試料と同様に臭化 *n*-プロピルマグネシウムを加えて、誘導体化（プロピル化）し、フロリジルウェットカラムを用いてクリーンアップ後、GC 分析用の最終試料溶液とした。

また、生物試料と同様の方法に従って、本法におけるブチルスズ化合物の再現性および回収率を求めた。すなわち、ブチルスズ化合物が検出限界以下の汚染されていない海水に各ブチルスズ化合物 0.1 μg を添加し、試料と同様に分析を行い、同量のブチルスズ化合物を直接誘導体化して作成した標準溶液の分析結果と比較した。その結果、MBT、DBT、TBT それぞれ $116 \pm 20.0\%$ 、 $92.6 \pm 14.5\%$ 、 $98.5 \pm 11.4\%$ ($n=5$) の回収率を得た。この結果は既存の他の研究例 (Harino & Fukushima, 1992) と比較しても概ね良好であり、本分析法の適用に問題はないと判断した。

・堆積物試料

試料 5~10 g を共栓付遠心分離管に取り、2N 塩酸 5 ml および 0.1% トロポロン含有アセトン 35 ml を加え、混和・振とうした。これを遠心分離器 (3000 rpm、15) で固液分離し、アセトン層を分取した。この操作を 2 回繰り返す、合わせたアセトン抽出液を、0.1% トロポロン含有ベンゼン 50 ml とヘキサン洗浄水 500 ml を入れた分液ロートに移し、振とう・静置後、上層のベンゼン層を分取した。残余の水層に再び 0.1% トロポロン含有ベンゼン 50 ml を加え、同様の操作を繰

り返し、先に分取した抽出液と合わせ、無水硫酸ナトリウム 35g を加えて脱水した。以下、生物試料、海水試料と同様にロータリーエバポレーターで濃縮、臭化 *n*-プロピルマグネシウムを加えて、誘導体化（プロピル化）を行い、フロリジルウェットカラムを用いてクリーンアップし、GC 分析用の最終試料溶液とした。

また、生物試料と同様の方法に従って、本法におけるブチルスズ化合物の再現性および回収率を求めた。すなわち、ブチルスズ化合物が検出限界以下の汚染されていない堆積物に各ブチルスズ化合物 0.1 μg を添加し、試料と同様の分析を行い、同量のブチルスズ化合物を直接誘導体化して作成した標準溶液の分析結果と比較した。その結果、MBT、DBT、TBT それぞれ $97.9 \pm 14.2\%$ 、 126 ± 8.1 、 $109 \pm 8.7\%$ ($n=4$) の回収率を得た。この結果は既存の他の研究例 (Harino & Fukushima, 1992) と比較しても概ね良好であり、本分析法の適用に問題はないと判断した。

4-3 結果と考察

4-3-1 海水中のブチルスズ化合物濃度と分布

化学分析の結果、湾内 5 地点の海水からブチルスズ化合物が検出された (Fig. 4-2)。海水中の総ブチルスズ化合物 ($\Sigma\text{BTs} = \text{TBT} + \text{DBT} + \text{MBT}$) 濃度は、湾奥部にある大槌港付近で最も高く、27 ng/L に達していた。

海水中の ΣBTs 残留濃度は、大槌港から離れるに従って減少することから、大槌湾におけるブチルスズ化合物の排出源は港湾地区にあることが推察された。また、港湾付近とその他の地点における残留濃度の差は大きく、湾口外 (St. 1) や湾央部 (St. 2) の海水からはブチルスズ化合物が検出されなかった。以上の結果から、排出源からのこれら物質の拡散は遅いことが推察された。その要因として、これら物質が海中の微粒子に吸着し堆積物へ移行することや (Harris et al., 1996; Batley, 1996)、水中での分解が早いこと (Stewart & de Mora, 1990; Maguire, 1996; Seligman et al., 1996) などが考えられる。さらに、大槌湾は湾口部が外洋に開けた構造となっているため、湾央部より外側では外洋水との水交換による物質の希釈が卓越しているのかもしれない。

海水中のブチルスズ化合物組成に着目すると、5 地点のうち 4 地点で TBT が

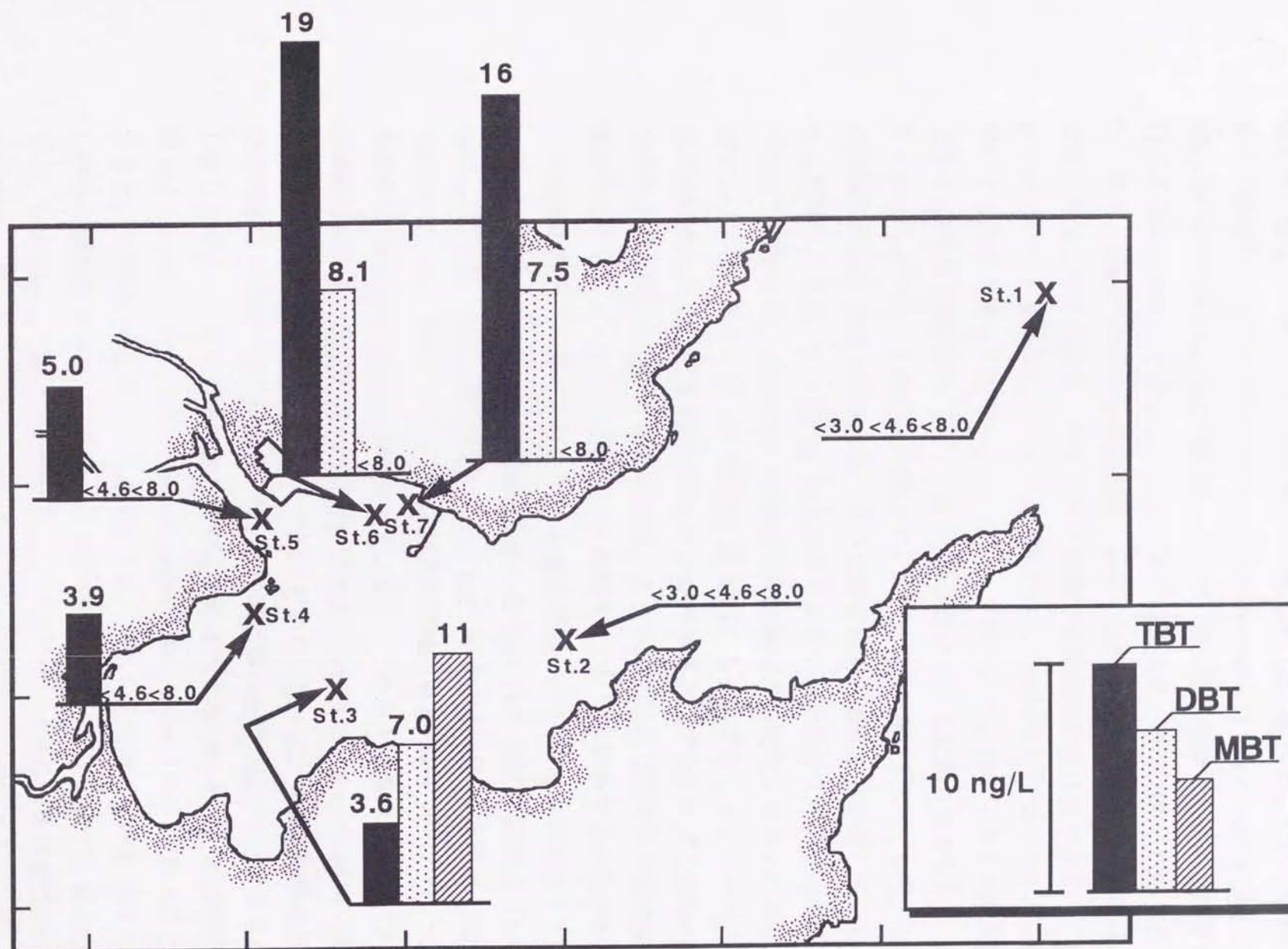


Fig. 4-2. Distribution of butyltin concentrations (ng/l) in surface seawater in Otsuchi Bay.

最も高い濃度で（もしくは TBT のみが）検出された。海水中の TBT 半減期は、夏期の温度(20~30°C)で約 7~30 日と短い(Stewart & de Mora, 1990; Batley, 1996; Maguire, 1996; Seligman et al., 1996)。よって、以上の結果はこれら海域に新しい TBT の流入があることを示している。TBT の流入は、港湾施設や船舶への（違法）使用、造船所などからの流出水、もしくは汚染された堆積物からの再溶出に起因すると考えられる。今後さらに実際の沿岸環境におけるブチルスズ化合物の使用状況を把握するとともに、堆積物からの溶出などについても、詳細に検討する必要があると思われる。一方、St. 3 においては TBT よりも分解代謝物である DBT や MBT が卓越していた。この原因については明らかでないが、St. 3 付近におけるフロントの形成や植物プランクトンの増殖（和田ら, 1982）が、この海域における TBT 分解とそれに伴う分解生成物の濃度上昇を促しているのかもしれない。また、防汚塗料以外の起源に由来するブチルスズ化合物の寄与も否定はできないが、大槌湾沿岸や鶴住居川流域に大規模な工場や人口密集地が存在しないことからその可能性は低いと思われる。いずれにせよ、一点のみの海水試料から以上の現象を解釈するには限界がある。ブチルスズ化合物の起源や挙動をより詳細に検討するためには、より多くの地点で経時的な濃度変化を調査するとともに、様々な環境条件との相関についても解析する必要がある。

大槌湾の海水から検出された TBT の濃度範囲 (<3.0-19 ng/l) は環境庁 (1995) によって報告されている日本沿岸各地の海水中 TBT 濃度の範囲内 (<3.0-30 ng/l) にあった。また、四日市港 (10-25 ng/l; 環境庁, 1995) や油壺湾 (242 ± 30 ng/l; Suzuki et al., 1998) など港湾地区近辺の汚染された海域に比べれば、大槌湾海水中の TBT 残留濃度は低値であった。また、これら大槌湾の海水中 TBT 濃度は環境庁が定めた暫定的な水質評価の目安値（公共水域；10 ng/l、港湾・漁港・ヨットハーバーなど；100 ng/l）を下回っていた。従って、大槌湾沿岸環境中の TBT 汚染レベルは、日本沿岸の中で、それほど高いものではないと考えられる。しかしながら、一部の敏感な巻き貝や二枚貝に対する TBT の慢性毒性発現値が数 ng/l (Bryan & Gibbs, 1991; Gibbs & Bryan, 1996; Alzieu, 1996) であることを考えると、生態系への影響という観点からは、これら大槌湾における TBT の汚染レベルも軽視はできない。実際、巻き貝のインボセックスに関する最近の調査では、日本各地の沿岸、32 調査地点のすべてにおいて発症個体が確認されている (Horiguchi et al., 1995)。今後も TBT など有機スズ化合物による生物への毒性影響や海洋生態系の攪乱などに関して、さらなる調査、研究を続ける必要が

ある。

4-3-2 堆積物コア中のブチルスズ化合物濃度

化学分析の結果、St. 2 (湾央部) と St. 4 (湾奥部) の2地点で採取した堆積物の全てのコア層においてブチルスズ化合物が検出された。堆積物コア中の鉛直的なブチルスズ化合物の残留パターンを Fig. 4-3 に示す。堆積物中の Σ BTs 残留濃度は、湾央部で最高 260 ng/g dry wt、湾奥部で最高 86 ng/g dry wt に達した。これら大槌湾の堆積物から検出された TBT の残留濃度範囲 (5.6-82 ng/g dry wt) は、環境庁 (1995) によって報告されている日本沿岸各地の堆積物中 TBT 濃度の範囲内 (<3.0-440 ng/g dry wt) にあった。また、四日市港 (70-240 ng/g dry wt) や油壺湾 (120-440 ng/g dry wt) など港湾地区近辺の汚染された堆積物に比べれば、大槌湾堆積物中の TBT 残留濃度は低値であった。

Fig. 4-3 から明らかなように、堆積物コア中のブチルスズ化合物残留パターンには、特定の深度 (St. 2 で 5-6 cm、St. 4 で 1-2 cm の層) で残留濃度のピークを示した。共同研究者によって行われた堆積物コア中の鉛同位体 ^{210}Pb の分析から、これらの2地点にける堆積構造が大きな攪乱を受けていないこと、また St. 2、St. 4 における堆積速度はそれぞれ 0.36 cm/y、0.17 cm/y であることが報告されている (山本ら, 1996)。これらのことから、堆積物コア中の残留濃度のピークは、St. 2 では 1980 年代前半、St. 4 では 1980 年代後半と推定された。St. 2、St. 4 の両地点で若干ピーク層の堆積年代が異なることは、ブチルスズ化合物の汚染の地域差やサンプリング時における誤差、物理化学的な物質拡散などが考えられる。しかしながら、これらのことを考慮しても、これらコア試料中の残留パターンは、おそらく大槌湾におけるブチルスズ化合物の使用の歴史を反映していると考えられる。すなわち、これら海域におけるブチルスズ化合物の使用は 1980 年代にピークに達し、その後漸減していることが考えられる。

堆積物中のブチルスズ化合物組成に着目すると、MBT の割合が最も高く、次いで TBT、DBT の順であった (Fig. 4-3)。このパターンはおそらくこれらブチルスズ化合物の粒子吸着性の差違、または堆積物中での分解などを反映するものと思われる。河口環境をシミュレーションした実験で、MBT は無機粒子 (水酸化鉄) への吸着がこれら 3 つのブチルスズ化合物の中で最大であったことが報告されている (Randall and Webber, 1986; Dowson et al., 1993)。このことから、

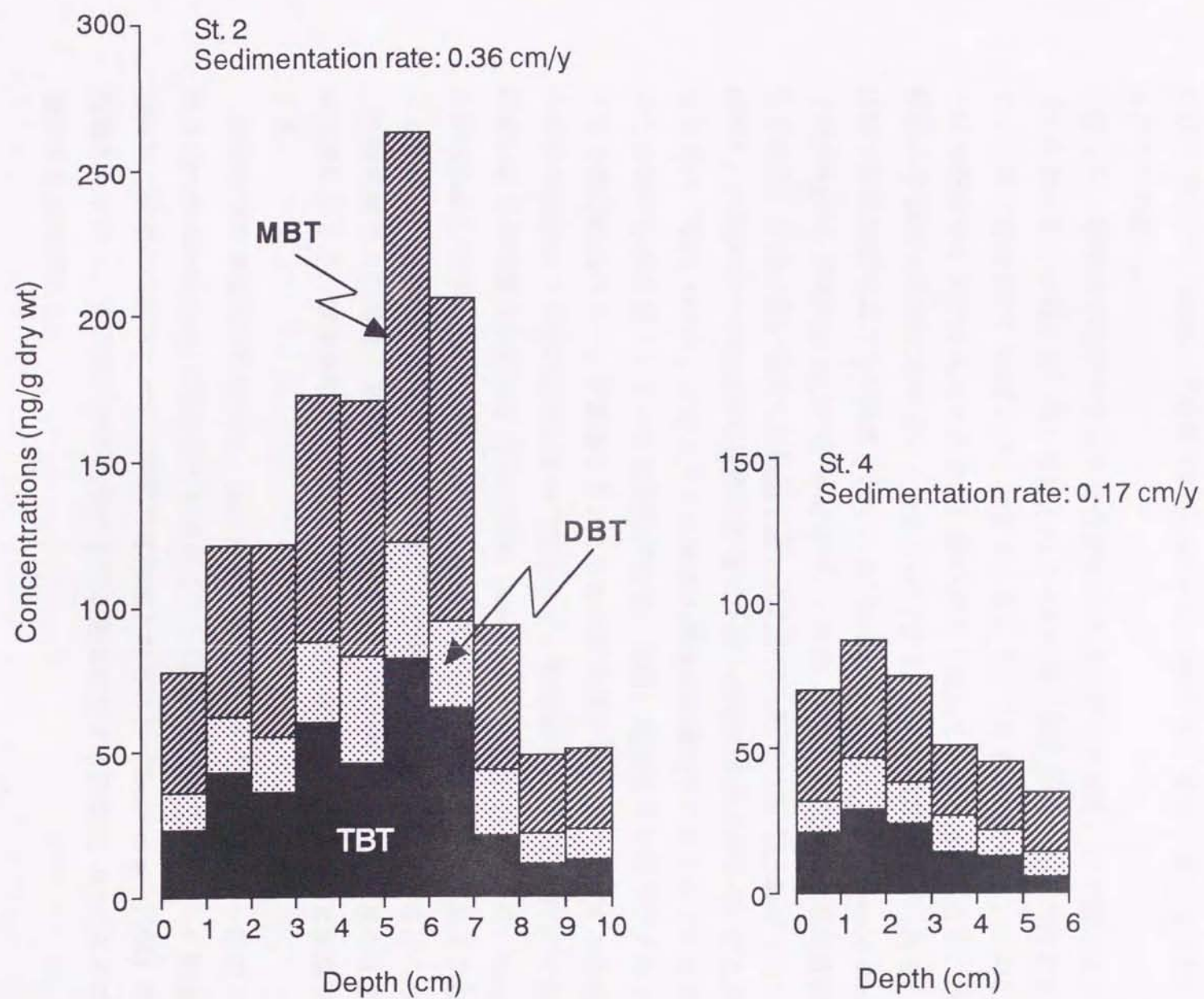


Fig. 4-3. Vertical profiles of butyltin residues in sediment cores of Otsuchi Bay.

微粒子への MBT の選択的な吸着とそれに続く堆積物への移行が、この物質を堆積物中に濃縮する主要因であると推察される。一方、海水中や堆積物の表面における TBT から MBT への分解 (Seligman et al., 1996) も、その一因となっているかもしれない。

さらに、堆積物中のブチルスズ化合物組成で注目すべき点は、コア層の上下 (すなわち新しい層と古い層) でほとんどその組成 (親化合物である TBT に対する分解生成物 DBT、MBT の比) が変化しないことである (Fig. 4-3)。このことは堆積物中のブチルスズ化合物の分解の遅さを示していると考えられる。堆積物中の TBT の分解に関するいくつかの研究では、その半減期が数年、あるいは数十年単位に及ぶことが指摘されている (Stewart & de Mora, 1990; Dowson et al., 1993; Maguire, 1996; Batley, 1996; Fent, 1996)。また、その分解速度は水温に依存しており、水温の低い環境では極めて遅いことが知られている (Adelman et al., 1990)。大槌湾は沖合を流れる親潮の影響で冬期～春期の水温が約 5-10 °C とかなり低い (轡田, 1990)。このような状況が大槌湾の堆積物中におけるブチルスズ化合物の分解を遅くしている可能性がある。同様に堆積物コア中のブチルスズ化合物の鉛直パターンを調査したいくつかの研究例でも、TBT に対する分解生成物の割合はコア層の新旧によって変わらず、堆積物中における TBT の分解は遅いことが指摘されている (Fent, 1996; Quevauviller et al., 1994)。一方、Stang & Seligman (1987) は、 Σ BTs 濃度に対する MBT の割合がコアの下層ほど高くなることを示し、堆積物中におけるブチルスズ化合物の分解を示唆している。こうした研究結果の相違は、水温や堆積物の化学的、生物学的な組成など様々な環境要因によって、堆積物中のブチルスズ化合物の分解挙動が異なることを意味する。

堆積物中の有機スズ化合物は、底泥食性の貧毛類 (ミミズの類) や一部の二枚貝 (*Scrobicularia plana*) に直接取り込まれること (Maguire, 1987; Langston & Burt, 1991)、底棲の生態系に対し長期的な暴露源となること (Traas et al., 1996) が指摘されており、実環境中での消長や生態系全体に対する影響についてさらに検討する必要がある。

4-3-3 生物相中のブチルスズ化合物濃度と分布

化学分析の結果、供試した全ての生物からブチルスズ化合物が検出され、ブ

ランクトンからイシイルカまで幅広い生物にブチルスズ化合物による汚染が広がっていることが明らかとなった (Table 4-2)。これら生物から検出されたブチルスズ化合物の濃度は、プランクトンやワレカラ類タケキンボなど一部の生物を除けば、数十 ng/g もしくはそれ以下であり、東京湾沿岸の魚介類 (Higashiyama et al., 1991; 高山ら, 1995; 環境庁, 1995) に比べると、低レベルであった。また、イシイルカの肝臓からは最高 1000 ng/g wet wt に達する高い Σ BTs 残留濃度が検出されたが、瀬戸内海や伊勢湾、長崎沿岸で座礁したスナメリ (Tanabe et al., 1998) や紀伊半島沖で捕獲されたハナゴンドウ (Kim et al., 1996a) の肝臓中の濃度 (それぞれ最高 10 μ g/g wet wt および 5 μ g/g wet wt) と比べると低値であった (Fig. 4-4)。従って、これら大槌湾沿岸の生物における有機スズ汚染レベルも、海水や堆積物と同様、日本の他の沿岸環境や生物に比べ、とくに高いものではないと思われる。しかしながら、ワレカラ類など大槌湾の一部沿岸生物における TBT 残留濃度は、その毒性に敏感な生物に対する最大無作用濃度を上回っていた (Bryan & Gibbs, 1991; Gibbs & Bryan, 1996; Alzieu, 1996)。従って、特定の生物の毒性影響やそれに起因する生態系の攪乱などに関しては、無視できないレベルと考えられる。

様々な生物の中で最もブチルスズ化合物を高濃度で蓄積していたのは、プランクトンであり、その Σ BTs 残留濃度は 1700 ng/g に達した。プランクトン中のブチルスズ化合物の残留濃度は、海水と同様、港湾地区周辺で高くそこから離れるに従って減少した (Fig. 4-5)。また、海水から全くブチルスズ化合物が検出されなかった湾央部の St. 2 や湾口外の St. 1 から採取したプランクトンからも数十 ppb の Σ BTs 残留濃度が検出された。St. 3 から St. 6 において採取したプランクトン中の Σ BTs 濃度は、海水中濃度の約 70,000 倍にも達しており、その高い生物濃縮性が示唆された。

また、プランクトンは海水よりも高い TBT 残留割合を示し、その選択的な濃縮が窺われた。このことはおそらく MBT や DBT など他のブチルスズ化合物に比べ、TBT がのクタノール-水分配係数 (K_{ow}) が高いこと (Vighi & Calamari, 1985; Poerschmann et al., 1998) によると思われる。また、この物質が疎水性物質のたまり場となる表層ミクロ層 (海表面数十~数百 μ m の層) に濃縮すること (Batley et al., 1996) もプランクトンへ TBT が高蓄積する要因と考えられる。さらに、緑藻類における TBT の生物学的半減期は数日間から長くとも 25 日程度であることから (Maguire et al., 1984; Lee et al., 1989)、プランクトン中における TBT の卓

Table 4-2. Butyltin concentrations (ng g⁻¹ wet wt) in marine organisms collected from Otsuchi Bay

Sample	Station*	Tissue/Organ**	MBT	DBT	TBT	ΣBTs†
Caprellids						
<i>Caprella danilevskii</i>	St. A	W	11	9.2	59	79
<i>Caprella subinermis</i>	St. A	W	17	15	57	89
<i>Caprella equilibra</i>	St. B	W	28	13	71	110
<i>Caprella mutica</i>	St. B	W	19	13	94	130
<i>Caprella penantis</i> S-type††	St. B	W	24	17	140	180
<i>Caprella penantis</i> R-type†† ♂	St. A	W	11	8.7	58	78
<i>Caprella penantis</i> R-type†† ♀	St. A	W	17	7.9	73	98
Gammarid						
<i>Jassa</i> sp.	St. B	W	25	9.5	12	47
Mussel						
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	St. A	S	9.4	34	45	88
Other organisms						
Ascidian, <i>Halocynthia roretzi</i>	St. C	W	<9.0	13	42	55
Sea urchin 1, <i>Strongylocentrotus intermedius</i>	St. C	S	<9.0	11	41	52
Sea urchin 2, <i>S. intermedius</i>	St. A	S	<9.1	5.4	17	22
Fish						
Conger eel 1, <i>Conger myriaster</i>	St. A	M	21	13	13	47
Conger eel 2, <i>C. myriaster</i>	St. A	M	<9.0	5.3	9.2	15
Conger eel 2, <i>C. myriaster</i>	St. A	L	66	60	28	150
Conger eel 3, <i>C. myriaster</i>	St. C	W	<9.0	8.6	14	23
Greenling, <i>Hexagrammos otakii</i>	St. A	M	12	2.1	4.2	18
Morid cod 1, <i>Physiculus maximowiczii</i>	St. A	M	25	5.1	4.2	34
Morid cod 1, <i>P. maximowiczii</i>	St. A	L	<9.0	11	8.5	20
Morid cod 1, <i>P. maximowiczii</i>	St. A	G	12	4.6	9.9	27
Morid cod 2, <i>P. maximowiczii</i>	St. C	W	<9.0	1.8	5.1	6.9
Gunnel 1, <i>Pholis neblosa</i>	St. B	W	<9.0	6.1	31	37
Gunnel 2-1, <i>Pholis crassispina</i>	St. B	W	11	8.8	61	81
Gunnel 2-2, <i>P. crassispina</i>	St. B	W	15	32	210	260
Sculpin, <i>Pseudoblennius cottoides</i>	St. B	W	<9.0	7.3	79	86
Marine Mammal						
Dall's porpoise†††, <i>Phocoenoides dalli</i>	Off Sanriku	L	97 (50-120)	430 (180-600)	230 (110-310)	760 (340-1000)

* Sampling stations shown in Fig. 1

** Tissue/organs were shown as; M (muscle), L (liver), G (gill), S (whole soft tissue), and W (whole body)

† ΣBTs = MBT + DBT + TBT

†† *Caprella penantis* S- and R-type are the same types that Takeuchi (1995) refers to as *C. penantis* S- and R-type, respectively

††† Data cited from Tanabe et al. (1998)

Figures in parentheses indicate the range of concentrations

Fig. 4-4. Butyltin concentrations in the liver of marine mammals from Japanese coastal waters.

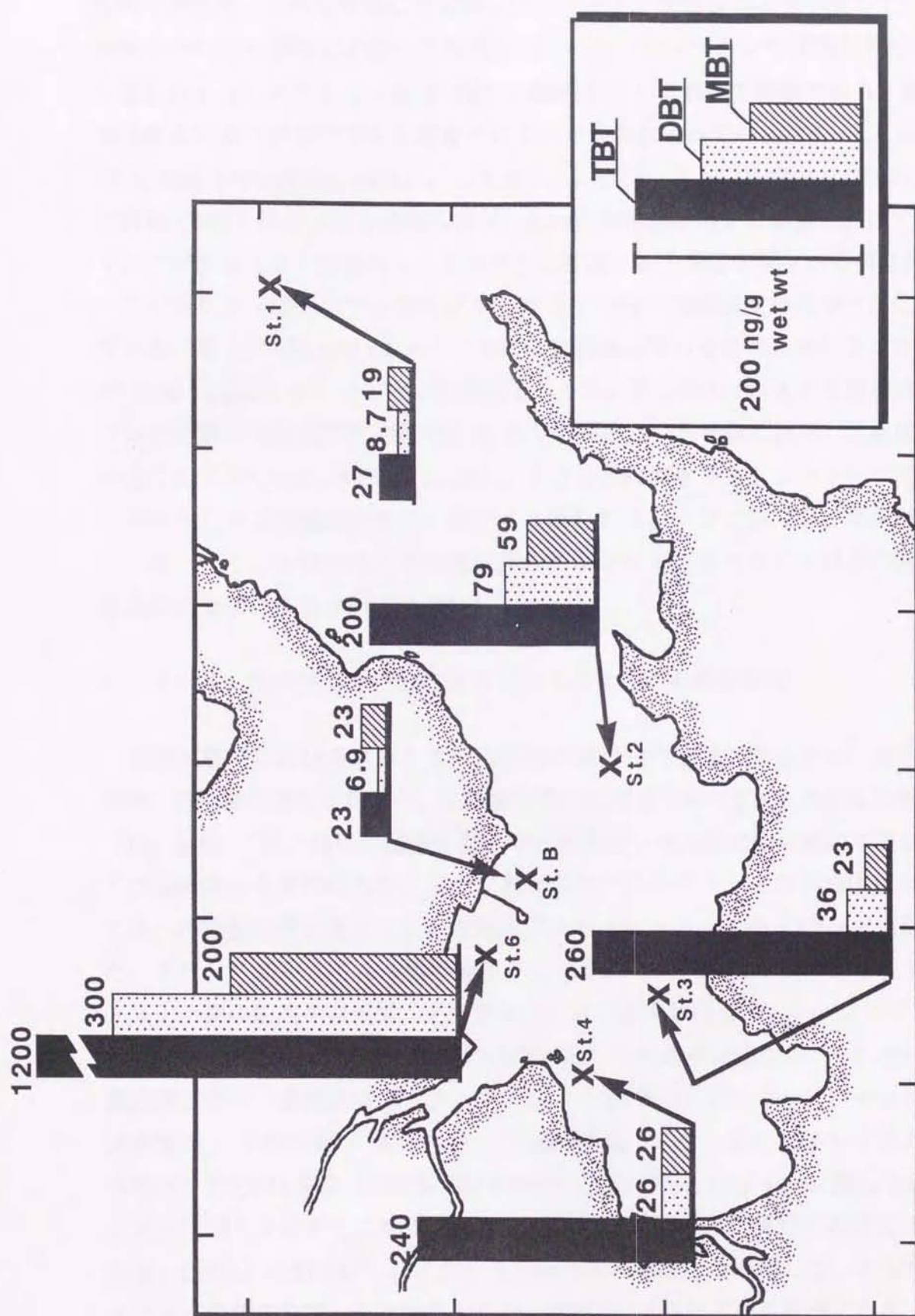


Fig. 4-5. Distribution of butyltin concentrations (ng/g wet wt) in plankton in Otsuchi Bay.

越的な残留は、これら海域にその新しいインプットがあることを示唆している。藻類やかいあし類などの微小甲殻類は、これらプランクトンの主要な構成要素と思われるが、それらの一部は TBT の毒性に対しきわめて敏感であり、数 $\mu\text{g/l}$ 前後あるいはそれ以下でも影響をうけることが報告されている (Bryan & Gibbs, 1991; Fent, 1996; Alzieu, 1996)。したがって、プランクトンにおけるブチルスズ化合物 (TBT) のこうした蓄積特性は、これら生物が生息する表層においてそのリスクが高まることを意味し、そのことに起因する生態系の攪乱も危惧される。

プランクトンについて比較的ブチルスズ化合物の残留濃度が高かった生物は、ワレカラ類 (79-180 ng/g wet wt) やそれらを補食していると考えられるタケギンボ (260 ng/g wet wt) などの小型魚類であった。湾口部の St. A から採取されたワレカラ類の残留濃度は、湾央部 St. B から採取された検体に比べ、低濃度であった ($p < 0.05$, Mann-Whitney *U*-test)。このことは海水やプランクトンで見られたブチルスズ化合物の分布に一致すると思われる。一方、他の魚介類試料に関しては、こうした採取地点間の差は見られなかった。おそらくそれらの移動や検体数の少ないことが原因と思われる。

4-3-4 沿岸生態系におけるブチルスズ化合物の濃縮傾向

海洋生態系におけるブチルスズ化合物の蓄積特性を理解するため、海水や堆積物、各栄養段階の生物など、生態系の構成要素について ΣBTs 濃度を比較した (Fig. 4-6)。はじめに生態系各要素の残留濃度レベルを比較可能にするためいくつかのデータを整理した。まず、海水及びプランクトン中の残留濃度に関しては、汚染源近傍と考えられる港湾地区付近 (St. 6 と St. 7) のデータを除外した。また、「2-3-4 蓄積特性」で先述したように魚介類におけるブチルスズ化合物の筋肉中濃度は、その全体内当りの濃度にほぼ等しい。よって、Fig. 4-6 では各生物中の全体内当たりの濃度あるいは筋肉中の濃度を、それぞれの栄養段階ごと (一次生産者のプランクトン - 端脚類や貝類、ウニ、ホヤなどの一次消費者 - 小型魚類 - 大型魚類 - 海棲哺乳類) にまとめた。イシイルカの全体内当たりの ΣBTs 濃度 (3 個体それぞれ 41, 110, 120 ng/g wet wt) に関しては、スナメリで明らかにされているブチルスズ化合物の体内負荷量分布の情報 (Iwata et al., 1995a) に基づいて、イシイルカ肝臓中の濃度より概算した。すなわち、スナメリの体内 ΣBTs 負荷量の 19% が、体重の 2.3% を占める肝臓に存在するこ

Fig. 4-6. Accumulation profile of butyltin residues in the Otsuchi Bay ecosystem. Common names used in this figure such as caprellids, gammarids, mussels, ascidians, sea urchins, gunnells 1 and 2, sculpins, morid cods, greenlings, conger eels and Dall's porpoises indicate those species shown in Table 1. Data of Σ BTs concentrations for fish and shellfish shown in this figure were based on those in the whole-homogenized soft tissues or muscle. Whole body basis concentrations of Σ BTs in Dall's porpoises shown in this figure were estimated by the manner explained in the text.

と (Iwata et al., 1995a) から、肝臓中濃度と全体当たり濃度の関係式 (本節末尾の注解を参照) を求め、イシイルカの体内負荷量分布がスナメリと相同であると仮定し、その全体当たりの Σ BTs濃度を推算した。

これら生物の食物連鎖に関する情報、すなわち補食-被補食の関係は、断片的ではあるが明らかである。ワレカラ類は海藻 (草) の葉上に生活し、飼育実験などの結果から、けい藻などのプランクトンを主食にすると考えられる (竹内, 1989; Takeuchi and Hirano, 1991, 1992)。また、ワレカラ類やヨコエビ類などの端脚類は藻場に生息する小型魚類の主な餌生物となっている (平山, 1978; Caine, 1989; 竹内, 1989)。大型魚類のエゾイソアイナメ、アイナメ、マアナゴの餌生物は詳しくわからないが、解剖時の胃内容物から小型のカニや魚類などを補食していると考えられる。イシイルカの主要な餌生物はハダカイワシや頭足類であり (大泉, 1998)、大槌湾沿岸の魚類が餌生物になるとは考えられない。しかしながら、大槌湾の大型魚類から検出されたブチルスズ化合物の残留濃度 (6.9-47 ng/g wet wt; 全体内当り又は筋肉中の濃度) は、先に述べた中深海性ハダカイワシにおける残留濃度 (ND-46 ng/g wet wt; 全体内当りの濃度) とほぼ同レベルであり、それら生物の残留レベルを比較することは三陸沖太平洋沿岸の汚染状況を代表するものと思われる。

このように生態系の各構成要素におけるブチルスズ化合物の残留濃度を比較した結果、海水-堆積物間または海水-生物間では数千~数万倍の濃縮が見られたが、生態系内の栄養段階の上昇に伴う著しい残留レベルの増加は認められなかった (Fig. 4-6)。このことは、これらブチルスズ化合物が食物連鎖によってほとんど濃縮されないことを示唆している。一般に PCBs や DDTs など生物蓄積性の高い脂溶性の有機塩素化合物は、食物連鎖によって顕著に濃縮されることが知られている (Tanabe et al., 1984; Tanabe & Tatsukawa, 1991)。すなわち、上記のようなブチルスズ化合物の蓄積・濃縮の傾向は、海洋生態系においてこれら物質が PCBs などの有機塩素化合物とは異なった挙動を示すことを意味する。こうした要因として、ブチルスズ化合物が、環境中や生体内で容易に分解されること (Kimmel et al., 1977; Lee, 1986, 1996; Fent, 1996) に加え、魚類や哺乳類 (ラット、マウスなど) の腸管からの吸収率 (5~30%) がかなり低いこと (Yamada et al., 1994; 荒川, 1994) などが挙げられる。また一般に、有機スズ化合物に対する代謝能力は、貝類や魚の幼生など生態系の低次生物より、哺乳類や成魚など高次生物で高いことが指摘されている (Fent, 1996)。このことも、食物連鎖を

通した残留レベルの上昇を抑制する要因となっているかもしれない。これまで実際の生態系を対象に、有機スズ化合物の濃縮傾向を検討した例は少なく (Bryan & Gibbs, 1991; Ståb et al., 1996)、とくにプランクトンから海棲哺乳類まで幅広い海洋生態系を対象に食物連鎖によるブチルスズ化合物の濃縮を総合的に検討した例は、本研究が初めてと思われる。但し、2-3-4「蓄積特性」Table 2-7に示したように、TBTや総ブチルスズ化合物のBMFs(被捕食者から捕食者への食物連鎖を通した濃縮の割合)は、様々な海洋生物において10を超えることが報告されており、こうした結果は、今回沿岸生態系で明らかにした上記の濃縮傾向を支持している。

一方、各生物種ごとの残留濃度に着目すると、生態系の中でも低次生物であるワレカラ類やその捕食者と考えられるタケギンボに、比較的高濃度の残留が認められ、ブチルスズ化合物の濃縮には種特異的性があることが示唆された。そこで、次節では海水中の平均TBT濃度と生体中濃度の比から生物濃縮係数を求め、他の水生生物とも比較しながら、これらの種特異的な蓄積を検討するとともに、ブチルスズ化合物組成に着目することによって、生物間の代謝能力の差との関連性について考察した。

<注解>

- ・ 小型鯨類の肝臓中 Σ BTs濃度から全体内当りの Σ BTs濃度を推算する方法

スナメリ肝臓中の Σ BTs負荷量は、全体内当りの負荷量の19%である(Iwata et al., 1995)。従って、

B.L.: 肝臓中の Σ BTs負荷量 (Burden of Σ BTs in Liver)

B.W.: 全体内当りの Σ BTs負荷量 (Burden of Σ BTs in Whole body)
として

$$B.L. = 0.19 \cdot B.W. \quad \dots(1)$$

また、スナメリの肝臓重量は全体重の2.3%である(Iwata et al., 1995)。従って、

C.L.: 肝臓中の Σ BTs濃度 (Conc. of Σ BTs in Liver)

C.W.: 全体内当りの Σ BTs濃度 (Conc. of Σ BTs in Whole body)

Wt: スナメリの全体重 (Body Weight)

として

$$B.L. = 0.023 \cdot C.L. \cdot Wt \quad \dots(2)$$

$$B.W. = C.W. \cdot Wt \quad \dots(3)$$

(2), (3) を (1) に代入して、整理すると

$$C.W. = 0.12 \cdot C.L.$$

個体サイズの大きい鯨類などの全体当たり濃度を正確に見積もるためには、各臓器・組織重量を計測し、それらの詳細分析を行わなくてはならない。しかしながら、その作業は容易ではない。スナメリなどの小型ハクジラ類では、以上のような関係式を用いることによって、肝臓濃度から全体当たりの濃度を概算することができる。但し今後の有機スズ化合物の体内分布に関する比較生物学的な検討結果によっては、これらの関係を確認、調整する必要がある。

本研究では、イシイルカがスナメリ同様小型のハクジラ類に属し、肝臓の全体重に占める割合 (1.2-3.7%; Miyazaki et al., 1986; 藤瀬, 1987) も類似していることから、この関係式を用いた。Kim et al. (1996a)も同様の情報、計算式に基づいて、ハナゴンドウの全体重当たりの濃度を推算している。

4-3-5 生物濃縮係数と残留組成

大槌湾海水中の TBT 平均濃度 (4.2 ng/l; St. 6, 7 を除く全ての地点の平均) と各生物の体内濃度の比から、生物濃縮係数 (Bioconcentration Factors: BCFs) を算出し、これまで報告されている水生生物の値と比較した (Table 4-3)。今回のように実際のフィールドから採取した試料に基づいて BCFs を求めた場合、水経路に加えて食物経路の取り込みもあるため、水経路のみの室内暴露実験で求めた値より大きく見積もられる可能性がある。しかしながら、タケキンボやワレカラ類の BCFs は、これまで野外や室内実験系で報告された魚類や端脚類の値に比べ、かなり大きなものであった。一方、タケキンボやワレカラ類以外の生物 (マアナゴやエゾイソアイナメ、ヨコエビ類、ムラサキイガイなど) の値は、これまで報告された魚類や端脚類、貝類の値にほぼ一致した。従って、BCF の面からみても、タケキンボやワレカラ類における特異的な蓄積が示唆される。また、このことから、これら生物が TBT の毒性影響に関して高いリスクを持つことが

Table 4-3. Bioconcentration factors (BCFs) for TBT in aquatic organisms

Species	BCF*	Reference
Fish		
Sheepshead minnow, <i>Cyprinodon variegatus</i>	2600	Ward et al., 1981
Rainbow trout, <i>Salmo gairdneri</i>	410	Martin et al., 1989
Guppy, <i>Lebistes tetriculus</i>	240 - 460	Tsuda et al., 1990
Minnow (larvae), <i>Phoxinus phoxinus</i>	410 - 540	Fent 1991
Goldfish, <i>Carassius auratus</i>	2 000	Tsuda et al., 1991
Mullet, <i>Mugil cephalus</i>	2 300 - 3 000	Yamada et al., 1992
Filefish, <i>Rudarius ercodes</i>	3 200 - 3 600	Yamada et al., 1992
Red sea bream, <i>Pagrus major</i>	9 400 - 11 000	Yamada et al., 1992
Grayling (larvae), <i>Thymallus thymallus</i>	2 000	Fent and Looser, 1995
Morid cod, <i>Physiculus maximowiczi</i>	1 200	This study
Conger-ell, <i>Conger myriaster</i>	3 300	This study
Gunnels, <i>Pholis crassispina</i>	19 000 - 50 000	This study
Amphipods		
Gammarid, <i>Rhepoxynius abronius</i>	360**	Meadour et al., 1993
Gammarid, <i>Eohaustorius estuarius</i>	6 300**	Meadour et al., 1993
Gammarid, <i>Jassa</i> sp.	2 700	This study
Caprellid†	14 000 - 33 000	This study
Mollusks		
Blue mussel, <i>Mytilus edulis</i>	1 500 - 7 300	Loughlin and French, 1988
Blue mussel, <i>M. edulis</i>	7 000 - 19 000	Zuolian and Jensen, 1989
Blue mussel, <i>M. edulis</i>	10 000	Suzuki et al., 1998
Mussel, <i>Mytilus graynus</i>	11 000	Suzuki et al., 1999
Mussel, <i>Mytilus galloprovincialis</i>	11 000	This study
Oyster, <i>Crassostrea gigas</i>	2 000 - 6 000	Waldock et al., 1983
Oyster, <i>Ostrea edulis</i>	1 000 - 1 500	Waldock et al., 1984
Oyster, <i>Crassostrea gigas</i>	16 000	Waldock et al., 1987
Gmelin, <i>Nucella lima</i>	2 200 - 2 900	Stickle et al., 1990
Dog-whelk, <i>Nucella lapillus</i>	29 000**	Bryan and Gibbs, 1991
Soft-shelled clam, <i>Mya arenaria</i>	5 700 - 220 000	Kure and Depledge, 1994
Rock shell, <i>Thais clavigera</i>	5 000 - 10 000	Horiguchi et al., 1995

* Values rounded to two-figure number for the comparison

** BCFs estimated with the assumption of 80 % of moisture content in the tissue of organisms

† Minimum BCF in *Caprella subinermis* to maximum in *Caprella penantis* S-type

示唆される。

ブチルスズ化合物の蓄積性や TBT の影響に対する生物の感受性に関して、生物固有の代謝能力がそれらを左右する一要因となっていると思われる (Lee, 1986, 1996; Fent, 1996; 堀口, 1996)。そこで、これら大槌湾沿岸生物中のブチルスズ化合物組成と残留レベルの関連に着目すると、高濃縮を示したワレカラ類やタケギンボなど生態系の低次生物を中心に親化合物である TBT の優先的残留がみられた (Fig. 4-7)。また、類似の栄養段階にあると考えられる魚類や端脚類の中でも、種によってかなり組成が異なっており、分解生成物の割合が多い種 (e.g. ヨコエビ類、エゾイソアイナメ) は、先の生物種に比べ、低い蓄積レベルを示した。

以上の結果は、TBT 代謝能力の弱い生物種では、その残留レベルの上昇が起こることを示唆している。また、ワレカラ類は珪藻プランクトンなどからなるデトライタス (浮遊有機物片) を摂食していることから (Nagasawa & Nemoto, 1988)、プランクトン中の高い残留濃度が、これら代謝能力の弱いワレカラ類やその捕食者であるタケギンボに反映しているのかもしれない。すなわち、代謝能力の弱い生物においては食物連鎖を通した生物濃縮も、その残留レベルを上昇させる一要因となっていることが推察される。さらに、ブチルスズ化合物の場合、生物固有の生理、生態学的特性 (代謝能力や食性、栄養段階の差など) が、その蓄積パターンを決める大きな要因となっているように思われる。2-3-4「蓄積特性」で述べたように、これらブチルスズ化合物が、有機塩素化合物のように鰓を通した水-生物間の平衡分配が主要な濃縮メカニズムとなっている脂溶性物質 (Tanabe et al., 1984) と異なった挙動をとることは明白である。

これまでワレカラ類やタケギンボについて有機スズ化合物の蓄積を報告した例はなく、本研究によりはじめて上記のことが明らかにされた。これら生物は TBT など有機スズ化合物の毒性に対し敏感であるとも考えられ、その潜在的な影響が懸念される。最近、ワレカラ類とヨコエビ類に対して、TBT の暴露実験を行ったところ、ヨコエビ類よりもワレカラ類の方がその急性毒性に対し、敏感であったことが報告されている (大地, 1999)。Lee (1986, 1996) は、カキや巻貝などで TBT による毒性影響が顕在化している一因として、これら貝類では TBT の代謝・無毒化に関与するチトクロム P-450 系代謝酵素の活性が低いことを指摘している。ワレカラ類やタケギンボにおける薬物代謝酵素活性のデータは無いが、今後はそうした生化学的な面からもこれら蓄積に関する種間差につ

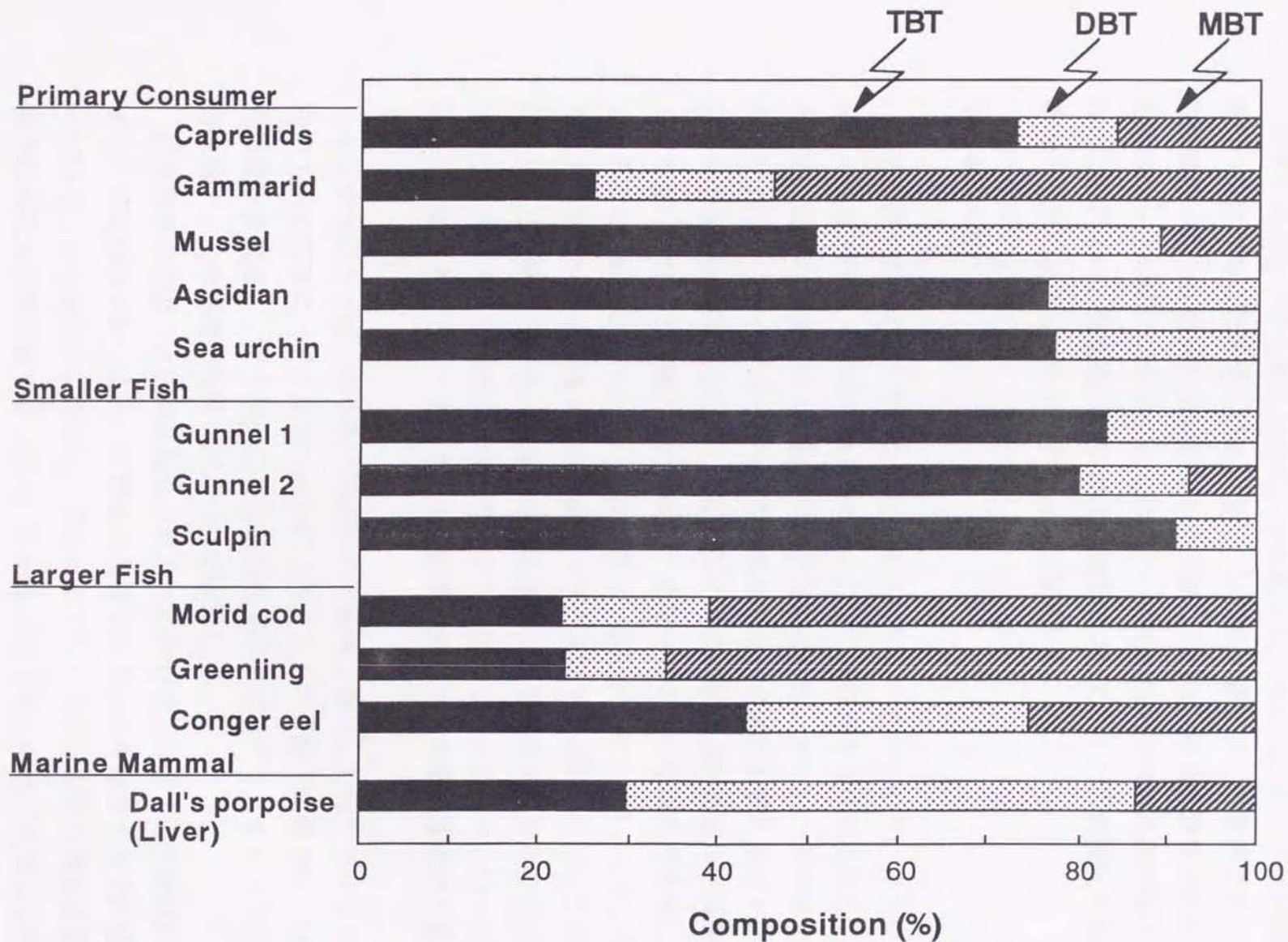


Fig. 4-7. Butyltin compositions in the whole-homogenized soft tissues or muscle of various marine organisms from Otsuchi Bay and in the liver of Dall's porpoises cited from Tanabe et al. (1998). Common names used in this figure such as caprellids, gammarids, mussels, ascidians, sea urchins, gunnels 1 and 2, sculpins, morid cods, greenlings, conger eels and Dall's porpoises indicate those species shown in Table 1.

いて考察する研究が必要と思われる。

海洋生態系における有機スズ化合物の汚染を早期に把握し、その影響を評価するためにも、汚染に対し高いリスクを持つ生物、すなわちワレカラ類のような特異な蓄積を示す生物を対象に、今後様々な環境でモニタリングや影響評価を行う必要があると考えられる。また、本研究の結果は、生態系の中に特異な生理機能をもつ生物が存在することを示唆している。海洋生態系全体の膨大な生物種から見れば、ごく一部の生物においてその汚染現状や濃縮特性が検討されたに過ぎない。生態系内の多様な生物種について、その蓄積特性を比較生物学的な視点でスクリーニングする研究が望まれる。

4-4 小括

養殖漁網や船舶の防汚塗料などに使用されたトリブチルスズ (TBT) やトリフェニルスズ (TPT) などの有機スズ化合物は、沿岸海洋などの開放系で使用されたため、周囲の環境や多くの海洋生物が汚染された。また、一部の巻き貝や二枚貝などに対してインボセックスや貝殻変形などの毒性影響を及ぼすことから、最近大きな社会的関心を集めている。TBT を含む防汚塗料の使用が規制された現在でも、これらの有機スズ化合物は、沿岸一帯の多様な環境や生物に残留していることが報告されており、その長期的な影響が懸念される。しかしながら、海洋生態系における有機スズ化合物の分布や蓄積を包括的に検討した例は少ない。とくに生物の代謝能力の違いや食物連鎖による濃縮が、実際の海洋生態系における有機スズ化合物の蓄積にどのように関与しているのかといった課題は、ほとんど解明されておらず、その生態影響理解のための基礎情報は不足している。

そこで本研究では、岩手県三陸海岸の大槌湾で採取した海水と多様な栄養段階の生物を対象に、ブチルスズ化合物 (TBT とその分解代謝物 DBT, MBT) の残留濃度を測定し、その汚染の現状、沿岸生態系におけるブチルスズ化合物の分布および生物蓄積の特性などについて検討した。

化学分析の結果、大槌湾数地点の海水・堆積物および全ての生物試料からブチルスズ化合物が検出され、生態系の低次から高次の生物まで広く汚染が広がっていることを明らかにできた。海水中のブチルスズ化合物の残留濃度は、湾奥部にある大槌港付近で最も高く、27 ng/L であった。海水中の残留濃度レベル

は、大槌港から離れるに従って減少することから、ブチルスズ化合物の排出源は港湾地区にあり、海洋環境中におけるこれら物質の拡散性は小さいことが示唆された。堆積物コア中のブチルスズ化合物は、特定の深さで残留濃度のピークを示した。Pb 同位体による年代測定の結果から、ピーク層の堆積年代は1980年代と推定された。従って、大槌湾におけるブチルスズ化合物の使用は、1980年代にピークに達し、その後漸減しているものと推察された。またコア層の上下でブチルスズ化合物の組成に大きな変化がないことから、堆積物中のブチルスズ化合物の分解は遅く、長期に渡って残存することが示唆された。大槌湾の海水や堆積物のブチルスズ化合物残留レベルは、大槌港近辺を除けば、日本の他の沿岸域と同程度かやや低いレベルであった。

海水、堆積物と各栄養段階の生物のブチルスズ化合物濃度を比較したところ、海水-生物間では数千～数万倍の濃縮が見られたが、生態系内の栄養段階上昇に伴う著しい残留レベルの増加は認められなかった。魚介類中の残留レベルは、日本の他の沿岸域に比べ同程度か低値であったが、ワレカラ類やタケギンボでは比較的高濃度の蓄積が認められた。こうした海洋生態系におけるブチルスズ化合物の蓄積挙動は、海棲哺乳類など生態系の高次生物に顕著に濃縮されるPCBsなどの有機塩素化合物とは異なっており、生物の生態学的、生理学的な要因がこれら物質の蓄積に関与していることが推察された。

さらにブチルスズ化合物の残留組成や生物濃縮係数を検討した結果、これら物質を高濃縮していたワレカラ類やタケギンボは他の生物種に比べ、親化合物のTBTが高い割合で残留しており、生物濃縮係数も大きいことが明らかとなった。従って、これら生物はTBTに対する代謝分解能力が弱く、特異な蓄積性を持つことが推察された。これらの結果は、環境中の有機スズ汚染レベルが低くても、TBT代謝能力の弱い生物種では、有機スズ化合物の高濃縮が起ることを示唆している。従って、海洋生態系における有機スズ化合物の汚染を早期に把握し、その影響を評価するためには、汚染に対し高いリスクを持つ生物、すなわち特異な蓄積を示す生物を対象に、モニタリングや影響評価を行う必要がある。

第5章 総括

有機塩素化合物や重金属などの有害物質による海洋汚染は地球的規模で広がりを見せ、生態系への蓄積や影響が懸念されている。こうしたなかで深海底は有害物質の最終的な到達点であり、たまり場となることが早くから指摘されてきたが、試料採集上の制約などにより、本格的な汚染調査はほとんど行われていない。深海底に関する研究の遅れは、地球汚染全体の理解にとって大きな隘路となっている。また最近、有機塩素化合物や有機スズ化合物など人為起源の有害物質が、野生生物の内分泌系などに作用し、その発達や生殖機能に影響を及ぼすこと、大量死や繁殖率低下の引き金となる可能性も指摘され、大きな社会的関心を集めている。しかしながら、深海生物における汚染の現状や蓄積の特徴などについては未解明な点も多く、その潜在的影響の可能性などについても充分議論されていない。とくに一部魚介類への影響が顕在化している有機スズ化合物については、海洋生態系食物連鎖による濃縮や挙動、蓄積に関する種間差などが充分に解明されていないことに加え、これまで深海汚染に関する研究が全く行われていないことから、深海生態系におけるその影響を理解するための情報が大幅に欠落している。

駿河湾は、湾岸一帯が比較的人間活動の活発な地域であること、また、陸岸から急な傾斜で落ち込む特徴的な深海系を有していることなどから、有害物質による深海汚染の現状を調査するのに適している。そこで本研究では駿河湾深海底から採取した多様な生物と浅海性魚類を対象に有機塩素化合物（PCBs, DDTs, CHLs, HCHs, HCB）およびブチルスズ化合物（TBT, DBT, MBT）を測定し、これら物質による汚染の現状と蓄積特性について検討した。さらに、これら駿河湾沿岸の生物に加え、外洋性の深海生物についても汚染の実態を調査した。すなわち、東北沖から採取した中深海性ハダカイワシ（Myctophids）を対象に上記物質を測定し、外洋深海域における汚染の実態を把握するとともに、有害物質の水平的、鉛直的な分布と動態について考察した。加えて、ブチルスズ化合物の沿岸生態系における分布や生物濃縮の機作を探るため、岩手県の大槌湾をモデルに、海水や堆積物、各栄養段階の多様な海洋生物を対象に、ブチルスズ化合物の残留濃度を測定し、その蓄積特性について考察した。

化学分析の結果、供試した全ての駿河湾深海生物（魚類 8 種、甲殻類 9 種、

頭足類 4 種、棘皮動物 4 種、貝類 1 種を含む計 159 検体) から有機塩素化合物およびブチルスズ化合物が検出された。有機塩素化合物に関しては、PCBs が最も高い残留濃度(380~2800 ng/g 脂肪重当り)を示し、次いで DDTs>CHLs>HCHs>HCB の順であった。有機塩素系殺虫剤に比べ、PCBs の汚染が顕在化していることは、その高い生物蓄積性を示唆するとともに、コンデンサー等の閉鎖系用途に使用された PCB が、今なお環境中へ流出していることを示している。深海生物から有機塩素化合物を検出した例はこれまでわずか 10 例しかないが、駿河湾深海生物の PCBs や DDTs の汚染レベルをそれらのデータと比較すると、北極海などの外洋域とほぼ同程度であった。

一方、ブチルスズ化合物の残留濃度は、深海魚や頭足類の肝臓、甲殻類の肝臓などで、数 100 ppb (湿重当り) のレベルに達していた。これまで深海生物から有機スズ化合物を検出した報告はなく、この研究が初めてと思われる。また、これら深海生物におけるブチルスズ化合物の汚染は東京湾や他の先進諸国沿岸域に匹敵するレベルであった。以上の結果から、駿河湾ではブチルスズ化合物による汚染が顕在化しており、その影響は深海にまで広がっていることが明らかとなった。

駿河湾の深海魚と浅海性魚類の残留濃度を比較すると、有機塩素化合物に関してはほぼ同程度、ブチルスズ化合物に関しては浅海性魚類で高かった。魚類でみられた鉛直分布の特徴は、これら物質の物理化学的な挙動や表層海域への流入量の違いに起因すると考えられる。とくに今なお船舶塗料や工業用薬剤としての利用が続くブチルスズ化合物の場合、浅海域に相当量の汚染負荷があり、その影響は今後深海に及ぶ可能性がある。

深海生物におけるこれら有害物質の蓄積特性を検討したところ、ブチルスズ化合物の場合、有機塩素化合物のように脂肪含量に依存した蓄積は示さず、むしろ臓器・組織中のタンパクに結合して存在する有機水銀に類似していることが推察された。またこれら物質は、深海生物の中でも腐肉食性の甲殻類や肉食大型魚類などに比較的高濃度で残留しており、食性や食物連鎖など栄養段階の違いがこれら有害物質の蓄積を決める一要因と考えられた。DDTs など有機塩素化合物の残留組成に着目すると、ほとんどの深海生物で安定な代謝物、異性体の蓄積が卓越しており、日本で早くから規制された有機塩素化合物の環境負荷は低減していることが示唆された。一方、ブチルスズ化合物の組成に着目すると、親化合物である TBT の卓越的な残留が認められ、深海環境への新しい TBT

の流入が示唆されるとともに、深海生物の TBT 分解能力はかなり弱いことが窺われた。

さらに、東北沖より採取した中深海性ハダカイワシからも有機塩素化合物とブチルスズ化合物が検出され、この種の人為起源有害物質による汚染が外洋の深海生態系にまで広がっていることが明らかとなった。有機塩素化合物の中でも、PCBs または DDTs が最も高い濃度を示し、次いで $\text{CHLs} \geq \text{HCHs} > \text{HCB}$ の順であった。ハダカイワシで見られた PCBs や CHLs、ブチルスズ化合物の濃度は、駿河湾の深海魚や日本沿岸の魚介類に比べ低値であった。一方、DDTs や HCHs、HCB に関しては沿岸性の魚介類とハダカイワシの間で顕著な差が認められず、これら物質が日本沿岸から外洋域まで均質に分布していることがわかった。これらの原因として、一部のコンデンサーなど電機機器に含まれる PCBs やシロアリ駆除剤として 1986 年まで使用された CHLs の日本沿岸域における汚染レベルが今なお高いこと、我が国で早い時期に禁止された DDTs や HCHs の沿岸域における汚染が低下し、広域拡散したことをなどが考えられる。

また、ハダカイワシの鉛直移動パターンと有害物質の蓄積濃度の関係について検討したところ、PCBs や DDTs、CHLs に関してはより深層に生息するハダカイワシで高濃度の蓄積が認められたのに対し、HCHs や HCB、BTs に関しては表層に鉛直移動する種で相対的に高い濃度がみられた。ハダカイワシ種間で見られた蓄積レベルの差は、これまで報告されている外洋海水中の HCHs 濃度の鉛直分布と一致しており、水柱におけるこれら有害物質の動態を反映しているものと推察された。すなわち、有機塩素化合物のなかでも比較的分子量が小さく、大気に拡散しやすい HCHs や HCB は、深層よりも表層で相対的に高い濃度分布を示すが、分子量が大きく粒子吸着性の高い PCBs や DDTs、CHLs は、深層に汚染の極大が残存するものと考えられた。一方、ブチルスズ化合物の鉛直分布は、表層域への最近の流入を示唆している。

また有機塩素化合物の場合、沿岸（駿河湾）と外洋域（東北沖）で鉛直分布の態様が異なっていたが、このことは、海流やそれに伴う物質の循環がこれら海域で異なるためと考えられた。とくに、親潮域に分布するハダカイワシに高濃度の PCBs や DDTs の残留が認められたことは、それらに汚染されたオホーツク海の水塊がこの海域へ流入することを示唆しており、最近の海洋物理学、海洋化学の研究結果とも一致していた。

また、大槌湾の沿岸生態系を対象とした研究では、海水・堆積物および全て

の生物試料よりブチルスズ化合物が検出され、生態系の低次から高次の生物までその汚染が広がっていることを明らかにできた。海水やプランクトン中のブチルスズ化合物濃度は、湾奥部にある大槌港付近で最も高く、大槌港から離れるに従って減少することから、これら物質の排出源は港湾地区にあり、その拡散性は低いことが推察された。堆積物中の残留濃度の鉛直変化は、1980年代にピークを迎え、その後低下しており、大槌湾におけるブチルスズ化合物の使用を反映すると思われる。大槌湾の海水や堆積物中の有機スズ化合物残留レベルは、日本の他の沿岸域と比べると、同程度かやや低い傾向にあった。

海水と各栄養段階の生物のブチルスズ化合物濃度を比較したところ、海水-生物間では数千~数万倍の濃縮が見られたが、生態系の栄養段階上昇に伴う残留レベルの増大は認められなかった。魚介類中の残留レベルは、低値であったが、ワレカラ類やタケギンボは東京湾沿岸の生物に匹敵する残留濃度を示した。ブチルスズ化合物の残留組成や生物濃縮係数を検討した結果、これらの生物は他の生物種に比べTBT分解能力が弱く、特異な蓄積性を持つことが推察された。このことは、海洋生態系を構成する生物の中にはTBT分解能力が弱く、ブチルスズ化合物を高濃縮する生物が存在することを示している。従って、海洋生態系における有機スズ化合物汚染を早期に把握し、その影響を評価するためには、汚染に対し高いリスクを持つ生物、すなわち特異な蓄積を示す生物を対象に、汚染のモニタリングを行う必要がある。

以上本研究結果から、日本沿岸や外洋の深海生物に多様な有機塩素化合物およびブチルスズ化合物の残留が認められ、この種の有害物質による汚染が外洋の深海環境を含め地球規模で拡大していることが明らかとなった。とくに一部の有機塩素化合物やブチルスズ化合物をこれまで外洋の深海生物から検出した例は皆無であり、本研究で深海生態系における汚染の現状と広がりを初めて確認できたことは意義深い。今後は、これらの物質による潜在的な影響を深海生物を含めた多様な海洋生物において、地球規模で検証する必要がある。一部の有機塩素化合物や有機スズ化合物による内分泌攪乱作用などの毒性影響を調査するためには、生体内の薬物代謝酵素活性やホルモンレベル、免疫応答の測定など生化学的なアプローチも必要になるだろう。また、ブチルスズ化合物の蓄積パターンは、生物の代謝能力や食性、栄養段階などの生理・生態的特性に強く関連していることが示唆された。従って、様々な生態系をモデルに、その蓄積の

態様を決める環境的・生態的・生理的な要因について解明し、有機スズ化合物の環境動態の解析や生態影響の評価を包括的に行うことが望まれる。

本研究によって、有機塩素化合物やブチルスズ化合物による深海汚染の一端が明らかとなったが、対象とした海域、物質ともに限られている。とくに、現在社会的に注目されているダイオキシン類などの強毒性物質に関する深海汚染の情報が皆無であり、その汚染の実態を調査することが今後の大きな課題として残されている。深海環境からの採水や採泥は困難を極めるため、とくに微量元素やダイオキシン類などによる汚染の調査にあたっては、それら物質を高濃縮する生物を指標としてモニタリングを行うことが有効と思われる。本研究では、一部深海生物における有害物質の蓄積の特徴が明らかとなったが、ハダカイワシやオオグソクムシなど深海に広く分布する生物は深海汚染モニタリングのための指標生物として活用できると思われる。今後多様な深海域で汚染のモニタリングを行い、深海環境における有害物質の分布やゆくえ、消長を地球規模で把握し、その物理学的、化学的、生物学的なプロセスをさらに解明することが課題である。

謝辞

本研究は愛媛大学沿岸環境科学研究センター・田辺信介教授のご指導のもとに行われたものであり、同教授に心より感謝いたします。

駿河湾深海生物の汚染に関する研究は、「深海性動物相の解明と海洋生態系保護に関する基礎研究—1993年～1996年度—（国立科学博物館動物研究部・愛媛大学環境化学）」の一環として行われました。深海生物試料の採取にあたっては、国立科学博物館動物研究部の方々にご協力いただきました。とくに窪寺恒己博士には、深海生物の生態学的情報についてご教示頂くとともに、投稿論文の作成にあたって多くのご助言を頂きました。心からお礼申し上げます。

東北沖ハダカイワシの汚染に関する研究では、東京大学海洋研究所の川口弘一教授に試料をご提供頂きました。また、その生態学的情報についてご教示を頂くとともに、投稿論文の作成にあたって様々なご尽力を頂きました。心より感謝いたします。

大槌湾沿岸生態系の汚染に関する研究は、「大槌湾および沿岸における生態学的研究—1994年～1996年度—（東京大学海洋研究所大槌臨海センター・神戸女学院大学人間科学・大阪市環境科学研究所・愛媛大学環境化学）」の一環として行われました。大槌湾の試料の採取にあたっては、東京大学海洋研究所大槌臨海センターの所員の方々にご協力いただきました。とくに宮崎信之教授、竹内一郎博士には、様々な海洋生物の生態学的情報に関してご教示頂くとともに、本研究をまとめるにあたって多くのご助言を頂きました。厚くお礼を申し上げます。

また、神戸女学院大学の川合真一郎教授、山本義和教授、大阪市環境科学研究所の福島実博士、張野宏也博士には有機スズ化合物の分析法や研究全般に関して幅広く有益なご助言を頂きました。深く感謝いたします。

また、投稿論文の英語の添削はミシガン州立大学の K. Kannan 博士にご協力頂きました。深く感謝いたします。

最後に、本研究の遂行にあたり様々な有形無形のご協力をいただいた愛媛大学農学部環境化学研究室の皆様は心より感謝いたします。とくに試料の分析にご協力いただいた方々に厚くお礼を申し上げます。皆さまの今後のご活躍をお祈りいたします。

引用文献

- Adelman, D., K. R. Hinga & M. E. Q. Pilson (1990). Biogeochemistry of butyltins in an enclosed marine ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1027-1032.
- Addison, R. F. & M. E. Zink (1975). The metabolism of some DDT-type compounds by brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *Environ. Qual. Saf.* **3**, 500-506.
- Alzieu, Cl., J. Sanjuan, J. P. Deltreil & M. Borel (1986). Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell abnormalities. *Mar. Pollut. Bull.* **17**, 494-498.
- Alzieu, C. (1996). Biological effects of tributyltin on marine organisms. In: *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. (de Mora, S. J. ed.), Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp 167-211.
- Aono, S., S. Tanabe, Y. Fujise, H. Kato & R. Tatsukawa (1997). Persistent organochlorine in minke whale (*Balaenoptera acutorostrata*) and their prey species from the Antarctic and the North Pacific. *Environ. Pollut.* **98**, 81-89.
- Baird, R. C., N. P. Thompson, T. L. Hopkins & W. R. Weiss (1975). Chlorinated hydrocarbons in mesopelagic fishes of the eastern Gulf of Mexico. *Bull. Mar. Sci.* **25**, 473-481.
- Barber, R. T. & S. M. Warlen (1979). Organochlorine insecticide residues in deep sea fish from 2500 m in the Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* **13**, 1146-1148.
- Batley, G. (1996). The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In: *Tributyltin: case study of an environmental contaminant* (de Mora, S.J. ed.), Cambridge University Press, Cambridge, pp. 139-166.
- Berg, V., K. I. Ugland, N. R. Hareide, P. E. Aspholm, A. Polder & J. U. Skaare (1997). Organochlorine contamination in deep-sea fish from the Davis Strait. *Mar. Environ. Res.* **44**, 135-148.
- Berg, V., A. Polder & J. U. Skaare (1998). Organochlorines in deep-sea fish from the Nordfjord. *Chemosphere* **38**, 275-282.
- Bidleman, T. F., C. P. Rice & C. E. Olney (1976). High molecular weight chlorinated hydrocarbons in the air and sea: rate and mechanisms of air/sea transfer. In: *Marine Pollutant Transfer*. (Windom, H. L. & R. A. Duce, eds.), Skidaway Institute of Oceanography, pp 323-351.
- Bidleman, T. F., G. W. Patton, M. D. Walla, B. T. Hargrave, W. P. Vass, P. Erickson, B. Fowler, V. Scott & D. J. Gregor (1989). Toxaphene and other organochlorines in Arctic Ocean fauna: evidence for atmospheric delivery. *Arctic* **42**, 307-313.
- Bryan, G. W., P. E. Gibbs, L. G. Hummerstone & G. R. Burt (1989). Uptake and transformation of ¹⁴C-labelled tributyltin chloride by the dog-whelk, *Nucella lapillus*: importance of absorption from the diet. *Mar. Environ. Res.* **28**, 241-245.
- Bryan, G. W. & P. E. Gibbs (1991). Impact of low concentrations of tributyltin (TBT) on marine organisms: a review. In: *Metal ecotoxicology: concepts and applications*. (Newman, M. C. & A. W. McIntosh, eds.), Lewis Publishers, Mich., pp 323-361.
- Caine, E. A. (1989). Caprellid amphipod behavior and predatory strikes by fish. *J. Exp.*

- Mar. Biol. Ecol.* **126**, 173-180.
- Childress, J. J. & G. N. Somero (1979). Depth-related enzymic activities In muscle, brain and heart of deep-living pelagic marine teleosts. *Mar. Biol.* **52**, 273-283.
- Clayton, J. R. Jr., S. P. Pavlou, & N. F. Breitner (1977). Polychlorinated biphenyls in coastal marine zooplankton: bioaccumulation by equilibrium partitioning. *Environ. Sci. Technol.* **11**, 676-682.
- Colborn, T & M. J. Smolen (1996). Epidemiological analysis of persistent organochlorine contaminants in cetacean. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **146**, 91-172.
- Colombo, J. C., C. Bilos, M. Campanaro, M.-J. Rodriguez Presa & J. A. Catoggio (1995). Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides by Asiatic clam *Corbicula fluminea*: its use as sentinel organism in the Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 914-927.
- Davies, A. G. & P. J. Smith (1980). Recent advances in organotin chemistry. *Adv. inorg. Chem. Radiochem.* **23**, 1-77.
- Davies, I. M. & J. C. McKie (1987). Accumulation of total tin and tributyltin in muscle tissue farmed Atlantic salmon. *Mar. Pollut. Bull.* **18**, 405-407.
- Dowson, P. H., J. M. Bubb & J. N. Lester (1993). A study of the partitioning and sorptive behavior of butyltins in the aquatic environment. *Appl. Organomet. Chem.* **7**, 623-633.
- Evans, D. W. & R. B. Laughlin (1984). Accumulation of bis(tributyltin)oxide by the mud crab, *Rhithropanopeus harrisii*. *Chemosphere.* **13**, 213-219.
- Escartin, E & C. Porte (1999). Hydroxylated PAHs in bile of deep-sea fish. Relationship with xenobiotic metabolizing enzymes. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2710-2714.
- Fent, K. (1991). Bioconcentration and elimination of tributyltin chloride by embryos and larvae of minnows *Phoxinus phoxinus*. *Aquat. Toxicol.* **20**, 147-158.
- Fent, K. & P. W. Looser (1995). Bioaccumulation and bioavailability of tributyltin chloride: influence of pH and humic acids. *Wat. Res.* **29**, 1631-1637.
- Fent, K. (1996). Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* **26**, 1-117.
- Garcia-Romero, B., T. L. Wade, G. G. Salata & J. M. Brooks (1993). Butyltin concentrations in oysters from the gulf of Mexico from 1989 to 1991. *Environ. Pollut.* **81**, 103-111.
- Gibbs, P. E. & G. W. Bryan (1996). TBT-induced imposex in neogastropod snails: masculinization to mass extinction. In: *Tributyltin: case study of an environmental contaminant* (de Mora, S.J. ed.), Cambridge University Press, Cambridge, pp. 212-276.
- Gjosæter, J. & K. Kawaguchi (1980). A review of the world resources of mesopelagic fish. *FAO Fish Tech. Rep.* **193**, 1-151.
- Goldberg, E. D. (1975). Synthetic organochlorines in the sea. *Pro. R. Soc. Lond. Ser. B* **189**, 277-289.
- Goldberg, E. G. (1986). TBT an environmental dilemma. *Environment* **28**, 17-20, 42-44.
- Grinwis, G. C. M., A. Boonstra, E. J. van den Brandhof, J. A. M. A. Dormans, M.

- Engelsma, R. V. Kuiper, H. van Loveren, P. W. Wester, M. A. Vaal, A. D. Vethaak & J. G. Vos. (1998). Short-term toxicity of bis(tri-*n*-butyltin)oxide in flounder (*Platichthys flesus*): Pathology and immune function. *Aquat. Toxicol.* **42**, 15-36.
- Guruge, K. S., S. Tanabe, H. Iwata, R. Tatsukawa & S. Yamagishi (1996). Distribution, biomagnification, and elimination of butyltin compounds residues in common cormorants (*Phalacrocorax carbo*) from Lake Biwa, Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **31**, 210-217.
- Guruge, K. S., S. Tanabe, M. Fukuda, S. Yamagishi & R. Tatsukawa (1997). Comparative tissue distribution of butyltin compound residues in common cormorants (*Phalacrocorax carbo*) from Japan. *Toxicol. Environ. Chem.* **58**, 197-208.
- Harding, G. C., R. J. LeBlanc, W. P. Vass, R. F. Addison, B. T. Hargrave, S. Pearre, A. Dupuis & P. F. Brodie. (1997). Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the marine pelagic food web, based on seasonal study in the southern Gulf of St. Lawrence, 1976-1977. *Mar. Chem.* **56**, 145-179.
- Harino, H. & M. Fukushima (1992). Simultaneous determination of butyltin and phenyltin compounds in the aquatic environment by gas chromatography. *Anal. Chim. Acta* **246**, 91-96.
- Harino, H., M. Fukushima, Y. Yamamoto, S. Kawai & N. Miyazaki (1998a). Organotin compounds in water, sediment, and biological samples from the Port of Osaka, Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **35**, 558-564.
- Harino, H., M. Fukushima, Y. Yamamoto, S. Kawai & N. Miyazaki (1998b). Contamination of butyltin and phenyltin compounds in the marine environment of Otsuchi Bay, Japan. *Environ. Pollut.* **101**, 209-214.
- Harino, H., M. Fukushima & S. Kawai (1999). Temporal trends of organotin compounds in the aquatic environment of the Port of Osaka, Japan. *Environ. Pollut.* **105**, 1-7.
- Hargrave, B. T., W. P. Vass, P. E. Erickson, & B. R. Fowler (1988). Atmospheric transport of organochlorines to the Arctic Ocean. *Tellus* **40B**, 480-493.
- Hargrave, B. T., G. C. Harding, W. P. Vass, P. E. Erickson, B. R. Fowler & V. Scott (1992). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the Arctic Ocean food web. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **22**, 41-54.
- Harvey, G. R., H. P. Miklas, V. T. Bowen & W. G. Steinhauer (1974). Observations on the distribution of chlorinated hydrocarbons in Atlantic Ocean organisms. *J. Mar. Res.* **32**, 103-118.
- Harvey, G. R. & W. G. Steinhauer (1976). Biogeochemistry of PCB and DDT in the north Atlantic. In: *Environmental Biogeochemistry* (Nriagu, J. O. ed.), Ann Arbor Science Publishers, Mich., pp 203-231.
- Higashiyama, T., H. Shiraishi, A. Otsuki & S. Hashimoto (1991). Concentrations of organotin compounds in blue mussels from the wharves of Tokyo Bay. *Mar. Pollut. Bull.* **22**, 585-587.
- Horiguchi, T., H. Shiraishi, M. Shimizu, S. Yamazaki & M. Morita (1995). Imposed in Japanese gastropods (Neogastropoda and Mesogastropoda): Effects of tributyltin and triphenyltin from antifouling paints. *Mar. Pollut. Bull.* **31**, 402-405.

- Horiguchi, T., H. S. Cho, T. Sakuma, H. Shiraishi, Y. Shibata, M. Morita & M. Shimizu (1999). Present status on organotin contamination and imposex in Japanese gastropods. In: *Abstract book: Second Meeting of Japan Society of Endocrine Disrupters Research*, 9-10 December, 1999, Koube, Japan, pp. 114.
- Hung, T. C., T. Y. Lee & T. F. Liao (1998). Determination of butyltins and phenyltins in oysters and fishes from Taiwan coastal waters. *Environ. Pollut.* **102**, 197-203.
- Iwata, H., S. Tanabe & R. Tatsukawa (1993). Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1080-1098.
- Iwata, H., S. Tanabe, N. Sakai, A. Nishimura, & R. Tatsukawa (1994a). Geographical distributions of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. *Environ. Pollut.* **85**, 15-33.
- Iwata, H., S. Tanabe, N. Miyazaki & R. Tatsukawa (1994b). Detection of butyltin compound residues in the blubber of marine mammals. *Mar. Pollut. Bull.* **28**, 607-612.
- Iwata, H., S. Tanabe, T. Mizuno & R. Tatsukawa (1995a). High accumulation of toxic butyltins in marine mammals from the Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2959-2962.
- Iwata, H., S. Tanabe, E. Ouchi & R. Tatsukawa (1995b). Persistent organochlorine in air and water from east Siberia. In: *Abstracts, Second SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) World Congress*, Vancouver, BC, Canada, 5-9 Nov., 1995, pp. 77.
- Kannan, K., Y. Yasunaga, H. Iwata, H. Ichihashi, S. Tanabe & R. Tatsukawa (1995a). Concentrations of heavy metals, organochlorines, and organotins in Horseshoe Crab, *Tachypleus tridentatus*, from Japanese coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **28**, 40-47.
- Kannan, K., S. Tanabe, H. Iwata & R. Tatsukawa (1995b). Butyltins in muscle and liver of fish collected from certain Asian and Oceanian countries. *Environ. Pollut.* **90**, 279-290.
- Kannan, K., S. Tanabe, R. Tatsukawa & R. J. Williams (1995c). Butyltin residues in fish from Australia, Papua New Guinea and The Solomon Islands. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **61**, 263-273.
- Kannan, K., S. Corsolini, S. Focardi, S. Tanabe & R. Tatsukawa (1996). Accumulation pattern of butyltin compounds in dolphin, tuna and shark collected from Italian coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **31**, 19-23.
- Kannan, K., K. Senthilkumar, B. G. Loganathan, S. Takahashi, D. K. Odell & S. Tanabe (1997a). Elevated levels of tributyltin and its breakdown products in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) found stranded along the US Atlantic and Gulf coasts. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 296-301.
- Kannan, K., K. Senthilkumar & R. K. Sinha (1997b). Sources and accumulation of butyltin compounds in Ganges river dolphin, *Platanista gangetica*. *Appl. Organomet.*

- Chem.* **11**, 223-230.
- Kannan, N., N. Yamashita, G. Petrick & J. C. Duiker (1998). Polychlorinated biphenyls and nonylphenols in the Sea of Japan. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1747-1753.
- Kawano, M., T. Inoue, T. Wada, H. Hidaka & R. Tatsukawa (1988). Bioconcentration and residue patterns of chlordane compounds in marine animals: invertebrates, fish, mammals, and seabirds. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 792-797.
- Khan, M. A. Q., P. Sudershan, M. Feroz & A. A. Podowski (1981). Biotransformations of cyclodienes and their photoisomers and hexachlorocyclopentadiene in mammals and fish. In: *Toxicology of halogenated hydrocarbons* (Khan, M. A. Q & R. H. Stanton, eds.), Pergamon Press, New York, pp 271-288.
- Kim, G. B., S. Tanabe, R. Iwakiri, R. Tatsukawa, M. Amano, N. Miyazaki & H. Tanaka (1996a). Accumulation of Butyltin compounds in Risso's dolphin (*Grampus griseus*) from the Pacific Coast of Japan: Comparison with organochlorine residue pattern. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2620-2625.
- Kim, G. B., S. Tanabe, R. Tatsukawa, T. R. Loughlin & K. Shimazaki (1996b). Characteristics of butyltin accumulation and its biomagnification in steller sea lion (*Eumetopias jubatus*). *Environ. Toxicol. Chem.* **15**, 2043-2048.
- Kim, G. B., J. S. Lee, S. Tanabe, H. Iwata, R. Tatsukawa & K. Shimazaki (1996c). Specific accumulation and distribution of butyltin compounds in various organs and tissues the steller sea lion (*Eumetopias jubatus*): comparison with organochlorine accumulation pattern. *Mar. Pollut. Bull.* **32**, 558-563.
- Kimmel, E. C., R. H. Fish & J. E. Casida (1977). Bioorganotin chemistry. metabolism of organotin compounds in microsomal monooxygenase systems and in mammals. *J. Agric. Food Chem.* **25**, 1-9.
- Kram, M. L., P. M. Stang & P. F. Seligman (1989). Adsorption and desorption of tributyltin in sediments of San Diego Bay and Pearl Harbor. *Appl. Organomet. Chem.* **3**, 523-536.
- Krämer, W., H. Buchert, U. Reuter, M. Biscoito, D. G. Maul, G. Le Grand & L. Ballschmiter (1984). Global baseline pollution studies IV: C₆ - C₁₂ organochlorine compounds in surface-water and deep-sea fish from the eastern North Atlantic. *Chemosphere.* **13**, 1255-1267.
- Krone, C. A., J. E. Stein & U. Varanasi (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.
- Kure, L. K. & M. H. Depledge (1994). Accumulation of organotin in *Littorina littorea* and *Mya arenaria* from Danish coastal waters. *Environ. Pollut.* **84**, 149-157.
- Langston, W. J. & G. R. Burt (1991). Bioavailability and effects of sediment-bound TBT in deposit-feeding clams, *Scrobicularia plana*. *Mar. Environ. Res.* **32**, 61-78.
- Langston, W. J. & N. D. Pope (1995). Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **31**, 32-43.
- Laughlin, R. B., W. French & H. E. Guard (1986). Accumulation of bis(tributyltin)oxide by the marine mussel *Mytilus edulis*. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 884-890.

- Laughlin, R. B., & W. French (1988). Concentration dependence of bis(tributyl)tin oxide accumulation in the mussel, *Mytilus edulis*. *Environ. Toxicol. Chem.* **7**, 1021-1026.
- Le, T. H. L., S. Takahashi, K. Saeki, N. Nakatani, S. Tanabe, N. Miyazaki & Y. Fujise (1999). High percentage of butyltin residues in total tin in the livers of cetaceans from Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1781-1786.
- Lee, J. S., S. Tanabe & T. Kubodera (1997). Organochlorine residues in deep-sea organisms from Suruga Bay, Japan. *Mar. Pollut. Bull.* **34**, 250-258.
- Lee, R. F. (1986). Metabolism of bis(tributyltin)oxide by estuarine animals. In: *Conference Record of Oceans '86 Organotin Symposium*, Washington, DC, IEEE, 4, pp. 1182-1188.
- Lee, R. F., Valkirs, A. O. & Seligman, P. F. (1989). Importance of microalgae in the biodegradation of tributyltin in estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1515-1518.
- Lee, R. F. (1996). Metabolism of tributyltin by aquatic organisms. In: *Organotin: environmental fate and effects* (Champ, M. A. & P. F. Seligman eds.). Chapman & Hall, London, pp. 369-382.
- Loganathan, B. G., S. Tanabe, M. Goto & R. Tatsukawa (1989). Temporal trends of organochlorine residues in lizard goby *Rhinogobius flumineus* from the River Nagaragawa, Japan. *Environ. Pollut.* **62**, 237-251.
- Loganathan, B. G., S. Tanabe, Y. Hidaka, M. Kawano, H. Hidaka & R. Tatsukawa (1993). Temporal trends of persistent organochlorines in human adipose tissue from Japan. *Environ. Pollut.* **81**, 31-39.
- Maguire, R. J., P. T. S. Wong & J. S. Rhamey (1984). Accumulation and metabolism of tri-*n*-butyltin cation by a green alga, *Ankistrodesmus falcatus*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **41**, 537-540.
- Maguire, R. J. (1987). Environmental aspects of tributyltin. *Appl. Organomet. Chem.* **1**, 475-498.
- Maguire, R. J. (1991). Aquatic environmental aspects of non-pesticidal organotin compounds. *Water Pollut. Pestic J. Can.* **26**, 243-360.
- Maguire, R. J. (1996). The occurrence, fate and toxicity of tributyltin and its degradation products in fresh water environments. In: *Tributyltin: case study of an environmental contaminant* (de Mora, S.J. ed.), Cambridge University Press, Cambridge, pp. 94-138.
- de March, B. G. E., C. A. de Wit & D. C. G. Muir (1998). Persistent organic pollutants. In: *AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues* (Wilson, S. J., J. L. Murray & H. P. Huntingon eds.), Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, pp. 183-371.
- Martin, R. C., D. G. Dixon, R. J. Maguire, P. V. Hodson & R. J. Tkacz (1989). Acute toxicity, uptake, depuration and tissue distribution of tri-*n*-butyltin in rainbow trout, *Salmo gairdneri*. *Aquat. Toxicol.* **15**, 37-52.
- Matthiessen, P. & J. P. Sumpter (1998). Effects of estrogenic substances in the aquatic environment. *Fish. Ecotoxicol.* **86**, 319-335.

- Meador, J. P., U. Varanasi & C. A. Korne (1993). Differential sensitivity of marine infaunal amphipods to tributyltin. *Mar. Biol.* **116**, 231-239.
- Meith-Avcin, N., S. M. Warlen, & R. T. Barber (1973). Organochlorine insecticide residues in bathyl-dermersal fish from 2,500 meters. *Environ. Lett.* **5**, 215-221.
- Melzian, B., C. Zoffmann & R. B. Spies (1987). Chlorinated hydrocarbons in lower continental slope fish collected near the Farallon Islands, California. *Mar. Pollut. Bull.* **18**, 388-393.
- Miyazaki, N., Y. Nakamura & M. Amano (1986). Two stranding records of Dall's porpoises on the coast of Joetsu, Niigata prefecture. *Mem. Natn. Sci. Mus. Tokyo.* **19**, 193-202.
- Muir D. C. G., R. Wagemann, B. T. Hargrave, D. J. Thomas, D. B. Peakall & R. J. Norstrom (1992). Arctic marine ecosystem contamination. *Sci. Total Environ.* **122**, 75-134.
- Morcillo, Y., V. Borghi & C. Porte (1997) Survey of organotin compounds in the Western Mediterranean using molluscs and fish as sentinel organisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **32**, 198-203.
- Nagasawa, S. & T. Nemoto (1988). Presence of bacteria in guts of marine crustaceans and on their fecal pellets. *J. Plank. Res.* **10**, 559-564.
- Nakata, H., S. Tanabe, R. Tatsukawa, Y. Koyama, N. Miyazaki, S. Belikov & A. Boltunov (1998). Persistent organochlorine contaminants in ringed seals (*Phoca hispida*) from the Kara Sea, Russian Arctic. *Environ. Toxicol. Chem.* **17**, 1745-1755.
- Norstrom, R. J., M. Simon, D. C. G. Muir, & R. E. Schweinsburg (1988). Organochlorine contaminants in Arctic marine food chains: identification, geographical distribution and temporal trends in polar bears. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1063-1071.
- Ohta, S. (1983). Photographic census of large-sized benthic organisms in the bathyal zone of Suruga Bay, central Japan. *Bull. Ocean Res. Inst. No. 15*, Univ. Tokyo, 244 pp.
- Poerschmann, J., F. D. Kopinke & J. Pawliszyn (1998). Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3629-3636.
- Prudente, M., S. Tanabe, M. Watanabe, A. Subramanian, N. Miyazaki, P. Suarez & R. Tatsukawa (1997). Organochlorine contamination in some odontoceti species from the North Pacific and Indian Ocean. *Mar. Environ. Res.* **44**, 415-427.
- Quevauviller, Ph., O. F. X. Donard & H. Ethheber (1994). Butyltin distribution in a sediment core from Arcachon harbour (France). *Environ. Pollut.* **84**, 89-92.
- Randall, L. & J. H. Weber (1986). Adsorptive behavior of butyltin compounds under simulated estuarine conditions. *Sci. Total Environ.* **57**, 191-203.
- Risebrough, R. W., P. Rieche, D. B. Peakall, S. G. Herman & M. N. Kirven, (1968). Polychlorinated biphenyls in the global ecosystem. *Nature* **220**, 1098-1102.
- Seligman, P. F., R. J. Maguire, R. F. Lee, K.R. Hinga, A.O. Valkirs & P.F. Stang (1996). Persistence and fate of tributyltin in aquatic ecosystems. In: *Organotin:*

- environmental fate and effects* (Champ, M. A. & P. F. Seligman eds.). Chapman & Hall, London, pp. 429-457.
- Shawky, S. & H. Emons (1998). Distribution pattern of organotin compounds at different trophic levels of aquatic Ecosystem. *Chemosphere* **36**, 523-535.
- Short, J. W. & F. P. Thrower (1986). Accumulation of butyltins in muscle tissue of chinook salmon reared in sea pens treated with tri-n-butyltin. *Mar. Pollut. Bull.* **17**, 542-545.
- Smith, P. J., A. J. Crowe, V. G. Kumar Das & J. Duncan (1979). Structure-activity relationships for some organotin molluscicides. *Pestic. Sci.* **10**, 409-422.
- Somero, G. N. & J. F. Siebenaller (1979). Inefficient lactate dehydrogenases of deep-sea fishes. *Nature*. **282**, 100-102.
- Stäb, J. A., T. P. Traas, G. Stoomberg, J. van Kesteren, P. Leonards, B. van Hattum, U. A. Th. Brinkman & W. P. Cpfino (1996). Determination of organotin compounds in the foodweb of shallow freshwater lake in the Netherlands. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **31**, 319-328.
- Stang, P. M. & P. F. Seligman (1986). Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay. In: *Conference Record of Oceans '86 Organotin Symposium*, vol. 4, IEEE, Washington, DC, pp. 1256-1261.
- Stang, M. P. & P. F. Seligman (1987). *In situ* adsorption and desorption of butyltin compounds from Pearl Harbor, Hawaii sediment. In: *Oceans '87 Proceedings of the Forth International Organotin Symposium*, vol. 4, New York, 1987, IEEE, pp. 1386-1391.
- Stegeman, J. J., P. J. Kloepper-Sams & J. W. Farrington (1986). Monooxygenase induction and chlorobiphenyls in the deep-sea fish *Coryphaenoides armatus*. *Science*. **231**, 1287-1289.
- Stewart, C. & S. J. de Mora (1990). A review of the degradation of tri(n-butyl)tin in the marine environment. *Environ. Technol.* **11**, 565-570.
- Stewart, C. & J. A. J. Thompson (1994). Extensive butyltin contamination in Southwestern Coastal British Columbia, Canada. *Mar. Pollut. Bull.* **28**, 601-606.
- Stickle, W. B., J. L. Sharp-Dahl, S. D. Rice & J. W. Short (1990). Imposéx induction in *Nucella lima* (Gmelin) via mode of exposure to tributyltin. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **143**, 165-180.
- Stuer-Lauridsen, F. & B. Dahl (1995). Source of organotin at a marine water/sediment interface - a field study. *Chemosphere* **30**, 831-845.
- Suzuki, T., R. Matsuda & Y. Saito (1992). Molecular species of tri-n-butyltin compounds in marine products. *J. Agric. Food Chem.* **40**, 1437-1443.
- Suzuki, T., I. Yamamoto, H. Yamada, N. Kaniwa, K. Kondo & M. Murayama (1998). Accumulation, metabolism, and depuration of organotin compounds in the marine mussels *Mytilus graynus* and *Mytilus edulis* under natural conditions. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 304-313.
- Takahashi, S., J. S. Lee, S. Tanabe & T. Kubodera (1997a). Contamination of deep-sea organisms from Suruga Bay, Japan by organochlorine and butyltin compounds. *Natn.*

- Sci. Mus. Monogr.* No. 11, 319-336.
- Takahashi, S., S. Tanabe & T. Kubodera (1997b). Butyltin residues in deep-sea organisms collected from Suruga Bay, Japan. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3103-3109.
- Takahashi, S., J. S. Lee, S. Tanabe & T. Kubodera (1998). Contamination and specific accumulation of organochlorine and butyltin compounds in deep-sea organisms collected from Suruga Bay, Japan. *Sci. Total Environ.* **214**, 49-64.
- Takahashi, S., S. Tanabe, I. Takeuchi & N. Miyazaki (1999a). Distribution and specific bioaccumulation of butyltin compounds in a marine ecosystem. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **37**, 50-61.
- Takahashi, S., H. Mukai, S. Tanabe, K. Sakayama, T. Miyazaki & H. Masuno (1999b). Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environ. Pollut.* **106**, 213-216.
- Takeuchi, I. & R. Hirano (1991). Growth and reproduction of *Caprella danilevskii* (Crustacea: Amphipoda) reared in the laboratory. *Mar. Biol.* **110**, 391-397.
- Takeuchi, I. & R. Hirano (1992). Growth and reproduction of the epifaunal amphipod *Caprella okadai* Arimoto (Crustacea: Amphipoda: Caprellidea). *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **161**, 201-212.
- Tanabe, S. & R. Tatsukawa, (1983). Vertical transport and residence time of chlorinated hydrocarbons in the open ocean water column. *J. Oceanogr. Soc. Japan.* **39**, 53-62.
- Tanabe, S., H. Tanaka & R. Tatsukawa (1984). Polychlorobiphenyls, Σ DDT, and hexachlorocyclohexane isomers in the Western North Pacific ecosystem. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **13**, 731-738.
- Tanabe, S. & R. Tatsukawa (1991). Persistent organochlorines in marine mammals. In: *Organic contaminants in the environment* (Jones, K. C. ed.), Elsevier Science Publishers Ltd, London, pp. 275-289.
- Tanabe, S., H. Iwata & R. Tatsukawa (1994a). Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals. *Sci. Total Environ.* **154**, 163-177.
- Tanabe, S., J. K. Sung, D. Y. Choi, N. Baba, M. Kiyota, K. Yoshida & R. Tatsukawa, (1994b). Persistent organochlorine residues in northern fur seal from the Pacific coast of Japan since 1971. *Environ. Pollut.* **85**, 305-314.
- Tanabe, S., M. Prudente, T. Mizuno, J. Hasegawa, H. Iwata and N. Miyazaki (1998). Butyltin contamination in marine mammals from North Pacific and Asian coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 193-198.
- Tanabe, S. (1999). Butyltin contamination in marine mammals - a review. *Mar. Pollut. Bull.* **39**, 62-72.
- Tatsukawa, R. & S. Tanabe (1984). Environmental monitoring: geochemical and biochemical behavior of PCBs in the open ocean environment. In: *Proceedings of PCB Seminar* (Barros, M. C., H. Koemann & R. Visser, eds.), Ministry of Housing, Physical Planning and Environment, The Netherlands, pp. 343-372.
- Tolosa, I., L. Merlini, N. de Bertrand & J. M. Bayona (1992). Occurrence and fate of

- tributyl- and triphenyltin compounds in Western Mediterranean coastal enclosures. *Environ. Toxicol. Chem.* **11**, 145-155.
- Traas, T. P., J. A. Stäb, P. R. G. Kramer, W. P. Cofino & T. Aldenberg (1996). Modeling and risk assessment of tributyltin accumulation in the food web of shallow freshwater lake. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1227-1237.
- Tsuda, T., H. Nakanishi, S. Aoki & J. Takebayashi (1988). Bioconcentration and metabolism of butyltin compounds in carp. *Wat. Res.* **22**, 647-651.
- Tsuda, T., S. Aoki, M. Kojima & H. Harada (1990). Differences between freshwater and seawater acclimated guppies in the accumulation and excretion of tri-butyltin chloride and tri-phenyltin chloride. *Wat. Res.* **26**, 1373-1376.
- Tsuda, T., S. Aoki, M. Kojima & H. Harada (1991). Accumulation of tri-*n*-butyltin chloride and triphenyltin chloride by oral and via gill intake of goldfish (*Carassius auratus*). *Comp. Biochem. Physiol.* **99C**, 69-72.
- Uchida, N., T. Musachi, H. Katuura, H. Anzai & E. Nishide (1988). Uptake and fate of *p,p'*-DDT in carp and tilapia. *Nip. Suis. Gak.* **54**, 129-133 (in Japanese).
- Vighi, M. & D. Calamari (1985). QSARs for organotin compounds on *Daphnia magna*. *Chemosphere* **14**, 1925-1932.
- Watanabe, H., M. Moku, K. Kawaguchi & A. Ohno (1999). Diel vertical migration of the myctophid fishes (Family Myctophidae) in the transitional waters of the western North Pacific. *Fish. Oceanogr.* **8**, 115-127.
- Waldock, M. J., J. Thain & D. Miller (1983). The accumulation and depuration of bis(tributyltin)oxide in oysters: a comparison between the Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) and the European flat oyster (*Ostrea edulis*). International Council for the Exploration of the Sea C. M. 1983/E: 52.
- Waldock, M. J., J. E. Thain & M. E. Waite (1987). The distribution and potential toxic effects of TBT in UK estuaries during 1986. *Appl. Organomet. Chem.* **1**, 287-301.
- Ward G. S., G. C. Gramm, P. R. Prrish, H. Trachman & A. Slesinger (1981). Bioaccumulation and chronic toxicity of bis(tributyltin) oxide TBTO: tests with a saltwater fish. In: *Aquatic toxicology and hazard assessment: fourth conference* (Branson, D. R. & K. L. Diskson eds.) American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 183-200.
- Woodwell, G. M., P. P. Craig & H. A. Johnson (1971). DDT in the biosphere: where does it go? *Science*. **174**, 1101-1107.
- Yamada, H. & K. Takayanagi (1992). Bioconcentration and elimination of bis(tributyltin)oxide (TBTO) and triphenyltin chloride (TPTC) in several marine fish species. *Wat. Res.* **12**, 1589-1595.
- Yamada, H., M. Tateishi & K. Takayanagi (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**, 1415-1422.
- Yamada, H., K. Takayanagi, M. Tateishi, H. Tagata & K. Ikeda (1997). Widespread contamination by organotin compounds and polychlorinated biphenyls in squid livers collected from world oceans. *Environ. Pollut.* **96**, 217-226.

- Yasuda, I., K. Okuda & Y. Shimizu (1996). Distribution and modification of North Pacific Intermediate Water in the Kuroshio-Oyashio Interfrontal Zone. *J. Phys. Oceanogr.* **26**, 448-465.
- Yasuda, I. (1997). The origin of the North Pacific Intermediate Water. *J. Geophys. Res.* **102**, 893-909.
- Zoulalian, C. & A. Jensen (1989). Accumulation of organic and inorganic tin blue mussel, *Mytilus edulis*, under natural conditions. *Mar. Pollut. Bull.* **20**, 281-286.
- 阿部 永, 石井信夫, 金子之史, 前田喜四雄, 三浦慎悟, 米田政明 (1994). 日本の哺乳類 (監修: 阿部 永, 編集: 財団法人 自然環境研究センター), 東海大学出版, 東京, 195 pp.
- 荒川泰昭 (1994). 錫と免疫. *微量栄養素研究* 第 11 集, 13-35.
- 井口泰泉 (1998). 環境ホルモンの野生生物に対する影響. *環境毒性学会誌* **1**, 2-13.
- 岩田久人, 渡辺直文, 田辺信介, 増田 泰, 升田直木彦, 数坂昭夫, 藤田正一 (1997). 知床半島に飛来したオオワシの有機塩素化合物汚染. 知床博物館研究報告書, 第 18 集, pp. 1-8.
- 上野大介 (1998). 日本近海産、北太平洋産およびインド洋産カツオにおける有機塩素化合物の蓄積特性. 愛媛大学大学院農学研究科修士論文, 85 pp.
- 大泉 宏 (1998). 外洋性小型歯鯨類の摂食生態. *月刊海洋* **30**, 272-277.
- 轡田邦夫 (1990). 三陸沖海域の海環・気象の長期変動. *海と空* **66**, 15-25.
- 小山次郎・清水昭男 (1992). 6. 魚類. *有機スズ汚染と水生生物影響* (里見至弘, 清水 誠, 編), 恒星社厚生閣, 東京, pp. 86-98.
- 香川聡子 (1993). メチル水銀の体内動態. *衛生化学* **39**, 481-493.
- 環境庁 (1990). ブチルスズ及びフェニルスズ化合物の分析法, -平成元年度-化学物質分析法開発報告書, 環境庁環境保健部保健調査室, 東京, pp. 127-137.
- 環境庁 (1995). -平成 7 年度-化学物質と環境, 環境庁環境保健部環境安全課, 東京, 502 pp.
- 環境庁 (1997). -平成 9 年度-化学物質と環境, 環境庁環境保健部環境安全課, 東京, 568 pp.
- 桑原克義, 松本比佐志, 村上保行, 西宗高弘, 末木賢二, 田中涼一, 樫本 隆 (1989). 魚介類に含まれる有機塩素系農薬及び PCB の残留実態. *日本食品衛生誌* **30**, 359-366.
- 高山友秀, 橋本伸哉, 東海 正, 大槻 晃 (1995). 東京湾の魚類及び甲殻類中の有機スズ化合物含量. *環境科学会誌* **8**, 1-9.

- 竹内一郎 (1989). ガラモ場におけるワレカラ類の分類および生態に関する研究. 東京大学農学部博士論文, 244 pp.
- 平山 明 (1978). ガラモ場に生息するメバル当才魚の摂餌活動と移動及び種間関係について. *南紀生物* **20**, 55-62.
- 藤瀬良弘 (1987). 北部北太平洋産イシイルカの重金属蓄積に関する研究. 北海道大学水産学部博士論文, 109 pp.
- 堀口敏宏, 清水 誠 (1992). 7. 貝類及び他の水生生物. *有機スズ汚染と水生生物影響* (里見至弘, 清水 誠, 編), 恒星社厚生閣, 東京, pp 99-135.
- 堀口敏宏 (1996). 化学物質の生物濃縮と生態系への影響. *海洋と生物* **106** **18**, 351-355.
- 山本義和, 金崎聡子, 恵 和子 (1996). 大槌湾における重金属汚染—底質とムラサキイガイについて—, シンポジウム要旨; 大槌湾および沿岸における生態学的研究—化学物質による海洋汚染と毒性影響—, pp. 5.
- 和田栄太郎, 辻 堯, 南川雅男, 水谷 広, 今泉励子, 柄沢享子 (1982). 大槌川水系における有機物輸送の研究—生物地球化学的モデル場の確立—. *大槌臨海研究センター報告* **9**, 17-34.

参考業績

主論文

- 1) Takahashi, S., Tanabe, S., Kubodera, T. (1997): Butyltin residues in deep-sea organisms collected from Suruga Bay, Japan. *Environmental Science and Technology*, 31(11), 3103-3109.
- 2) Takahashi, S., Lee, J. S., Tanabe, S., Kubodera, T. (1998): Contamination and specific accumulation of organochlorine and butyltin compounds in deep-sea organisms collected from Suruga Bay, Japan. *The Science of the Total Environment*, 214(1-3), 49-64.
- 3) Takahashi, S., Mukai, H., Tanabe, S., Sakayama, K., Miyazaki, T., Masuno, H. (1999): Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environmental Pollution*, 106(2), 213-216.
- 4) Takahashi, S., Tanabe, S., Takeuchi, I., Miyazaki, N. (1999): Distribution and specific bioaccumulation of butyltin compounds in a marine ecosystem. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37(1), 50-61.

投稿中論文

- 1) Takahashi, S., Tanabe, S., Kawaguchi, K. (1999): Organochlorine and butyltin residues in the mesopelagic fishes from the western North Pacific. *Environmental Science and Technology*, submitted.

学会発表

- 1) 高橋 真, 李 種洙, 田辺信介, 窪寺恒己 : 駿河湾深海生物中のブチルスズ化合物及び有機塩素化合物. 平成8年度日本水産学会春季大会, 神奈川, 1996年3-4月, 講演要旨集, 120.
- 2) Takahashi, S., Lee, J. S., Tanabe, S., Kubodera, T.: Organochlorine and butyltin residues in deep-sea organisms from Suruga Bay, Japan. *International Symposium on Environmental Chemistry and Toxicology*, Sydney, Australia, July 1996, Abstract P50.
- 3) 高橋 真, 田辺信介, 竹内一郎, 宮崎信之 : 大槌湾海洋生態系における有機スズ化合物汚染の現状. 日本ベントス学会第10回大会, 熊本市, 1996年10月, 講演要旨集, 28.
- 4) 高橋 真, 柴田大吾, 竹本紀之, 中村 泉, 田辺信介 : カツオ・マグロ類における有機塩素化合物と有機スズ化合物の蓄積. 平成9年度日本水産学会春季大会, 東京, 1997年4月, 講演要旨集, 157.
- 5) Takahashi, S., Prudente, M., Shibata, D., Takemoto, N., Nakamura, S., Tanabe, S.: Butyltin and organochlorine residues in tunas collected from Japanese coastal waters,

- the Pacific and Indian Oceans. *Fourth International Conference on Trace Metals in the Aquatic Environment*, Kuala Lumpur, Malaysia, May 1997, Abstract, 17.
- 6) Takahashi, S., Lee, J. S., Tanabe, S., Kubodera, T.: Contamination of deep-sea organisms from Suruga Bay, Japan by organochlorine and butyltin compounds. *Fourth International Conference on Trace Metals in the Aquatic Environment*, Kuala Lumpur, Malaysia, May 1997, Abstract, 68.
 - 7) 高橋 真, Sentilkumar, K., 田辺信介, Kannan, K., Loganathan, B. G., Odell, D. K.: ブチルスズ化合物によるアメリカ大西洋岸およびメキシコ湾沿岸産バンドウイルカ (*Tursiops truncatus*) の汚染. 第3回エコトキシコロジー研究会・バイオアッセイ研究会合同研究発表会, 東京, 1997年8月, 講演要旨集, 69-70.
 - 8) 高橋 真, 田辺信介: 有機スズ化合物による沿岸海洋生態系の汚染. シンポジウム「有機スズ化合物が海洋の生態系に及ぼす影響—広島カキに未来はあるか—」, 広島貝類談話会, 広島, 1997年8月.
 - 9) 高橋 真, 李 種洙, 田辺信介, 窪寺恒己: 人為起源物質による駿河湾深海生物の汚染とその蓄積特性. 環境科学会 1997 年会, 北九州市, 1997 年 10 月, 講演要旨集, 82-83.
 - 10) 高橋 真, 田辺信介, 竹内一郎, 宮崎信之: 大槌湾海洋生態系の有機スズ化合物汚染: ワレカラ類 (甲殻綱・端脚目) およびその食物連鎖系における蓄積特性. 研究集会「日本列島における端脚目甲殻類の多様性を探る」, 京大大学生態学研究センター, 白浜, 1997 年 11 月, 瀬戸臨海実験所年報第 11 巻 (研究集会報告), 29.
 - 11) Takahashi, S., Tanabe, S., Takeuchi, I., Miyazaki, N.: Contamination and bioaccumulation of butyltin compounds in the Otsuchi Bay ecosystem, Japan. *The Forth International Scientific Symposium "Role of Ocean Sciences for Sustainable Development"*, International Oceanographic Commission Subcommission for the Western Pacific, Okinawa, Japan, February 1998, Abstract, 72.
 - 12) Le, L. T. H., Saeki, K., Nakatani, N., Takahashi, S., Tanabe, S., Miyazaki, N.: Relation between butyltins and total tin in the liver of cetaceans from Japanese coastal waters. *The Forth International Scientific Symposium "Role of Ocean Sciences for Sustainable Development"*, International Oceanographic Commission Subcommission for the Western Pacific, Okinawa, Japan, February 1998, Abstract, 73.
 - 13) 高橋 真, 田辺信介, 川口弘一: 東北沖太平洋産の中深海性ハダカイワシ (Myctophids) における有機塩素化合物および有機スズ化合物の蓄積特性. 第7回環境化学討論会, 京都, 1998年6月, 講演要旨集, 16-17.
 - 14) 上野大介, 高橋 真, 田辺信介, 中村 泉: 日本近海、太平洋およびインド洋産カツオにおける有機塩素化合物の蓄積特性. 第7回環境化学討論会, 京

- 都, 1998 年 6 月, 講演要旨集, 166-167.
- 15) 高橋 真, 向井博幸, 田辺信介, 坂山憲史, 宮崎龍彦, 升野博志: ヒトおよび陸棲哺乳動物におけるブチルスズ化合物の蓄積とその汚染源の推定. 第 4 回バイオアッセイ研究会・日本環境毒性学会合同研究発表会, 滋賀, 1998 年 9 月, 講演要旨集, 50-51.
 - 16) Takeuchi, I., Takahashi, S., Tanabe, S., Miyazaki, N.: Caprella watch; a new approach for monitoring butyltin residues in the ocean. *International Symposium on Marine Pollution*, IAEA, IOC of UNESCO, UNEP, & IMO, Monaco, October, 1998, Abstract, 378-379.
 - 17) Takahashi, S., Lee, J. S., Tanabe, S., Kubodera, T., Kawaguchi, K.: Contamination of organochlorine and butyltin compounds in deep-sea organisms collected from Japanese coastal waters and the western North Pacific. *SETAC 19th Annual Meeting*, Charlotte, U.S.A., November 1998, Abstract 56.
 - 18) Le, T. H. L., Nakatani, N., Takahashi, S., Tanabe, S., Saeki, K., Miyazaki, N., Fujise, Y.: Specific accumulation of butyltins and total tin in marine mammals. *SETAC 19th Annual Meeting*, Charlotte, U.S.A., November 1998, Abstract, 68.
 - 19) 高橋 真, 中田晴彦, 榊原章仁, 向井博幸, 田辺信介, 坂山憲史, 宮崎龍彦, 加納 誠, 浅野善博, 升野博志, 宮崎信之: 海棲および陸棲哺乳動物におけるブチルスズ化合物の蓄積とその免疫細胞毒性. 日本内分泌攪乱化学物質学会 (環境ホルモン学会) 第一回研究発表会, 京都, 1998 年 12 月, 講演要旨集, 67.
 - 20) Takeuchi, I., Takahashi, S., Tanabe, S., Miyazaki, N.: Distribution and bioaccumulation of EDC in the marine ecosystem. *Environmental Governance and Analytical Techniques: Environmental Issues Related EDC Pollution in East Asia*, The United Nations University, Tokyo, February, 1999, Abstract, 82-81.
 - 21) 竹内一郎, 高橋 真, 田辺信介, 宮崎信之: 短寿命のワレカラ類 (甲殻綱) を用いた有機スズ化合物残留濃度のモニタリング. 平成 11 年度日本水産学会春期大会, 1999 年 4 月, 東京, 講演要旨集 31.
 - 22) 四宮基彦, 高橋 真, 田辺信介, 荒川好満: 広島湾・呉湾産マガキおよびムラサキイガイにおけるブチルスズ化合物と総スズの蓄積特性. 平成 11 年度日本水産学会春季大会, 1999 年 4 月, 東京, 講演要旨集 32.
 - 23) Le, L. T. H., Takahashi, S., Saeki, K., Tanabe, S., Nakatani, N., Miyazaki, N., Fujise, Y.: Specific accumulation of total tin and butyltin compounds in marine mammals. *The 3rd IWA Specialized Conference on Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants - ECOHAZERD '99*, Research Center for Environmental Quality, Otsu, December, 1999. 137-145.

- 24) 高橋 真, 李 種洙, 田辺信介, 窪寺恒己: 有機塩素化合物および有機スズ化合物による深海生物の汚染とその蓄積特性. 環境科学会 1999 年会, 豊橋市, 1999 年 11 月, 講演要旨集, 104-105.
- 25) 高橋 真, 四宮基彦, 村岡正義, 向井博幸, 田辺信介, 秦 順一, 山田健人, 坂山憲史, 宮崎龍彦, 升野博志: 陸棲高等動物におけるブチルスズ化合物汚染の特徴と汚染源の推定. 日本内分泌攪乱化学物質学会第 2 回研究発表会, 神戸市, 1999 年 12 月, 講演要旨集, 3.
- 26) 上野大介, 高橋 真, 田辺信介: 日本近海および南アジア産カツオにおける有機塩素化合物の蓄積特性. 日本内分泌攪乱化学物質学会第 2 回研究発表会, 神戸市, 1999 年 12 月, 講演要旨集, 2.
- 27) 大地まどか, 竹内一郎, 高橋 真, 田辺信介, 宮崎信之: 甲殻綱端脚目におけるトリブチルスズに対する急性毒性影響. 日本内分泌攪乱化学物質学会第 2 回研究発表会, 神戸市, 1999 年 12 月, 講演要旨集, 105.

参考論文等

- 1) Kannan, K., Senthilkumar, K., Loganathan, B. G., Takahashi, S., Odell, D. K., Tanabe, S. (1997): Elevated levels of tributyltin and its breakdown products in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) found stranded along the US Atrantic and Gulf coasts. *Environmental Science and Technology*, 31(1), 296-301.
- 2) 田辺信介, 高橋 真 (1996): 人為起源汚染物質による駿河湾深海生物の汚染. 深海性動物相の解明と海洋生態系保護に関する基礎研究—平成 7 年度調査報告—, 国立科学博物館, pp. 43-52.
- 3) Takahashi, S., Lee, J. S., Tanabe, S., Kubodera, T. (1997): Contamination of deep-sea organisms from Suruga Bay, Japan by organochlorine and butyltin compounds. *National Science Museum Monographs*, No. 12, pp. 319-336.
- 4) 高橋 真, 田辺信介 (1998): 大槌湾および沿岸生態系における有機スズ化合物汚染の現状. 東京大学海洋研究所大槌臨海海洋センター報告, 22: pp. 67-68.
- 5) 田辺信介, 高橋 真 (1998): 人為起源汚染物質による土佐湾深海生物の汚染. 深海性動物相の解明と海洋生態系保護に関する基礎研究—平成 9 年度調査報告—, 国立科学博物館, pp. 60-62.
- 6) Le, L. T. H., Saeki, K., Nakatani, N., Takahashi, S., Tanabe, S., Miyazaki, N., Fujise, Y. (1998): Relation between butyltins and total tin in the liver of cetaceans from Japanese coastal waters. *Proceeding of The Forth International Scientific Symposium "Role of Ocean Sciences for Sustainable Development"*, International Oceanographic

Commission Subcommission for the Western Pacific, pp. 397-407.

- 7) Prudente, M., Tanabe, S., Watanabe, M., Takahashi, S., Iwata, H., Miyazaki, N., Subramanian, A. (1998): Butyltin and organochlorine contamination in marine mammals from the North Pacific and Asian coastal waters. *Proceeding of The Forth International Scientific Symposium "Role of Ocean Sciences for Sustainable Development"*, International Oceanographic Commission Subcommission for the Western Pacific, pp. 408-418.
- 8) Le, T. H. L., Takahashi, S., Sacki, K., Nakatani, N., Tanabe, S., Miyazaki, N., Fujise, Y. (1999): High percentage of butyltins in total tin in the livers of cetaceans from Japanese coastal waters. *Environmental Science and Technology*, 33(11), 1781-1786.
- 9) 田辺信介, 高橋 真, 中田晴彦 (1999): 野生哺乳動物におけるブチルスズ化合物の蓄積特性と免疫系に及ぼす毒性影響. *Endocrine Disrupter News Letter*, 2(1), 2-3.
- 10) 上野大介, 高橋 真, 田辺信介, 池田久美子, 小山次郎 (1999): イガイ移植実験における有機塩素化合物の蓄積挙動. *環境化学*, 9(2), 369-378.
- 11) Le, L. T. H., Takahashi, S., Sacki, K., Tanabe, S., Nakatani, N., Miyazaki, N., Fujise, Y. (1999). Specific accumulation of total tin and butyltin compounds in marine mammals. *Proceedings of The 3rd IWA Specialized Conference on Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants -ECOHAZERD '99* (Matsui, S. ed.), Research Center for Environmental Quality, pp. 137-145.

