

氏 名	はり の ひろ や 張 野 宏 也
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学位記番号	論 農 博 第 2184 号
学位授与の日付	平 成 10 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	STUDIES ON BEHAVIOR OF ORGANOTIN COMPOUNDS IN AQUATIC ENVIRONMENT (水環境中における有機スズ化合物の挙動解明に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 原 紘 之 教 授 内 田 有 恆 教 授 大 東 肇

### 論 文 内 容 の 要 旨

船底塗料等の防汚剤に使用されてきたトリブチルスズ (TBT) 化合物およびトリフェニルスズ (TPT) 化合物は、使用規制されたにも関わらず、世界中の水環境中に広く分布し、水生生物にさまざまな影響を与えている。特に貝類に対し 1 ng/l の濃度でもインボセックス等の影響を与えることが報告されており、水中での挙動の解明が急がれている。本論文は、有機スズ化合物の水環境中での汚染実態および挙動を明らかにし、有機金属化合物としての特徴を見いだすことを目的に行われた成果をとりまとめたものである。その内容は以下のように要約される。

1. 水、底泥および生物中の TBT, TPT およびその分解物を同時に低濃度まで測定できる方法を開発した。水試料は塩酸性下、0.1% トロポロン含有ベンゼンで抽出、底泥、生物試料は塩酸性下アセトンで抽出後、0.1% トロポロン含有ベンゼンで再抽出し、底泥試料は脱イオウ操作を加えた。その後プロピル化、フロリジルカラムで精製を経て、蛍光光度計付きガスクロマトグラフィーで定量した。この方法により、大量の試料を精度よく分析することが可能となった。
2. この分析方法を用いて大阪湾の有機スズ化合物の汚染実態調査を行った。TBT は調査されたすべての海域から検出され、特に湾奥部のマリナーで濃度が高いことが明らかにされた。湾奥部である大阪港の過去 7 年間の濃度レベルの変化をみるとマリナー等では規制前後の 2 年ほどは減少傾向がみられたが、ここ 4—5 年は横ばいであった。1996 年の結果から、TBT の濃度はマリナーや水の交換の悪い水域で若干高い傾向がみられた。しかし、TPT は水からは検出されず、底泥、プランクトンおよびムラサキガイ中の濃度も低かった。また、港湾域の利用形態の異なる大槌湾の有機スズ化合物の汚染レベルを大阪湾の湾奥部と比較したところ、大阪湾は TBT のレベルが高かったが、大槌湾は TPT が高いのが特徴であった。
3. 微生物の有機スズ化合物に対する耐性を調べた。ジブチルスズ (DBT), TBT またはモノフェニルスズ (MPT) の濃度を 10 mg/l に調整した培地で、河川水中に生息する微生物を培養すると、1 日後細菌数は 1/100 以下に減少したが、その後細菌数の回復が見られ、耐性菌の存在が示唆された。モノブチルスズ (MBT) ジフェニルスズ (DPT) と TPT では細菌数の減少はみられなかった。また、水中および底泥に付着している細菌により TBT は DBT そして MBT へと分解され、TBT の半減期は約 15 日であった。しかし、TPT は 60 日間培養してもほとんど分解しなかった。
4. 魚介類中の TBT 濃度は河川域よりも湾奥部で採捕した魚の方が高く、水中では検出限界以下であった TPT が魚の筋肉部から検出された。魚およびホタテ貝の体内分布をみると、肝臓で TBT や TPT 濃度が高かった。また、肝臓中でのブチルスズ化合物の組成を他の組織器官と比較すると、TBT に対し DBT や MBT の割合が高いのが特徴的であった。一方、肝臓中の TPT の占める割合は、その分解物である DPT や MPT に比べ高かった。
5. 有機塩素系化合物の代表ともいえるポリ塩化ビフェニル (PCBs) と底泥及び生物への分配について比較した。TBT の底泥およびプランクトンへの分配率は PCBs より若干低いが、ムラサキガイへの分配率は PCBs とほぼ同じであった。さらに、PCB は物性値から底泥および生物への分配は予測することができるが、TBT は予測値が実測値より低かった。

これらの成果は、今後、環境汚染物質として問題になるであろう有機金属化合物の水環境中での挙動を解析する際の基礎資料として重要である。

## 論文審査の結果の要旨

有機スズ化合物は水生生物に対し非常に毒性が高く、さらに内分泌攪乱作用を有するため、これらの物質による汚染から水産資源を保護することが重大な課題となっている。それゆえ、水環境中における有機スズ化合物の汚染実態把握が早急に望まれる。しかし、この化合物は有機的側面と金属的側面の両面を持ち合わせるため、従来から問題となっている有機化合物や金属と異なり分析手法、特に大量の試料を精度よく分析する手法が確立されておらず、実態把握およびその制御にむけての対策が非常に遅れているのが現状である。本研究は、有機スズ化合物の分析方法を開発し、その方法を用いて汚染実態を把握し、有機スズ化合物の水環境中での挙動を解析し、有機金属化合物としての特徴を見いだしたものである。評価される主要な点は以下の通りである。

1. 水、底泥および水生生物中のブチルスズ化合物3態とフェニルスズ化合物3態を同時に低濃度まで精度よく分析できる方法を開発した。この方法の開発により、今後各地で有機スズ化合物汚染の実態調査が進むことが予測される。
2. 日本における水環境中での有機スズ化合物の実態調査結果はほとんど報告されていない。また、大阪湾の湾奥部での過去7年間にわたるモニタリング調査結果はわが国では、はじめての報告である。それゆえ、大阪湾および大槌湾での汚染実態調査結果の解析は、これら汚染物質に対する規制にむけての貴重な基礎資料となり得る。
3. 水および底泥に付着している微生物によりトリブチルが脱ブチル化を経て無機スズに分解していく過程を明らかにした。また、トリフェニルスズはトリブチルスズに比べ分解しにくいことも指摘した。これらの知見は、環境中での有機スズ化合物の挙動を説明するための資料となるのみならず、バイオリメディエーションへの応用に対しても有用であると思われる。
4. 淡水棲魚に比べ、海棲魚の方が有機スズ化合物を多く蓄積し、さらに肝臓中の濃度レベルが他の組織、器官に比べて高いことを指摘した。また、トリフェニルスズは水中では検出されないが、魚中には高濃度で蓄積されていることも明らかにした。これらの知見は、水生生物の保護およびそれを食する人間へのリスクを評価する際に重要である。
5. 従来から汚染物質として問題となっている有機塩素化合物の代表ともいえるPCBと有機スズ化合物の水環境中での挙動を比較し、有機金属化合物の特徴を見いだしている。これらの知見は、今後、ますます種類および使用が増加すると考えられる有機金属化合物による汚染に対する対策を考案する際の重要な資料となる。

以上のように本論文は、有機スズ化合物の水環境中での挙動を解明し、その汚染対策への基礎資料を提示し、加えて有機金属化合物の特徴を見いだしたものであり、水産資源の保護および環境行政に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成10年2月16日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。