

D-2 東アジア海域における有害化学物質の動態解明に関する研究

(1) 東アジア海域における有害化学物質の時空間変動機構に関する研究

③ 東アジア海域における有害化学物質の起源と蓄積に関する研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所 田尾博明

通商産業省 工業技術院 資源環境技術総合研究所

水圏環境保全部 水質計測研究室 田尾博明・長縄竜一・中里哲也

統括研究官 富永 衛

(委託先) 東京水産大学 大槻 晃・橋本伸哉

平成10-11年度合計予算額 14,994千円
(平成11年度予算額 7,494千円)

〔要旨〕 ガスクロマトグラフィー誘導結合プラズマ質量法(GC/ICP-MS)の感度を、大量試料導入法、ICPの新たな測定モードの採用、試薬不純物の低減により1000倍以上向上させ、外洋水中の有機スズ化合物の定量を可能にした。また、存在状態の違いを把握するため、溶存態と懸濁態を個別に定量する方法を開発した。これらの方法を東シナ海や西部日本海で採取した海水に適用し、同海域におけるトリブチルスズ(TBT)やトリフェニルスズ(TPhT)等9種類の有機スズ化合物の汚染実態を明らかにした。その結果、1) 東シナ海から西部日本海にかけて広範囲に汚染が広がっており、従来の港湾中心の局所的な汚染という観点ではなく、地球規模の汚染として検討する必要があることを示した。2) ブチル系スズ化合物、フェニル系スズ化合物(TPhTを除く)は溶存態として存在する一方、疎水性の強いTPhTは懸濁態として存在することを明らかにした。3) 未同定の有機スズ化合物を高濃度で検出し、これらがオクチル系スズ化合物であることを明らかにした。オクチル系スズ化合物はプラスチック安定剤に使用されており、有機スズ化合物の汚染源として従来の船底塗料だけでなく、プラスチック安定剤も考慮する必要があることを示した。また、化学物質による外洋汚染の監視手法としてイカ類を指標生物として用いることを検討した。その結果、スルメイカによるPCBsの蓄積器官は肝臓であり、同一採取地点における個体の成熟度による肝臓中のPCBs濃度に有意な差が無いことを明らかにした。更に、スルメイカの肝臓中に蓄積した α -HCHやPCBs(Cl₅-Cl₉)の同族体蓄積濃度は、表層海水中濃度との間に有意な相関関係を示し、採取海域の汚染程度の推定が可能であることを明らかにした。

〔キーワード〕 広域海洋汚染、有機スズ化合物、GC/ICP-MS、スクイッドウォッチ、有機塩素化合物

1. 序

トリブチルスズ化合物(TBT)及びトリフェニルスズ化合物(TPhT)は、長年船底塗料や魚網防汚剤として使用されてきたが、海洋生物に対する悪影響が懸念されたことから、1982年にフラン

スで 25 m 以下の小型船舶への使用が禁止されたのをはじめ、1987 年以降米国、英国等多くの国で同様の措置がとられた¹⁾。我が国でも、1990 年以降は化審法による規制のため殆ど使用されていない。このため環境庁の調査でも、水質に関しては 1993 年以降かなり改善されており、法律改正の効果が反映されていると考えられる。しかし、これらの調査で分析された試料は魚類を除いて殆どが港湾又は沿岸で採取されていることから、沿岸域での汚染実態は把握できても、海域全般の汚染実態に関しては殆ど分かっていないのが現状である。これは日本だけの問題ではなく、世界的に見ても海水中の有機スズ化合物が測定されているのは殆ど港湾に限られている。有機スズは、国際的には 25m 以上の大型船舶については使用が認められている国が多いため、日本近海を航行している外国船舶の多くは有機スズを塗布しているものと考えられる。また、この海域の周辺国には有機スズの規制が行われていない国も多い。これまでに、韓国、台湾、中国、日本沿岸域において生物試料や底質試料からは高濃度の有機スズ化合物による汚染が報告されており、沿岸域ではかなり汚染が進行していること、また、この汚染の一部は深海域にまで達している可能性があることが示されている。東アジア海域は、今後著しい産業発展が予測される地域と接しており、また海流等によりこれらの海域から日本近海への物質輸送が考えられることから、我が国にとって、この海域での広域汚染の実態把握と汚染メカニズムの解明が急務となっている。

また、人工化学物質の代表である有機塩素化合物は、Persistent Organic Pollutants (POPs) として海洋汚染が懸念されており、特に外洋域の汚染状況を把握する手法として、外洋性イカ類を用いたスクイッドウォッチの概念が提唱²⁾され、Yamada et al.³⁾ によりその試みがなされている。スクイッドウォッチの利点は、全世界に近縁種が多数存在しており、主として表層に生息しているため、世界的なデータの相互比較が可能であること、一部の種を除いて寿命が 1 年であり、年毎の汚染状況を把握できること、各器官の解剖が容易であること等が挙げられる。そのため、外洋汚染を把握する指標生物としての適性を備えていると考えられるが、海水中の汚染物質濃度と分析部位の蓄積濃度とは、どの程度の時間で見かけ上の平衡状態に達するか、また、成長に伴う濃縮特性などの不明な点があり、生物モニタリングの指標生物として利用するには、生物学的な側面を含めた検討が必須であると考えられている。

2. 研究目的

有機スズによる汚染実態の解明が進まない原因としては、現在用いられている分析法 (GC-FPD) の検出限界が TBT 換算で 3 ng/L と高いことがあげられる。しかし、1 ng/L の TBT を含む海水中でメスのイボニシを飼育すると三ヶ月で正常なメスの 9 割に異常が発生するという報告を考慮すると、⁴⁾ 1 ng/L 以下の濃度を正確に求めることが重要である。本研究では、筆者らがこれまで有機スズの分析のために開発してきた GC/ICP-MS 法の感度を、外洋海水に適用できるまで向上させること、及びこの新しい方法を用いて、東アジア諸国の沿岸域から放出された有機スズが、どのように東シナ海や日本海などの外洋域や深海域に拡散しているかを明らかにすることを目的とした。更に有機塩素化合物のスクイッドウォッチによる生物モニタリングでは、スルメイカが回遊する海域の有機塩素化合物、PCBs と α -HCH を対象に、成熟度、外套長、日齢など生物学的側面の違いによる濃縮特性を検討し、採取地点付近の表層海水の汚染をどの程度反映しているかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究方法

3. 1 有機スズ化合物

3. 1. 1 試料採取

東シナ海の試料は、西海区水産研究所の陽光丸により1998年10月2～10日に国立環境研究所功刀正行氏、西海区水産研究所清本容子氏、岡村和麿氏に採水して頂いた。また、東シナ海、奄美大島沖、房総半島沖の試料は1999年7月13～24日に東京水産大学橋本伸哉氏に採水して頂いた。瀬戸内海の試料は、国立環境研究所が大阪～別府間のフェリーに設置したプラットフォームを利用して、1999年1月28～29日、5月26～27日、9月27～28日に採水した。海水は海面下約5 mに設置されたステンレス鋼製パイプを通してポンプにより連続的に船内に供給したものをガラス製保存瓶に採取した。各地点で2試料ずつ採取し、1試料は直ちに孔径0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過して溶存態分析用とし、他方はろ過せず全量分析用とした。対馬は1999年3月21日、隠岐は1999年3月10日、久米島は2000年3月24日、波照間島は2000年3月25日に岸から採水した。室戸では表層水及び深層水（深度325 m）を1999年6月以降毎月、高知女子大学一色健司氏に採水して頂いた。

3. 1. 2 試料処理

有機スズ化合物の容器壁への吸着による分析誤差を少なくするため、試料の移し替えはせず、採取容器を前処理容器として使用した。試料処理は5試料に対して1つのブランクを同時に処理した。マグネティックスターラーで攪拌しながら、約1 Lの海水（ブランクの場合は純水）にCH₃COOH（1+1）を0.40 mL（ブランクには添加せず）、1 M CH₃COOH-NH₄CH₃COO緩衝液を2 mL添加しpHを約5に調製した。内標準としてTPrT-Cl（5 μg Sn/L）を100 μL、5% NaBEt₄を2 mL、ヘキサンを30 mL順次添加した後30分間攪拌した。約20分間静置後ヘキサン層を遠沈管に移し、2 gの無水Na₂SO₄を添加して1分間振とうし、2000 rpmで2分間遠心分離して脱水した。ヘキサン層は25℃窒素気流下で1 mLに濃縮した。このうち25 μLを1回の分析に供した。

3. 1. 3 分析装置

GCはPTV（Programmed Temperature Vaporization）注入口（セブタムレス型）を備えたHewlett Packard社製HP6890を、ICP-MSは横河アナリティカルシステムズ社製HP4500を使用した。GCとICP-MSを結合するためのトランスファーラインは文献⁵⁾に、またGC/ICP-MSの操作条件は文献⁶⁾に記述してある。なお、試料処理におけるヘキサン層の蒸発濃縮にはZymark社製Turbo Vap IIを使用した。

3. 2 有機塩素化合物

3. 2. 1 試料採取

スルメイカ*Todarodes pacificus*は1995、1997年及び1998年に日本海（8地点）、東シナ海（3地点）においてジグを用いた釣りで採取した。採取した試料は、外套長・重量等を測定した後、分析時まで-30℃で冷凍保存した。表層海水試料は1997、1998年に日本海（5地点）、東シナ海（1地点）において鋼バケツにより表面海水約20 Lを採取した。採取した海水試料は、船内において溶媒抽出操作を行い、抽出液を-10℃で冷凍保存して、研究室に持ち帰った。スルメイカ及び表層海水試料の採取地点とスルメイカの外套長・重量等の詳細を表1に、採取地点を図1に示した。

3. 2. 2 試料処理及び分析方法

-30℃で冷凍保存された試料は解凍後、解剖し生殖腺の形状から雌雄の判別を行い、肝臓とその

他の器官を取り出した。同時に、一部の試料からは日齢査定のため平衡石を取り出した。取り出した各器官は各個体ごとに均質化し、ガラスビンに入れて速やかに冷凍庫(-40℃)で凍結した。凍結した試料は凍結乾燥機で乾燥させ、-20℃の冷凍庫で分析まで冷凍保存した。スルメイカ試料の有機塩素化合物の定量は、既報⁷⁻⁹⁾を参考にし、スルメイカ試料(約1 g dry wt.)に内部標準物質を添加し、75 mL ジクロロメタンで超音波抽出、硫酸処理、シリカゲルクリーンアップを行った後、GC-ECD (HP-5890A, Column: DB-5, 60 m, 0.25 mm i.d., 0.1 μm)を用いて分離・定量を行った。表層海水中有機塩素化合物の定量は、表層海水試料約20 Lに内部標準物質を添加し、酢酸エチル:アセトン:ヘキサン(=1:1:1) 20 ml で攪拌抽出、シリカゲル (Sep-pak) クリーンアップを行った後、スルメイカ試料と同様に分離・定量を行った。スルメイカ試料における PCBs、α-HCH の回収率は70%以上であった。また、海水試料における PCBs の回収率は50-70%、α-HCH の回収率は130-140%であった。本研究では、定量結果の回収率による補正は行わなかった。

3. 2. 3 スルメイカの日齢査定

スルメイカの日齢は、平衡石の輪紋数により査定を行った¹⁰⁾。スルメイカの平衡石をエポキシ系樹脂に包埋し、研磨後、顕微鏡下で輪紋数を計数した。

4. 結果と考察

4. 1 有機スズ化合物

4. 1. 1 分析法の高感度化

GC/ICP-MSの感度を制限している原因の一つは、GCへの試料導入量が1 μLと少ないことである。本研究では、低温で溶媒を揮散させる一方、分析対象成分である有機スズを保持することが可能な大量試料導入法(PTV法)を用いて、試料注入量を最大100 μLまで増やすことを可能にした。これにより単純計算で100倍の感度向上が実現できた。また、ICPの新しい測定モードとして、シールドトーチをホットプラズマ条件で運転することにより、ICP-MSのイオン透過率の向上に成功し、感度を更に50倍以上向上させた。更に、実際の分析では検出限界は装置の感度ではなく、試薬ブランクや試料前処理中の汚染により決定されることが多いが、この点に関してもブランク値の最大要因であるNaBEt₄溶液の精製法を開発することにより、実際の検出限界をppq (pg Sn/L) 以下にすることができた。本法の最適分析条件を表2に、また検出限界(3σ)と繰り返し再現性を表3に示す。表3の検出限界でinstrumentalとあるのは装置の検出限界であり、methodとあるのが全ての分析前処理中のコンタミネーション等を含めた方法検出限界で現実の検出限界と考えられる。内標準法を用いると1.1~5.4%の繰り返し再現性で分析が可能である。このとき得られるクロマトグラムを図2に示す。

4. 1. 2 瀬戸内海における有機スズ化合物の分布

表4に示した分析結果を基に瀬戸内海におけるブチルスズ及びフェニルスズ化合物の分布図を作成した(図3)。これより、TBT濃度は大阪湾(St1)から別府湾(St12)に向かうにつれて徐々に低下することが分かる。各海域のTBT濃度は、1) TBT含有塗料を用いている外国船舶の通航量、及び2) 外洋水との交換量等により決められる。

上記のうち1)に関しては、外国船舶量に関する詳しいデータは見つからないが、瀬戸内海の港湾貨物取扱量は年間16億トンでわが国全体の48%を占めていること¹¹⁾、及びわが国の貿易貨物輸送に占める外国船籍の割合は輸出で98.1%、輸入で83.5%に上ること¹²⁾から、瀬戸内海における

外国船舶量もかなり多いと推定される。また、瀬戸内海の港湾の入港船舶トン数(1996年)は、多い順に神戸(2.7億)、大阪(1.6億)、水島(0.8億)、堺泉北(0.8億)、高松(0.6億)、大分(0.6億)、広島(0.5億)と瀬戸内東部が多くなっている¹²⁾。

2)に関しては、水温及び電気伝導度から次のように推測される。水温は大阪湾の9.9℃から西進するにつれて上昇し、豊予海峡に近いSt11で最高14.9℃となり別府湾で再び11.6℃と低下した。電気伝導度も同様のパターンを示した。これらは、温度と塩分濃度の高い外洋水が豊予海峡から瀬戸内海に流入していたことを示している。この流入量に関しては $0.23 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{day}$ の値が報告されており、またモデルを用いた数値計算により伊予灘(St9-12)の海水は外洋水と速やかに交換することが解析されている¹³⁾。

以上のことから、瀬戸内海の西側ほどTBT濃度が低くなった主な原因としては、外国船舶からの溶出量が少ないこと、及び外洋水との交換量が多いことがあげられる。また、今回の調査でTBTの汚染が港に限定されたものではなく、広い海域に及んでいることが明らかとなった。大阪湾の海水の50%が外洋に出ていく時間は約0.1年と非常に速いにもかかわらず¹³⁾、1 ng Sn/Lの濃度が観測されたことは、船舶或いは底質からの溶出量がかなり大きいことを示唆している。

他のブチルスズ及びフェニルスズ化合物に関しては、St2においてDBT濃度が高くなること、及びTPhTの全量分布が異なることを除けば、TBTとほぼ同じ分布パターンが得られた。DBT濃度がSt2で高くなる原因に関しては4.1.4節で考察した。TPhTの全量分布がTBTの分布と大きく異なるにもかかわらず、TPhTの溶存態及び、TPhTの分解生成物であるDPhTやMPhTの分布パターンはTBTと似ていた。これはDPhTやMPhTが溶存態のTPhTから生成され、懸濁態のTPhTからは生成されていないと考えると説明がつく。船底塗料の一部は微細な塗料片として存在する可能性があり、その中の有機スズ化合物は分解速度が遅いと言われているので¹⁴⁾、TPhTの懸濁態が塗料片由来と仮定すると上記の観測結果と一致するが、現時点ではフィルター上の懸濁物が塗料片であるのか、プランクトンや底質粒子であるのか区別できていない。TPhTの懸濁態がSt6-8で高くなる原因は不明である。

4. 1. 3 未知化合物の同定

有機スズ化合物による海洋汚染では、船底塗料由来のブチルスズ及びフェニルスズ化合物が問題とされ、他の有機スズ化合物には殆ど注意が払われて来なかった。しかし、今回の調査で最高濃度を示したのは、リテンションタイム7.76分の未同定化合物であった。このため、これらのピークの同定を試みた。検討した化合物は、モノオクチルスズ(MOT)、ジオクチルスズ(DOT)、トリオクチルスズ(TOT)、トリシクロヘキシルスズ、酸化フェンブタスズ、及びTBTOである。このうちオクチルスズ化合物はプラスチック安定剤として、トリシクロヘキシルスズと酸化フェンブタスズはダニ駆除剤として使用されており、酸化フェンブタスズを環境中で検出した例が報告されている¹⁵⁾。

各化合物の混合標準液を試料と同様にエチル化したときのクロマトグラムを図4に示す。TBTOはエチル化するとTBTと同じ時間に現れることから、Sn-0の結合が切れてSn-Etの結合が生成することが分かる。一方、エチル化せず直接GCに導入すると6.66分にピークが現れるが、ピーク面積はエチル化した場合の1/10以下であり、かつTBTOを注入した後では4.66分に未同定のピークがメモリーとして残ることから、GC注入口でかなり分解していると考えられる。酸化フェンブタスズもTBTO同様、エチル化するとSn-0の結合が切れてSn-Etが生成すると考えられる。

リテンションタイムから図 2(b)の 6.44 分、7.76 分、8.84 分のピークは各々 MOT, DOT, TOT と同定された。9.40 分のピークは同定できなかった。また、トリシクロヘキシルスズ、酸化フェンブタスズは瀬戸内海では検出されなかった。リテンションタイムが遅いことは、分子量が大きく、疎水性が大きいことを示唆しており、実際 TOT 及び DOT は殆ど懸濁態として存在していた。MOT は St2-5 では懸濁態が多く、St7-10 及び St12 では溶存態が多かったが、この差が何に起因するかは不明である。

三種類のオクチルスズ化合物の分布（図 5）はいずれも、St2 で最大となり、かつ St7-9 で再び増加した。オクチルスズ化合物は主にプラスチック安定剤に使用されているため、その発生源は陸域と考えられるが、岸からかなり離れた St2-3 の海域で数 ng/L の濃度となることから、岸に近い海域ではより高濃度の汚染が懸念される。播磨灘(St3)の海水でも 3 ヶ月後には大阪湾に拡散すると計算されていることから¹³⁾、St2 の汚染は容易に St1 に拡がると考えられるが、実際には St1 のオクチルスズ（特に TOC、DOT）濃度が低いままであったのは、これらが懸濁態として海水から底質へ沈降しているためかもしれない。一般に有機スズ化合物の哺乳動物に対する毒性は、トリ体が最も大きく、且つアルキル鎖が短いものほど大きいため、MOT や DOT の毒性は低いと考えられるが、比較的濃度が高いため今後モニタリングが必要であろう。

4. 1. 4 化学種パターンによる汚染形態の推定

TBT や TPhT は船底塗料に、オクチルスズ化合物はプラスチック安定剤に使用されている。DBT はプラスチック安定剤に使用される一方、TBT の分解生成物でもある。わが国で PVC の安定剤として使用されるスズの量は 1996 年、1997 年とも約 2500 トンと報告されている¹⁶⁾。これまで TBT, DBT, MBT の比率からその起源を推定した報告があるが、本研究ではより多くの化学種が測定されたことから更に詳細な情報が抽出できると期待される。このため、各化学種の存在パターンから汚染形態を明らかにし、各 Station を分類するため、階層的クラスター分析（HCA）と主成分分析（PCA）を行った。図 6 には全量濃度に対する PCA のスコアプロットとローディングプロットを、また図 7 には HCA のデンドログラムを示す。第 1 主成分の寄与率は 59%で、ローディングプロットから分かるように TBT、DPhT など船底塗料起源の化学種の寄与が大きい。第 2 主成分の寄与率は 28%で、オクチルスズ等のプラスチック安定剤起源の化学種の寄与が大きい。HCA において類似度 0.5 で分類すると、各 Station は St1、St2-3、St4-7、St8-12 の 4 グループに分かれる。このうち St1 は主に船底塗料起源の汚染であり、St2-3 は船底塗料及びプラスチック安定剤起源の汚染が共に激しいことが特徴である。St4-7 は両起源の汚染とも瀬戸内海の平均的な汚染であり、St8-12 は船底塗料起源の汚染が低いことが特徴である。図 3 で St2 の TBT 濃度が St1 より低いにもかかわらず、St2 の DBT 濃度が St1 より高くなった原因は、DOT 同様プラスチック安定剤に使用されている DBT が TBT 分解生成物である DOT に加わったためと考えられる。

図 8 には各 Station におけるブチルスズ、フェニルスズ、オクチルスズの有機スズ化合物に占める割合を示した。他の海域に比べて、St11 はオクチルスズの割合が低いのが特徴であるが、これはオクチルスズ濃度の低い外洋水が流入したためと考えられる。St9 から St12 にかけての伊予灘の水系に、豊予海峡から特性の異なる外洋水が流入していることは、図 6 のスコアプロットにおいて、St10 と St12 の距離が近い一方、St11 が離れていることにも示されている。

図 8 から分かるように、TBT の有機スズ化合物全体に占める割合は溶存態で 10～23%、全量では 5～15%しかない。しかも今回の測定では Turbo Vap II を用いる蒸発濃縮の段階でメチルスズ化合

物は揮散するため測定されていない。これらを含めれば TBT の割合は更に低下する。TBT と TPhT 以外の有機スズ化合物はインボセックス作用が報告されていないが¹⁷⁾、DBT には細胞毒性¹⁸⁾や遺伝毒性¹⁹⁾も報告されている。生物に対する毒性が必ずしも全て解明されていない現段階では、海洋生態系に及ぼす影響を考察する場合には TBT のみでなく、他の化学種を含めて検討することが重要ではないかと考えられる。

4. 1. 5 東シナ海及び日本近海における有機スズ化合物の分布

1998年10月2～10日及び1999年7月13～24日に採水した東シナ海水中のTBTの分布を図9及び図10に示す。図10には対馬、隠岐、室戸、久米島、及び波照間島で採水した海水中の濃度も示した。東シナ海域のTBT濃度は予想以上に高く、0.3 pptを越える海域もある。この海域は漁業が盛んであり、船底塗料を施した漁船からの汚染が疑われる。図11には東シナ海における水塊構造や海流を示した²⁰⁾。対馬最南端豆酸崎や隠岐などでは海岸にハングル文字や中国語が書かれた漁具やペットボトルが多数漂着しており、東シナ海域に放出された有機スズ化合物もこれらのプラスチック同様、日本近海に到達していることが推定される。

4. 1. 6 有機スズ化合物の深度分布

図12には図10の試料採取ポイントのAにおけるブチル系スズの深度分布を示した。TBTの他、TBTの分解生成物であるジブチルスズ(DBT)及びモノブチルスズ(MBT)の分布も併せて示した。A地点では表層水の濃度が非常に高いのが特徴的であり、DBT濃度に顕著に現れている。TBT及びMBTも同様の分布を示すが、TBTは90 m近くでやや濃度が上がっている。これはTBTが他の化合物より疎水性が強いため、沈降する粒子に吸着されやすく、より早く深部にまで達することの反映と推測される。図10のB地点ではTBTが表層でやや高いこと及びDBTが120 mで高いことを除けば、160 mまではほぼ一定の濃度となっている。C地点(房総半島沖)は表層で濃度が高い他、140 m付近にも比較的高濃度が観測されているが、これらは東京湾の汚染された海水の影響と考えられる。東京湾から外海へは表層だけでなく、低層水や中層水の流れも報告されている。C地点は東京湾口からはかなり離れているが、それでも汚染の影響が明確に認められることから、有機スズの汚染は広域に及ぶことを示している。

以上の結果から、東シナ海の表層に放出された有機スズ化合物は海流等により太平洋や日本海にも運ばれていることが推測される。また、B地点120 mでDBT濃度が高いことから、東シナ海表層に放出されたDBTは移動しながら沈降していることが推測されるが、高濃度を示したのが1点だけであり、今後より詳細な調査が必要である。東シナ海の有機スズ化合物の起源については今後の調査を待たねばならないが、この海域で操業している漁船や、中国、台湾沿岸或いは更に南の諸国からの汚染も考慮する必要があると考えられる。

4. 2 有機塩素化合物

4. 2. 1 スルメイカの成長特性

スルメイカ試料及び海水試料の全有機塩素化合物濃度を表5に示した。スルメイカ試料は、産卵時期及び回遊経路などの違いから、冬生まれ、秋生まれ及び夏生まれの3群から構成され、同時期に産卵されたスルメイカ群は同様な回遊をしているとされている²¹⁾。そのため、各回遊群は回遊経路及び汚染物質の曝露時間等の違いが考えられる。本研究で用いたスルメイカ試料は、日本海・東シナ海海域から採取したため、各採取地点により回遊系群が異なると考えられた。

表1のスルメイカ試料の採取時期・地点、スルメイカの回遊パターン²¹⁾より、St. 1-7が秋・冬生まれ群、St. 8が夏生まれ群、St. 9-11が東シナ海群と3群に分類した。各回遊群の成長過程に差があるかを、外套長と重量の関係から検討した。この関係を図13に示した。各群の個体は、外套長の増加に伴い、回遊群が異なるにもかかわらず同様な重量増加を示し、外套長と重量の関係はロジスティック曲線関係($r^2 = 0.949$)があり、回遊群が異なっても同様な成長曲線を示すことが確認された。更に、表1で示した試料の一部の平衡石から日齢を査定し、日齢と成長との関係を調べた。スルメイカの日齢と外套長・全重量との関係は、図13と同様にロジスティック曲線の関係が見られ、各回遊群による成長の差は殆どないことが明かとなった。この結果は、スクイッドウォッチに際し、回遊群に関係なく試料採取が可能であることを示唆した。

次に、成長に伴う肝臓重量の全重量に占める割合を図14に示した。魚類や貝類では成長に伴い、全重量に対する肝臓の割合を減少させ、生殖器官を発達させることが知られているが、スルメイカの場合、肝臓重量の減少傾向は観察されなかった。図14の生後250日以降の試料は、解剖の結果から成熟度は最終段階に達していたことが確認された。即ち、今回実験に用いた試料においては、成熟に伴う肝臓重量の割合が減少することは確認されず、魚類や貝類に言われる肝臓重量の減少による蓄積物質の絶対量の減少は殆どないことが示唆された。このことは、採取時期に関係なく試料採取が可能であることを示している。

4. 2. 2 スルメイカの有機塩素汚染物質の蓄積特性

スルメイカの有機塩素化合物の蓄積特性を知る上で、体内のどの器官に汚染物質を蓄積するか明らかにすることが重要である。汚染物質の蓄積器官は生物種や蓄積する化学物質によって異なり、海洋哺乳類は有機塩素化合物を皮下脂肪に蓄積すること²²⁾が報告されている。また、ムラサキイガイでは有機スズ化合物を鰓及び中腸線に蓄積すること²³⁾が報告されている。Yamada et al.³⁾は、分析部位にイカ類の肝臓を用いている。本研究では、St. 7において採取されたスルメイカのPCBsの蓄積器官を詳細に検討した。検査器官は、雌のスルメイカの肝臓、輸卵管、卵巣、鰓、外套膜、及び包卵腺の6器官である。スルメイカの6器官の分析結果を図15に示した。その結果、肝臓に高濃度のPCBsが蓄積されていることが明らかとなった。平均濃度にして277 ng/g dry wt. が検出された。肝臓に次いで、輸卵管の平均濃度33.1 ng/g dry wt.、卵巣に平均濃度26.0 ng/g dry wt. が蓄積していたが、肝臓に蓄積した濃度の約1/10であった。また、鰓、外套膜、包卵腺に蓄積した濃度は、数ng/g dry wt. と極低濃度であった。スクイッドウォッチとしてスルメイカを用いる場合、肝臓を供試することにより分析が容易となり、更に精度の高い定量が可能である。それ故、以降肝臓組織のみを扱った。

スルメイカはPCBsを肝臓に高濃度に蓄積することが確認された。しかし、肝臓に蓄積された汚染物質は成熟に伴い、肝臓から生殖器官に輸送され、放卵・放清を通して体外に排出されることがカレイ (*Limanda limanda* L.) やニジマス (*Salmo gairdneri*) で知られている。そのため、スルメイカの成熟に伴い、肝臓に蓄積されたPCBsが減少するか否かをSt. 7において採取された試料を用いて検討した。その結果をFig. 5に示す。図16における成熟度は、GSI²⁴⁾により判断し、成熟段階1が未成熟、3が成熟個体とした。尚、成熟度が2となる個体は十分な試料数がなかったため分析を行わなかった。図16より、未成熟と成熟個体の間で肝臓中のTotal PCB濃度に有意な差は見られなかった。また、同時に生殖腺(卵巣、輸卵管)においても、成熟度による蓄積濃度に差は認められなかった。それ故に、スクイッドウォッチを行う際、成熟段階を考慮せずに試料採

取が行えることが明らかになった。

成熟度の差異によって肝臓に蓄積した Total PCB 濃度に有意な差がないことが明らかになったが、成熟時期になると成熟段階 1 から 3 まで急激に変化をすることが知られている。そのため成熟段階の検査だけでは、成熟に伴う蓄積濃度の変化を捉えることはできない。そこで今回用いた試料の外套長・重量・日齢の関係から有機塩素系化合物の濃縮度合いを見ることにした。外套長・重量の増加に伴う有機塩素化合物蓄積濃度の変化を知るために、表 5 におけるデータから Total PCB 及び α -HCH と外套長・重量の増加関係を検討した。Total PCB に関しては外套長・重量の増加に伴い濃度の増加が見られたが、有意な相関ではなかった。また、 α -HCH に関しても完全に分散しており無相関であった。この結果から成長に伴う Total PCB 及び α -HCH 濃度の蓄積変化は、外套長・重量のみから見出すことは不可能であった。そこで、スルメイカの日齢と有機塩素化合物の蓄積濃度との関係を調べたところ、Total PCB に関し日齢の増加に伴い蓄積濃度の増加傾向が見られた ($r^2 = 0.7684$) (図 17)。しかし、 α -HCH に関しては外套長・重量の関係と同様に相関は見られなかった ($r^2 = 0.0018$)。この原因を探るために、スルメイカ試料の採取地点に注目した。

図 17 の α -HCH のグラフに注目すると、蓄積濃度の低い、日齢が 300 日前後のスルメイカ試料は、St. 8 において採取されたものであることがわかる。St. 8 は日本海の南部に位置しており、他の蓄積濃度の高い採取地点 (St. 1, 3, 4, 5) からは遠く離れている。 α -HCH は高緯度になるほど表層水中濃度が高くなる傾向があり²⁵⁾、この実験結果は採取現場の表層水中濃度を反映しているものと推測された。また、図 17 におけるもう一つの特徴は、各化合物とも採取地点ごとにプロットが集合していることであった。即ち、同一採取地点のスルメイカ肝臓に蓄積した化合物濃度に差が少ないことを示している。

次に、図 17 の α -HCH のデータより、スルメイカ肝臓に蓄積した有機塩素化合物濃度が表層海水濃度を反映していることが推定されたため、スルメイカの採取地点付近の表層海水とスルメイカ肝臓に蓄積した Total PCB 濃度及び α -HCH 濃度の関係を図 18 に示した。その結果、 α -HCH においてスルメイカ肝臓の蓄積濃度と表層海水濃度との間に高い正の相関が得られ ($r^2 = 0.8643$)、t 検定においても 95 %有意水準において相関が認められた。Tanabe et al.²⁶⁾によると、スルメイカやハダカイワシなど魚介類の蓄積特性は、水と魚介類の間における有機塩素化合物の平衡分配によって決まり、濃縮の大小は化合物の物理化学的性質に依存するとしている。本実験における α -HCH のスルメイカの蓄積濃度と表層海水濃度の関係は、Tanabe et al.²⁶⁾の結果と一致していた。それ故に、スクイッドウォッチにスルメイカを用いる場合、スルメイカ肝臓に蓄積した α -HCH 濃度から表層海水の α -HCH 濃度の推定が可能となり、指標生物としてスルメイカは有用であることが示唆された。しかし、Total PCB においては表層海水中濃度の増加に伴い蓄積濃度の増加傾向が確認されたが、相関係数は 0.71 とそれ程高い値は得られなかった。この理由は、Total PCB 濃度が単一化合物ではなく複数の同族体からなる混合物質であるためと考えられた。そこで、Total PCB を塩素数による同族体ごとに分け、スルメイカ肝臓中に蓄積した濃度と表層海水濃度の関係を調べたところ、塩素数 5, 6, 7 の同族体からは $r^2 = 0.82, 0.65, 0.77$ と高い相関が得られた (図 19)。塩素数 5 の同族体に関しては、t 検定においても 95 %有意水準において相関が認められた。しかしながら、塩素数 2, 3, 4, 8, 9 の同族体からは、表層海水中濃度とスルメイカ肝臓に蓄積した濃度の増加傾向が見られるものの $r^2 = 0.15, 0.0057, 0.22, 0.38, 0.34$ と高い相関関係は認められなかった。蓄積性が高いはずの塩素数 8, 9 の同族体に関して、高い相関関係

数が得られなかった原因は、表層海水中濃度が他と比較して 1 / 10 以下と低く、分析誤差が大きく影響したためと考えられた。従って、 α -HCH と同様に、スルメイカ肝臓は蓄積した PCBs が塩素数 5 以上の同族体であれば、表層海水中濃度と見かけ上の平衡状態にあると推察される。故に、スルメイカを用いたスクイッドウォッチでは、塩素数 5 以上の PCBs 同族体において表層海水中濃度を直接反映しているものと考えられた。

5. まとめ

本研究の成果をまとめると、1) 1 ppt 以下の低濃度有機スズ化合物の測定を行うことにより、従来港湾の近傍に限られていた汚染実態の解明を外洋水も含めて広範囲に行った。2) 未同定化学種を検出し、この汚染がかなり進行していること、及びこれらがオクチルスズであることを示した。3) ブチルスズ、フェニルスズ (TPHT を除く) はほとんど溶存態として存在する一方、疎水性の強いオクチルスズ及び TPHT は懸濁態として存在することを明らかにした。4) 主成分分析等により化学種の存在パターンから、各海域の汚染形態を分類できることを示した。5) 有機スズの海洋生態系に及ぼす影響を評価するためには、TBT や TPHT だけでなく他の有機スズ化学種も考慮する必要があることを示した。また、スルメイカによる有機塩素化合物の生物モニタリングに関しては、以下の様に要約できる。6) スルメイカの PCBs 等の蓄積器官は肝臓であり、全重量に対する肝臓重量比は、成長に伴う変化が殆ど認められないことから、卵形成等により肝臓に蓄積した汚染物質の濃度は急激に変化しないと推測された。7) 同一地点における各成熟段階ごとの肝臓及び生殖腺の PCBs 濃度に有意な差はなく、スルメイカの成熟による PCBs の生殖腺への移行は起こらないと考えられた。また、同一地点で採取された試料の有機塩素化合物の蓄積濃度差は小さく、各個体の濃縮能力に差は殆どないと考えられた。8) スルメイカは各種の有機塩素化合物を肝臓に蓄積するが、本研究で対象としたは α -HCH 及び PCBs の $Cl_5 - Cl_9$ の同族体について表層海水濃度と蓄積濃度が見かけ上の平衡状態にあると考えられたため、スルメイカに蓄積した濃度から表層海水中濃度を推定することが可能であると結論された。

6. 参考文献

- 1) 丸山俊郎: 諸外国における規制, pp. 154-170, 「有機スズ汚染と水生生物影響」, 里見至弘, 清水誠編集, 恒星社厚生閣 (1992)
- 2) T. Umez, Look Japan, 39, 30-31 (1993).
- 3) H. Yamada, K. Takayanagi, M. Tateishi, H. Tagata, and K. Ikeda, Environ. Pollut., 96, 217-226 (1997)
- 4) T. Horiguchi, H. Shiraishi, M. Shimizu, S. Yamazaki, and M. Morita, Mar. Pollut. Bull., 31, 402-405 (1995).
- 5) H. Tao, T. Murakami, M. Tominaga, and A. Miyazaki, J. Anal. At. Spectrom., 13, 1085-1093 (1998).
- 6) H. Tao, R. B. Rajendran, C. R. Quetel, T. Nakazato, M. Tominaga, and A. Miyazaki, Anal. Chem., 71, 4208-4215 (1999).
- 7) S. Hashimoto and M. Morita, Chemosphere, 31, 3887-3897 (1995).
- 8) S. Tanabe and R. Tatsukawa, Environ. Pollut., 47, 41-62 (1987).

- 9) G. M. Frame, J. W. Cochran, and S. S. Bowadt, J. High Resol. Chromatogr., 19, 657-668 (1996).
- 10) 中村好和, 桜井泰憲, 北水研報告, 54, 1-7 (1990)
- 11) 中西弘: 瀬戸内海の特徴は, そのキーワード, pp. 215-217, 「瀬戸内海の生物資源と環境」, 岡市友利, 小森星児, 中西弘編集, 恒星社厚生閣(1996)
- 12) 日本国勢図会 1999/2000 年版, pp. 418-422, 矢野恒太記念会編集, 国勢社(1999)
- 13) 藤原建紀, 海と空, 59, 7-17 (1983)
- 14) P. M. Stang, R. F. Lee, and P. F. Sellgman, Environ. Sci. Technol., 26, 1382-1387 (1992)
- 15) J. A. Stäb, W. P. Cofino, B. Van Hattum, and U. A. T. Brinkman, Fresenius J. Anal. Chem., 347, 247-255 (1993)
- 16) 12) の pp. 214
- 17) 堀口敏宏, 科学, 68, 546-551 (1998)
- 18) 川合真一郎, 張野宏也: 微生物分解, pp. 68-85, 「有機スズ汚染と水生生物影響」, 里見至弘, 清水誠編集, 恒星社厚生閣 (1992)
- 19) J. Kuballa, R. D. Wilken, E. Jantzen, K. K. Kwan, and Y. K. Chau, Analyst, 120, 667-673 (1995)
- 20) 井上尚文: 西日本海々域の海洋学的特性, pp. 27-41, 「対馬暖流」, 日本水産学会編, 3 刷, 恒星社厚生閣 (1985)
- 21) 奈須敬二, 奥谷喬司, 小倉通男: イカーその生態から消費までー. 改訂初版, 成山堂書店, 東京, 1991, pp. 84, 263.
- 22) S. Tanabe, H. Iwata, and R. Tatsukawa, Sci. Total. Environ., 154, 163-177 (1994).
- 23) 眞道幸司, 東京水産大学, 東京, 1996, pp. 48-61
- 24) 池田譲, 桜井泰憲, 島崎健二, 日水誌, 57, 2243-2247 (1991).
- 25) H. Iwata, S. Tanabe, N. Sakaki, and R. Tatsukawa, Environ. Sci. Technol., 27, 1080-1098 (1993)
- 26) S. Tanabe, H. Tanaka, and R. Tatsukawa, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 13, 731-738 (1984).

[研究発表の発表状況]

(1) 口頭発表

- ① 田尾博明, R. B. Rajendran, 中里哲也, 富永衛, 宮崎章: 第 8 回環境化学討論会(1999), 「GC-ICP-MS による東シナ海の極微量有機スズ化合物のスペシエーション」 他 12 件。

(2) 論文発表

- ① S. Hashimoto, M. Watanabe, Y. Noda, T. Hayashi, Y. Kurita, Y. Takasu, and A. Otsuki, Mar. Environ. Res., 45, 169 (1998) "Concentration and Distribution of Butyltin Compounds in a Heavy Tanker Route in the Strait of Malacca and in Tokyo Bay".
- ② H. Tao, R. B. Rajendran, C. R. Quetel, T. Nakazato, M. Tominaga, and A. Miyazaki, Anal. Chem., 71, 4208-4215 (1999). "Tin Speciation in the Femtogram Range in Open Ocean Seawater by GC-ICP-MS Using a Shield Torch at Normal Plasma Conditions".
- ③ 田尾博明, R. B. Rajendran, 長縄竜一, 中里哲也, 宮崎章, 功刀正行, 原島省, 環境化学, 9, 661-671 (1999). "瀬戸内海における有機スズ化合物の分布と起源".
- ④ 佐藤憲一郎, 梶原夏子, 橋本伸哉, 木所英昭, 柴田康行, 大槻晃, 日本水産学会 (印刷中).

“スルメイカ (*Todarodes pacificus*)における有機塩素系化合物 (OCs) の蓄積特性”.

⑤ R. B. Rajendran, H. Tao, T. Nakazato, and A. Miyazaki, *Analyst* (submitted). “Rapid Sample Preparation Method for the Determination of Trace Amounts of Organotin Compounds in Sediments by GC/ICP-MS” .

⑥ R. B. Rajendran, H. Tao, T. Nakazato, and A. Miyazaki, *Environ. Sci. Technol.* (予定). “Occurrence of Organotin Compounds in Seawaters around Sea of Japan and East China Sea” .

(3) 出願特許、受賞等

① 田尾博明、富永衛、特願平11-146362号「高沸点気体状分子導入用誘導結合プラズマトーチ」.

Table 1 Location and characteristics of squid (*T. pacificus*) and surface seawater.

Station	Sampling date	Location Lat., Log.	n	Mantle length (mm) Mean (Range)	Body weight (g) Mean (Range)	Liver weight (g) Mean (Range)
1	1996, 7, 4	45°20'N 140°20'E	9	173 (160 – 190)	100 (72.3 – 130)	7.34 (5.53 – 8.90)
2	1996, 7, 7	43°30'N 138°00'E	3	200 (191 – 206)	161 (149 – 169)	15.5 (10.9 – 18.1)
3	1996, 6, 29	42°40'N 136°50'E	4	177 (139 – 197)	117 (47.0 – 148)	16.4 (13.5 – 20.2)
4	1996, 6, 23	40°40'N 135°40'E	4	207 (197 – 216)	185 (150 – 223)	18.1 (13.2 – 25.1)
5	1996, 6, 24	40°40'N 134°00'E	7	198 (181 – 213)	159 (128 – 199)	16.6 (13.7 – 21.3)
6	1996, 7, 9	40°10'N 138°00'E	4	219 (212 – 239)	218 (189 – 288)	17.4 (13.2 – 22.4)
7	1996, 6, 21	38°40'N 138°25'E	3	194 (187 – 206)	140 (122 – 166)	9.93 (8.84 – 11.9)
8	1996, 6, 26	35°40'N 131°40'E	7	223 (214 – 237)	241 (211 – 285)	21.9 (18.4 – 24.8)
9	1998, 5, 3	32°42'N 128°32'E	3	161 (150 – 171)	89.3 (75.0 – 108)	11.1 (10.4 – 11.7)
10	1997, 7, 21	30°56'N 126°52'E	5	196 (177 – 211)	185 (143 – 225)	14.6 (9.51 – 22.3)
11	1998, 5, 13	26°45'N 124°23'E	3	137 (126 – 151)	62.7 (47.0 – 79.0)	4.20 (3.40 – 5.80)
A	1998, 7, 31	43°25'N 140°06'E	1			
B	1998, 7, 30	42°05'N 139°09'E	1			
C	1998, 7, 29	38°23'N 138°03'E	1			
D	1998, 7, 28	36°39'N 134°32'E	1			
E	1998, 7, 27	34°27'N 130°49'E	1			
F	1997, 8, 21	29°60'N 130°00'E	1			

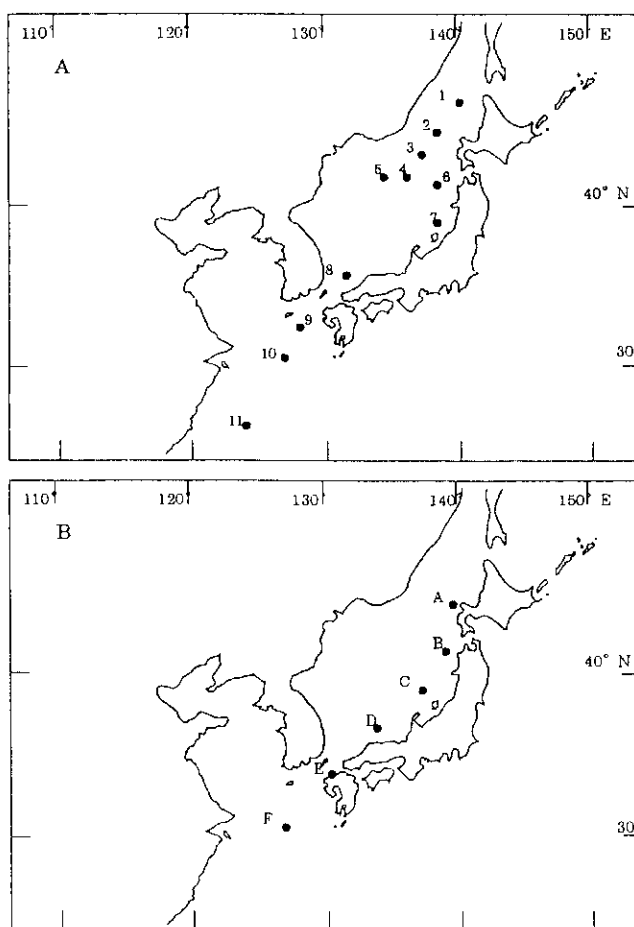


Fig. 1 Location map of sampling sites, (A) for squid samples and (B) for seawater samples.

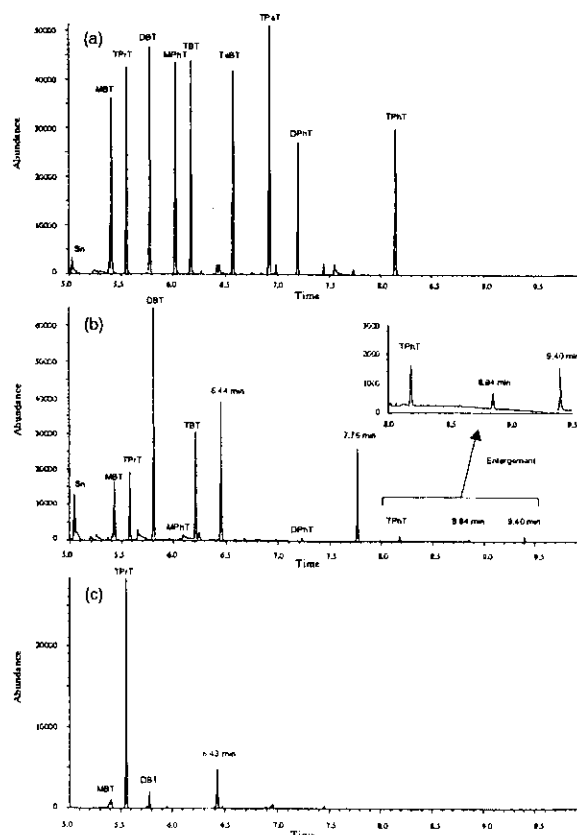


Fig. 2 Chromatograms of (a) a mixed standard, (b) a seawater sample at St. 11, and (c) blank.

Table 2 Optimum Operating Conditions for GC-ICP-MS

ICP-MS parameter	
Forward power (kW)	1.2
Ar plasma gas flow rate (L/min)	16.4
Ar auxiliary gas flow rate (L/min)	0.93
Ar makeup gas flow rate (L/min)	1.0
Sampling depth (mm)	5.8
Measured amu	120
Dwell time (ms)	100
Transfer line parameter	
Transfer line column	inactivated capillary column (1.5 m×0.32 mm)
Heater-1 (torch side) temp. (°C)	240
Heater-2 (GC side) temp. (°C)	280
GC parameter	
Injection mode	PTV solvent vent mode
Inlet temp. (°C) [hold time (min)]	-10 [1.5', 4.1''] ~ 450 [4.0] ~ 250 [0]
Inlet temp. ramp rate (°C/min)	720 (-10 ~ 450), -60 (450 ~ 250)
He vent gas flow rate (mL/min)	100
Vent end time (min)	1.4', 4.0''
He purge gas flow rate (mL/min)	50
Purge start time (min)	2.7', 5.3''
Column	DB1, 30 m×0.32 mm×0.25 µm
Oven temp. (°C) [hold time (min)]	50 [2.8', 5.4''] ~ 180 [0] ~ 220 [0] ~ 300 [2.7]
Oven temp. ramp rate (°C/min)	90 (50 ~ 180), 20 (180 ~ 220), 80 (220 ~ 300)
Sample volume (µL)	25 ~ 100
He carrier gas flow rate (mL/min)	2

* for 25 µL sample volume.

** for 100 µL sample volume.

Table 3 Detection Limits and Repeatability

	Instrumental detection limit (fg)	Method detection limit (fg)	RSD* without internal standard (%)	RSD* with internal standard (%)
Sn	2.6	510	9.1	4.2
MBT	1.4	50	9.0	1.1
TPrT	0.9	4.5	9.0	—
DBT	1.6	170	7.9	1.5
MPhT	0.9	4.7	9.3	2.1
TBT	0.7	3.8	8.3	1.1
TeBT	1.3	3.5	7.1	2.6
TPeT	1.8	35	6.2	4.3
DPhT	1.5	3.3	6.6	4.3
TPhT	1.4	3.0	6.0	5.4

* relative standard deviation

Table 4 Concentrations of Organotin in Seawater (pg/g as Sn)

retention time (min)	5.04	5.42	5.80	6.02	6.20	6.44	7.22	7.76	8.17	8.84	9.12	9.40	
station	species	inorg Sn	MBT	DBT	MPhT	TBT	MOT	DPhT	DOT	TPhT	TOT	unknown	unknown
1	total	0.666	0.538	1.97	0.0144	1.015	1.18	0.0258	0.793	0.0479	0.0249	n.d.	0.0498
	dissolved	0.404	0.440	1.77	0.0160	1.090	0.693	0.0304	0.045	0.0514	0.0082	n.d.	0.0463
2	total	0.169	0.187	2.29	0.0070	0.590	2.72	0.0148	4.15	0.0750	0.120	n.d.	0.0694
	dissolved	0.070	0.215	2.53	0.0055	0.593	0.479	0.0138	0.035	0.0432	n.d.	n.d.	0.0149
3	total	0.137	0.259	1.60	0.0090	0.698	1.97	0.0146	2.41	0.0727	0.0954	n.d.	0.0438
	dissolved	0.128	0.358	1.61	0.0047	0.631	0.389	0.0116	0.022	0.0354	0.0035	n.d.	0.0146
4	total	0.154	0.159	1.13	0.0079	0.575	0.973	0.0164	0.641	0.0677	0.0268	n.d.	0.0173
	dissolved	0.104	0.228	1.12	0.0061	0.538	0.356	0.0158	0.018	0.0522	n.d.	n.d.	0.0067
5	total	0.189	0.183	0.929	0.0078	0.496	1.03	0.0152	0.683	0.0649	0.0302	n.d.	0.0124
	dissolved	0.144	0.207	0.911	0.0056	0.492	0.371	0.0115	0.020	0.0418	0.0015	n.d.	0.0025
6	total	1.16	0.215	0.833	0.0061	0.453	0.897	0.0098	0.963	0.0959	0.0375	n.d.	0.0021
	dissolved	2.52	0.200	0.768	0.0033	0.471	0.424	0.0074	0.023	0.0280	0.0026	n.d.	0.0004
7	total	3.09	0.185	0.811	0.0068	0.447	0.948	0.0106	1.29	0.0819	0.0617	0.0178	0.0005
	dissolved	0.098	0.110	0.858	0.0039	0.503	0.522	0.0090	0.035	0.0412	0.0013	n.d.	0.0067
8	total	0.091	0.060	0.773	0.0038	0.276	1.48	0.0073	1.16	0.0648	0.0702	n.d.	0.0346
	dissolved	0.169	0.069	0.823	0.0017	0.318	0.953	0.0048	0.039	0.0265	0.0019	n.d.	n.d.
9	total	0.212	0.061	1.15	0.0024	0.298	1.35	0.0069	0.875	0.0398	0.0493	0.0170	0.0007
	dissolved	0.164	0.085	1.32	0.0084	0.421	0.991	0.0063	0.029	0.0376	0.0015	n.d.	n.d.
10	total	0.197	0.032	1.22	0.0038	0.368	0.820	0.0061	0.428	0.0444	0.0409	0.0096	0.0007
	dissolved	0.144	0.100	1.27	0.0026	0.368	0.912	0.0056	0.051	0.0307	0.0053	n.d.	n.d.
11	total	0.299	0.076	0.698	0.0023	0.207	0.140	0.0024	0.121	0.0208	0.0126	0.0038	n.d.
	dissolved	0.258	0.070	0.796	0.0010	0.282	n.d.	0.0016	0.036	0.0193	0.0009	n.d.	n.d.
12	total	0.209	0.071	0.789	0.0021	0.223	0.656	0.0053	0.442	0.0257	0.0272	0.0093	n.d.
	dissolved	0.198	0.104	0.884	0.0017	0.293	0.448	0.0048	0.045	0.0170	0.0013	n.d.	n.d.
average of 5 blanks		0.022	0.056	0.035	<0.0001	0.0019	0.069	<0.0001	0.0022	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0004
standard deviation		0.020	0.029	0.012	<0.0001	0.0012	0.032	<0.0001	0.0013	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0006

n.d. = not detected

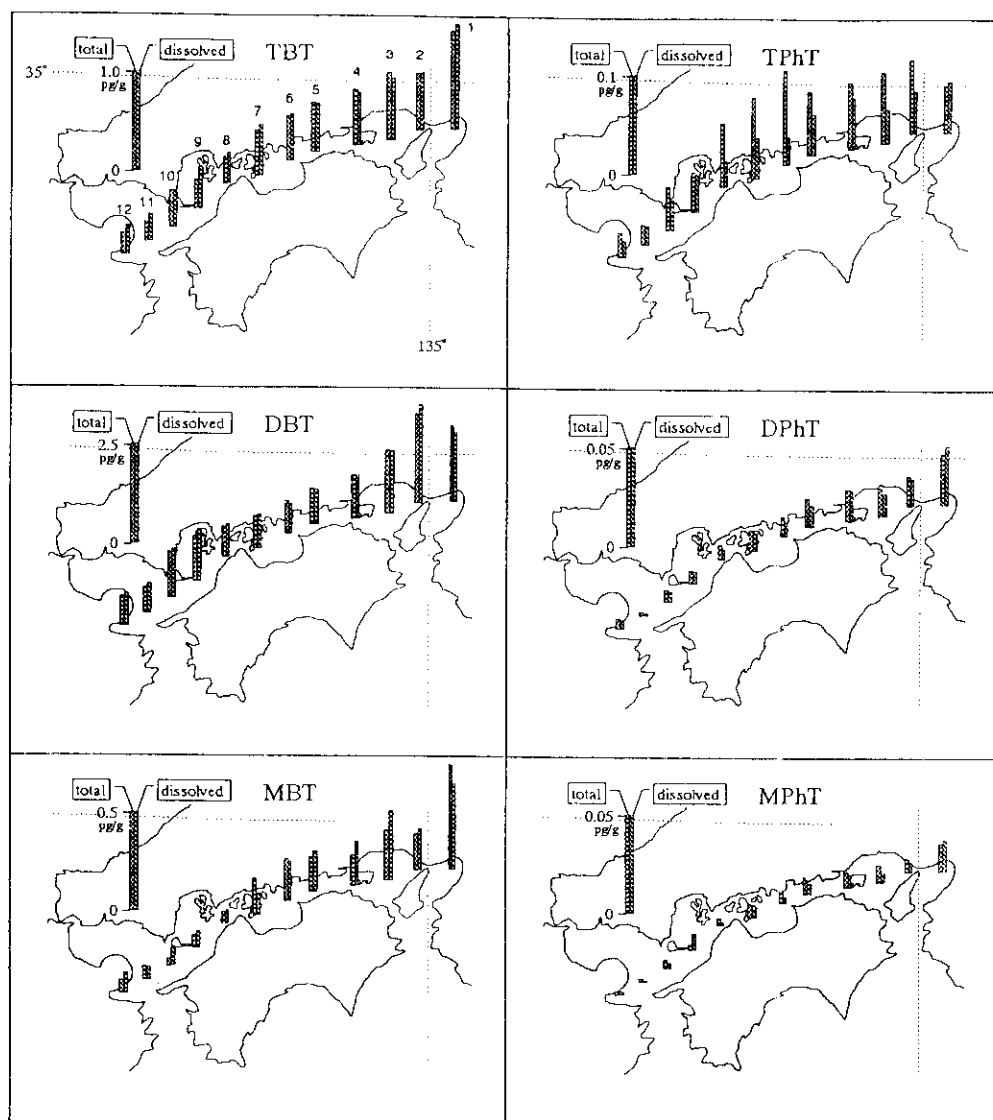


Fig. 3 Distribution of butyltin and phenyltin species in seawater of the Seto Inland Sea. The numbers on the map indicate the station number listed in Table 4.

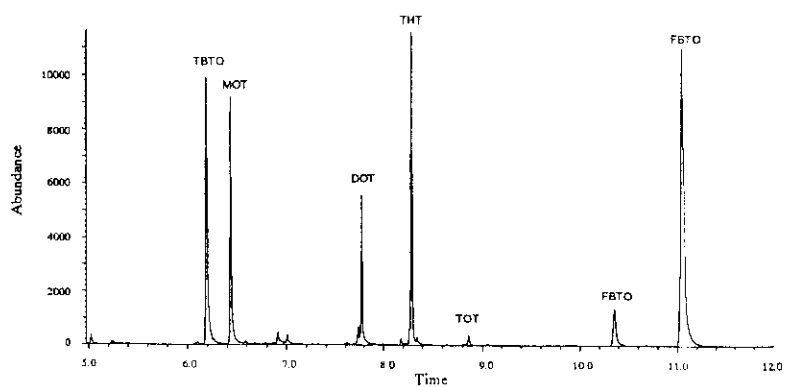


Fig. 4 Chromatogram of a mixed standard of octyltins, tricyclohexyltin, fenbutatin and TBTO

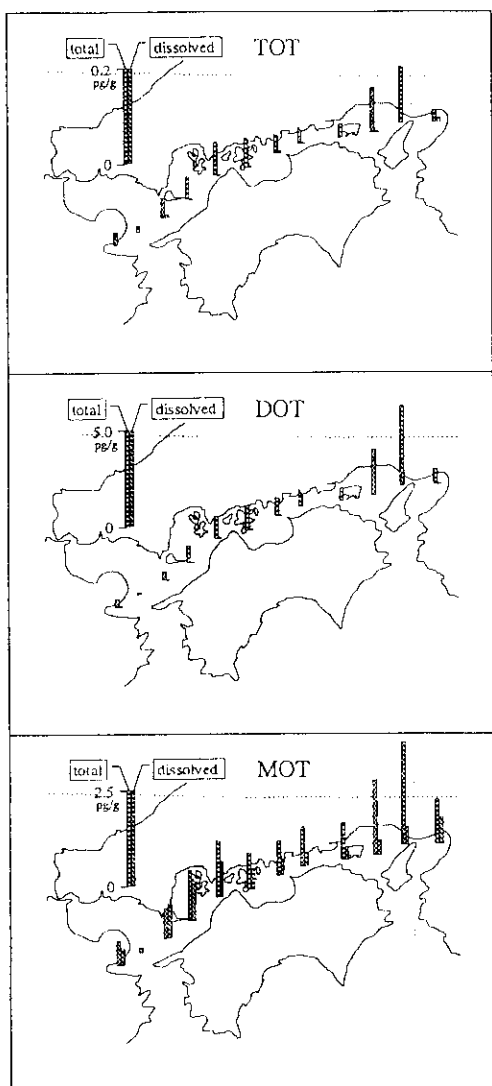


Fig. 5 Distribution of octyltin species in seawater of the Seto Inland Sea

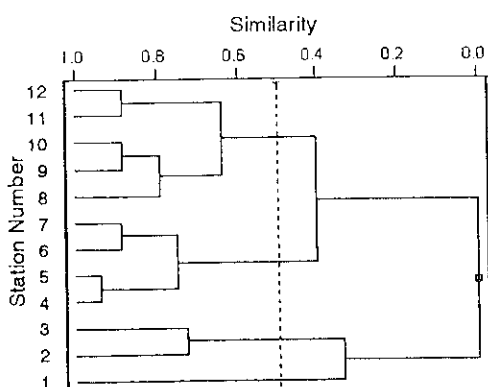


Fig. 7 Dendrogram of hierarchical cluster analysis

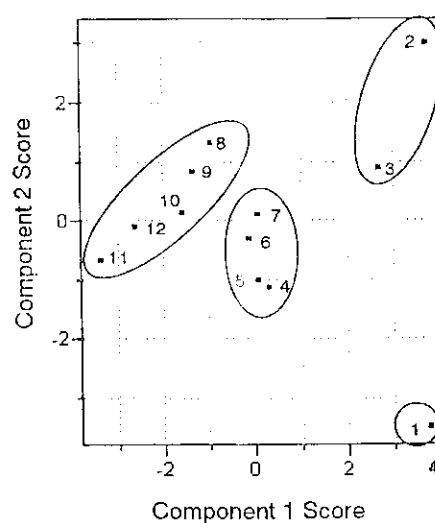
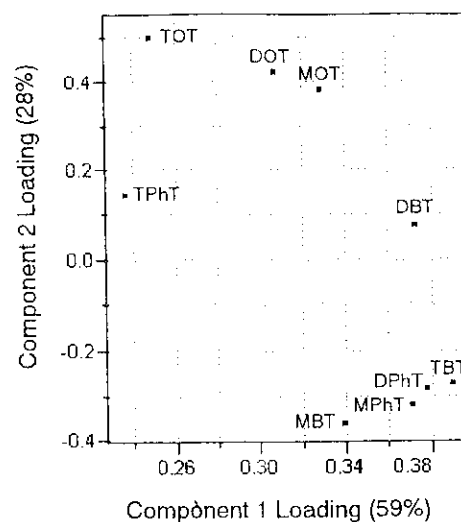


Fig. 6 Score plots and loading plots of principal components 1 and 2 derived from the concentrations of organotin species in seawater of the Seto Inland Sea

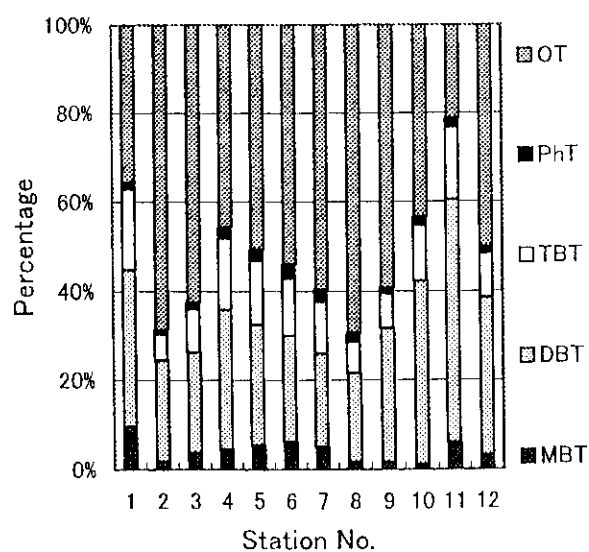


Fig. 8 Proportions of MBT, DBT, TBT, PhT, and OT in seawater of the Seto Inland Sea. PhT=MPhT+DPhT+TPhT and OT=MOT+DOT+TOT

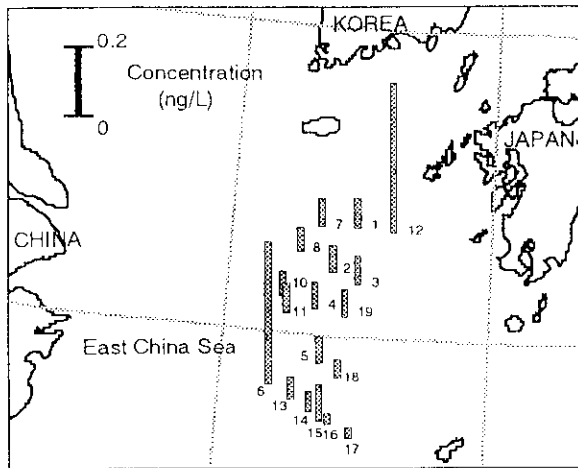


Fig. 9 Occurrence of TBT in surface seawater in the East China Sea in October 1998.

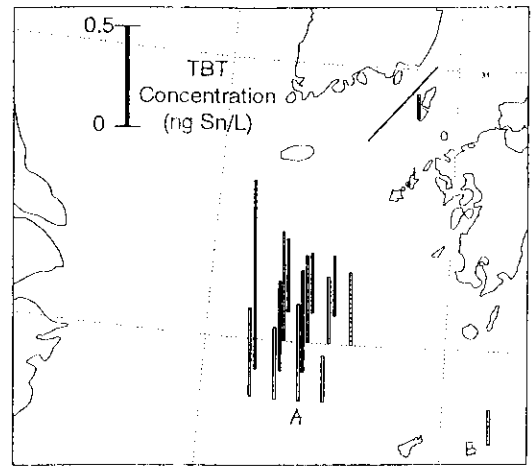


Fig. 10 Occurrence of TBT in surface seawater in the East China Sea in July 1999.

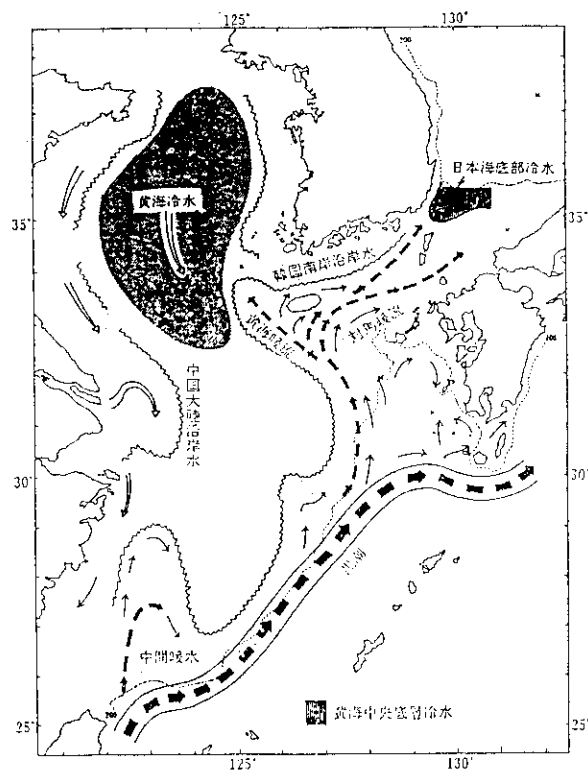


Fig. 11 東シナ海の海流及び水塊分布の模式図
[文献 20 より引用]

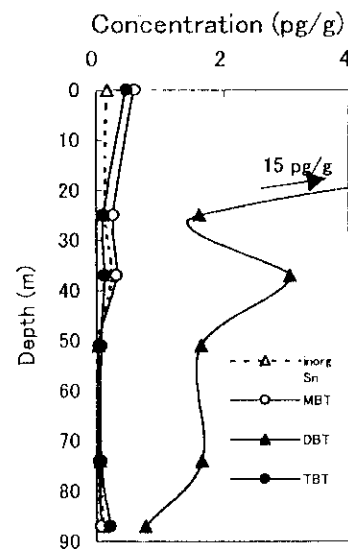


Fig. 12 Depth profile of butyltin species at station A

Table 5 Concentrations of total PCB and α -HCH in squid (ng/g dry wt.) and surface seawater samples (pg/L).

Station	n	Total PCB Mean (Range)	α -HCH Mean (Range)
1	9	133 (87.0 – 220)	21.1 (7.02 – 46.3)
2	3	137 (106 – 165)	46.4 (23.5 – 68.5)
3	4	84.9 (80.0 – 96.2)	45.9 (40.5 – 48.0)
4	4	139 (111 – 165)	40.5 (24.0 – 49.3)
5	7	152 (90.1 – 232)	54.6 (32.8 – 84.0)
6	4	227 (188 – 307)	29.7 (16.1 – 43.5)
7	3	270 (259 – 289)	12.6 (8.21 – 16.9)
8	7	381 (189 – 561)	14.2 (3.80 – 27.7)
9	3	81.5 (71.0 – 102)	n.d.
10	5	76.6 (51.1 – 115)	8.15 (1.68 – 11.8)
11	3	36.7 (29.6 – 47.5)	n.d.
A	1	338	173
B	1	469	124
C	1	284	76.9
D	1	541	148
E	1	442	30.6
F	1	43.5	58.7

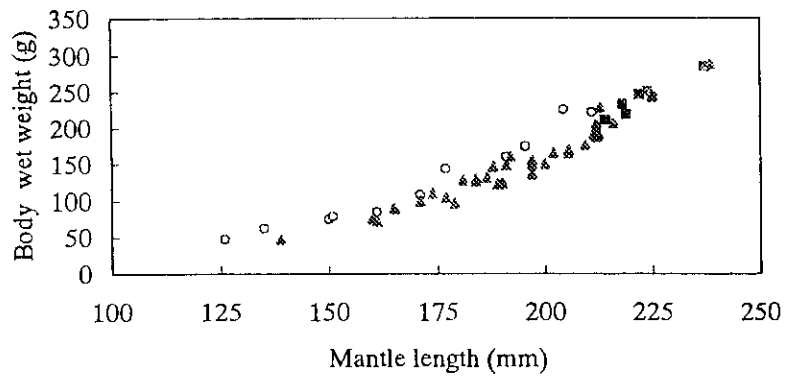


Fig. 13 Relationship between mantle length and body wet weight

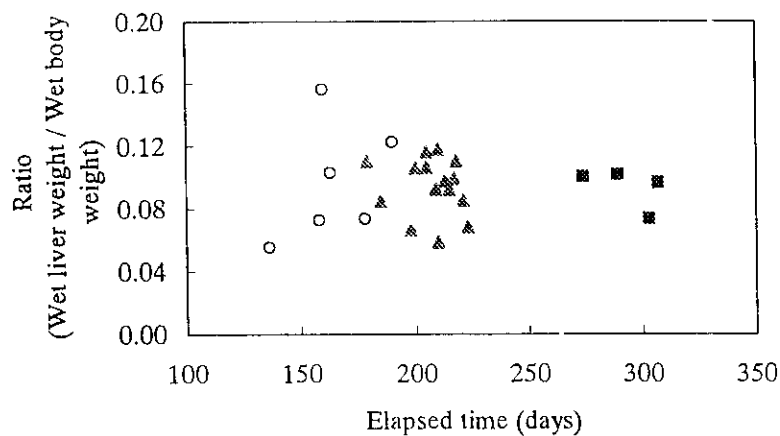


Fig. 14 Relationship between elapsed time and ratio of liver weight to body wet weight

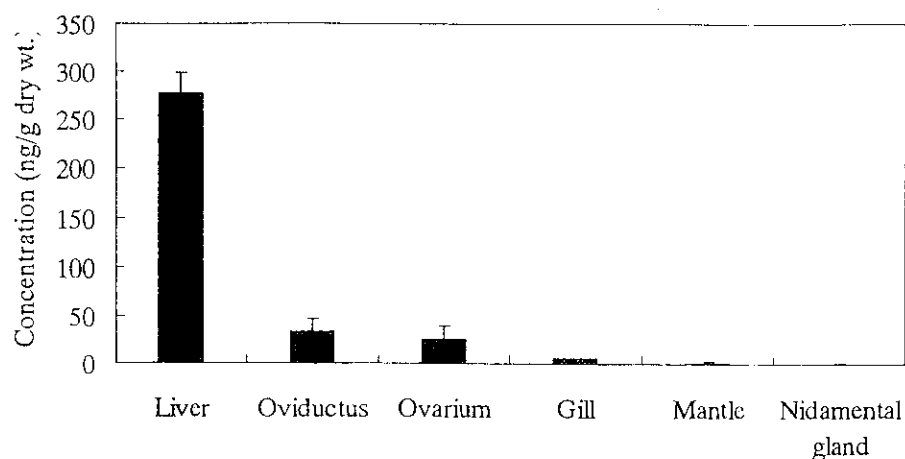


Fig. 15 Total PCBs concentrations in six organs (liver, oviductus, ovary, gill, mantle and nidamental gland).

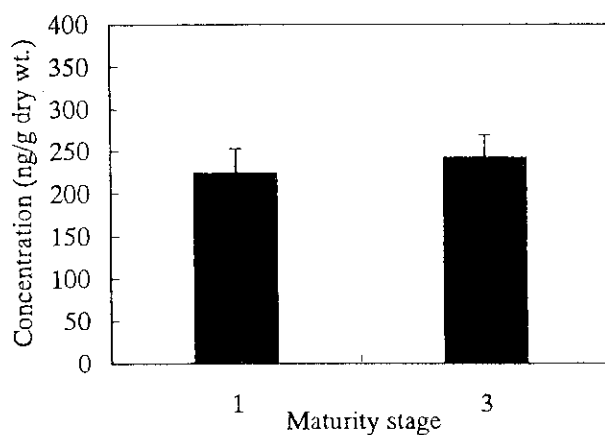


Fig. 16 Total PCBs concentrations in mature and immature squid livers.

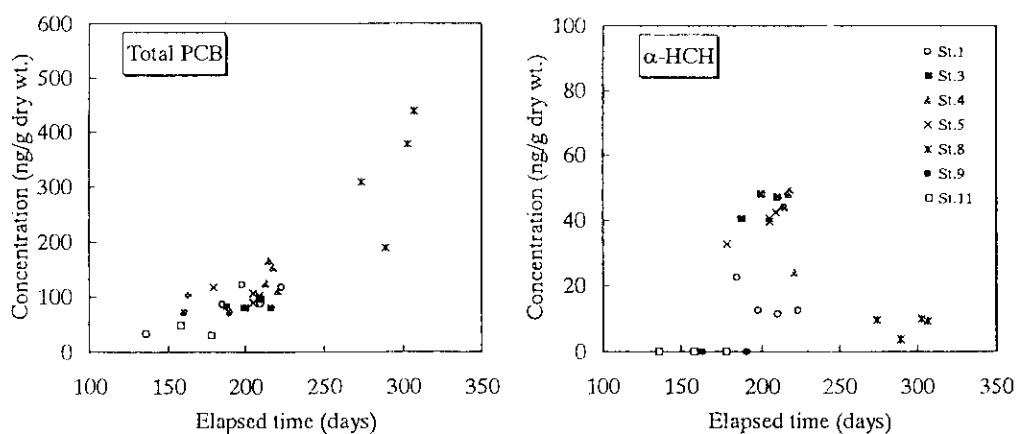


Fig. 17 Relationships between elapsed time and total PCBs and α -HCH in livers samples

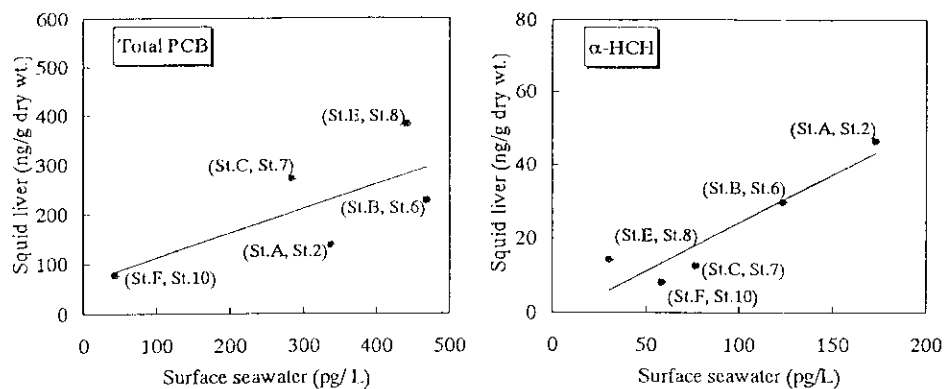


Fig. 18 Relationships in total PCBs and α -HCH concentration between surface seawaters and squid livers (Total PCB $r^2 = 0.5052$; α -HCH $r^2 = 0.8643$, $P < 0.05$).

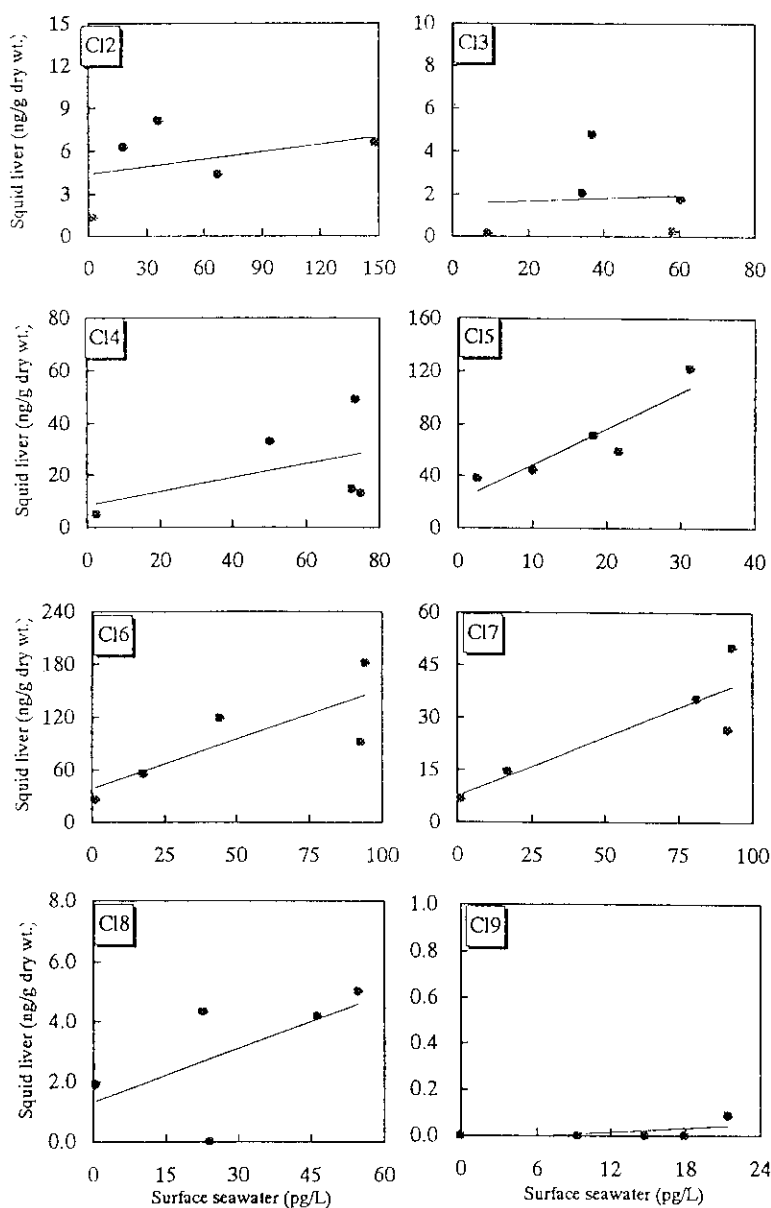


Fig. 19 Relationships in each PCB congener concentration between surface seawater and squid livers (Cl_2 $r^2 = 0.5052$; Cl_3 $r^2 = 0.8643$; Cl_4 $r^2 = 0.5052$; Cl_5 $r^2 = 0.5052$; Cl_6 $r^2 = 0.5052$; Cl_7 $r^2 = 0.5052$; Cl_8 $r^2 = 0.5052$; Cl_9 $r^2 = 0.5052$).