

山梨県内に流通する海産魚介類中の 有機スズ化合物の残留実態調査

望月恵美子 山本敬男

Survey of Organotin Compounds in Fish and Shellfish in Yamanashi Prefecture

Emiko MOCHIZUKI and Takao YAMAMOTO

キーワード：有機スズ化合物, TBT, TPT, 魚介類

有機スズ化合物, 特にトリブチルスズ (TBT) およびトリフェニルスズ (TPT) は, 船舶や魚網に甲殻類, 貝類, 藻類が付着するのを防ぐために船底塗料や漁網防汚剤として, 昭和30年代半ば頃から広く使用されてきた。しかし, これら化合物による海洋汚染, 水生生物に対する強い毒性, 生物濃縮による魚介類への残留が問題となり, 1972年(昭和47年)に水産庁は「漁網防汚剤の使用自粛指導」を通知した。環境庁も1983年(昭和58年)に「有機スズ化合物の一般環境調査」を実施, 1985年(昭和60年)には「有機スズ化合物の生物モニタリング」を開始した。その結果, 内湾産魚介類にTBTが広汎に残留していることが認められた。一方, 厚生省は, 1984年(昭和59年)に「食品中のビストリブチルスズオキシド (TBTO) の安全性評価検討委員会」を発足させ, 翌1985年, TBTOの暫定的一日許容摂取量 (ADI) を $1.6 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ と設定し, 「食品中のTBTO (ビストリブチルスズオキシド) の試験法」を通知した¹⁾。その後, TBTOは1989年(平成元年)に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法)に基づく第一種特定化学物質に指定され, 事実上, 製造, 輸入および使用が禁止された。また, 同年, 7種のTPT化合物が第二種特定化学物質に指定され, 製造, 輸入数量等の届出が必要となった。さらに, 1990年(平成2年)にはTBTOを除く13種のTBT化合物が第二種特定化学物質に指定され, 1994年(平成6年)には, TPT化合物のADIが $0.5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ と設定された²⁾。近年では, 貝類(巻き貝)の成長阻害やインボセックス(雌の巻き貝類に雄の生殖器が不可逆的に形成されて発達する現象)などが観察され, 生態系への影響が懸念されている。

当所では, 県内に流通する食品の安全性確保を目的に, 1990年(平成2年度)から魚介類中の有機スズ化合物の分析を開始し, 残留実態を調査してきた。今回, 1990年(平成2年度)から2003年(平成15年度)までのト

リブチルスズ化合物およびトリフェニルスズ化合物の残留分析結果についてその概要をまとめたので報告する。

方 法

1. 試 料

試料は1990年から2003年の間に山梨県衛生監視指導センターが県内で収去した魚介類17種75検体を用い, 可食部を分析に供した。

2. 試験方法

厚生省法¹⁾また竹内ら³⁾の方法に準拠して行った。調査結果のトリブチルスズ化合物はTBTOとして, またトリフェニルスズ化合物はTPTC(塩化トリフェニルスズ)として表した。

結果および考察

1. 有機スズ化合物の残留実態

試験に供した海産魚介類はあじ, いわしなど近海魚を主に17種類である。全国的に漁獲量が多く, 広く県内に流通している魚種を試験対象とした。農林水産省の漁業・養殖業生産統計年報(平成3年度)によると, 年間漁獲量が多い魚種は, まいわし約300万t, あじ類約31万5千t, さば類約25万5千tの順である。平成13年度の同年報では, まいわしの漁獲量は約17万8千tと激減しているが, かたくちいわしを含めるといわしの漁獲量は約50万t近くであった。次いで, さば類約37万5千t, さんま約27万t, あじ類約25万6千t, すけとうだら約24万t, ほっけ約16万t, ひらめ・かれい類約7万t, ぶり類約6万7千tと続いている。

1990年から2003年までの有機スズ化合物の分析結果を表1に示した。TBTは75検体中15検体から検出され, 検出率は20%(検出範囲0.01~0.09ppm)であっ

表1 海産魚介類中の有機スズ化合物の調査結果

調査年度	試料数	TBT(ppm)			TPT(ppm)			TBT, TPT 共不検出の魚種
		検出数	検出魚種	検出範囲	検出数	検出魚種	検出範囲	
1990	5	1	あじ	0.05	2	あじ ほっけ	0.09~0.14 0.07	いわし, さんま
1991	5	2	いわし	0.01	2	いわし	0.01	あじ, あおむろ
1992	10	0			0			いわし, さんま, わかし
1993	6	1	いわし	0.01	1	あじ	0.01	さんま, いわし
1994	6	0			0			あじ, いわし, いしもち, とらます
1995	3	1	いわし	0.03	1	いわし	0.03	
		1	かれい	0.01	1	あじ	0.01	
1996	5	3	いわし	0.02~0.09	3	いわし	0.01~0.04	あじ, あさり
1997	4	0			0			あじ, いわし, さば
1998	6	1	あじ	0.05	0			いわし, すずき
		1	さば	0.04				
1999	6	1	さば	0.01	0			あじ, きす
		1	かれい	0.01				
2000	5	1	さより	0.01	0			あじ, いなだ
2001	4	0			0			あじ, さば, いさき
2002	5	0			0			あじ, さば, たい
2003	5	1	あじ	0.03	0			いわし, かれい, さより
計	75	15			11			

検出下限値 0.01ppm (TBTO, TPTE)

TBT, TPT はそれぞれ TBTO (トリブチルスズオキシド), TPTE (塩化トリフェニルスズ) として算出した。

た。TPT は 11 検体から検出され、検出率は 14.7% (検出範囲 0.01~0.14 ppm) であった。TBT は 1990 年から 2003 年まで断続的に検出されたが、TPT は 1997 年以降不検出で、県内に流通する海産魚介類の TBT 濃度はほぼ横這い状態、TPT 濃度は明らかに減少傾向を示していた。

魚種別では、TBT はいわし、あじ、さば、かれい、さよりから検出され、TPT はいわし、あじ、ほっけから検出されている。残留濃度が最も高い魚種は TBT はいわし (0.09 ppm, 1996 年)、TPT はあじ (0.14 ppm, 1990 年) であった。また、1990 年から 2003 年までの TBT, TPT の濃度分布を図 1 に示したが、多くの試料で検出下限値未満であった。

環境省の調査⁴⁾ および他都府県の調査^{5~13)} でもほぼ同様な傾向が示されている。これらの報告によると、TPT は湾内・沿岸魚介類および沖合魚類で高濃度に検出される傾向にあったとされるが、その減少傾向については化審法で製造、輸入および使用が規制されたことが改善の主要因であったと考えられている。一方、TBT は養殖魚介類、湾内・沿岸魚介類の多種類から高濃度に検出されたことから、過去に湾内や閉鎖性海域で大量に使用された船底塗料や漁網防汚剤に由来する負荷が高かったものと考えられている。しかし、依然として TBT は湾内・沿岸魚介類のあじ、さば、いわし、かれい、たい、たちうお、さらに、沖合魚介類のまさばなどへの残留が報告されており^{5~12)}、一方、TPT においても湾内・沿岸魚介類のいしもち、すずき、沖合魚類のきんめだいなどから検出例が報告されている¹²⁾。

国内における有機スズ化合物を含有する船舶用塗料の使用量はピーク時 (原体として約 3,000 t) に比較すると激減しており、1996 年にはその 1~2% に減少している¹⁴⁾。しかし、環境庁のとりまとめ⁴⁾ では、2001 年時点で全国 32 地点の水質調査で TBT は 0.003~0.023 $\mu\text{g/l}$ 、TPT は 0.001~0.002 $\mu\text{g/l}$ と低濃度での汚染が持続していることが指摘されている。一方、国際的には、船長 25 m 以上の大型船では有機スズ化合物の使用が認められていたり、未規制の国や地域も存在する¹⁴⁾。これらのことから、低濃度残留が確認されている魚介類の有機スズ化合物は日本近海を航行する規制措置を受けていない外国船等の船底塗料による影響とも考えられている¹²⁾。なお、海底で生息する貝類やかれい類で有機スズ化合物濃度が高いのは、船底塗料や養殖漁網から溶出した有機スズ化合物が海水中の懸濁物に吸着され、海底に沈降して海底付近の有機スズ化合物濃度が高くなり、これらの魚介類に移行したことが原因の一つと考えられている¹³⁾。

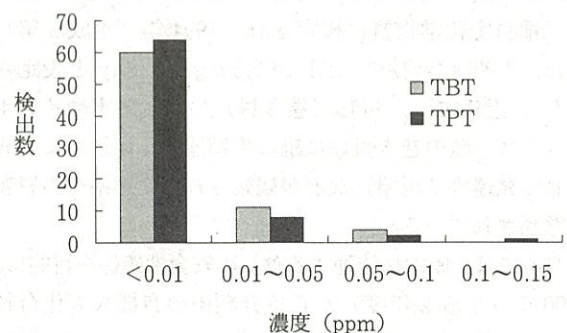


図1 海産魚介類中のTBT, TPT の濃度分布

2. 有機スズ化合物の一日摂取量

筆者らは国立衛生試験所を中心に全国の数カ所の試験研究機関が参加する日常食からの汚染物摂取量調査研究 (Daily Intake of Contaminants) を行ってきた。この調査研究は、国民栄養調査に基づいたマーケットバスケット方式で食品を購入し、調理後、種々の汚染物質を測定し、それらの一日摂取量を推定するものである。筆者らは1981年よりこの調査研究に参加、山梨県における日常食品からの汚染物質等の一日摂取量調査を行い、調査結果の一部を報告してきた¹⁵⁻¹⁹⁾。有機スズ化合物の摂取は、そのほとんどが魚介類に由来していることから、13食品群のうちⅧ群 (その他の野菜、茸、海藻類) とX群 (魚介類) について、有機スズ化合物の一日摂取量調査を1990年から開始した。表2に1990年から1998年までの調査結果を示した。有機スズ化合物は、調査初年度である1990年にⅧ群からは不検出であったが、X群からTBT 3 μ g (分析試料濃度 0.02 μ g/g)、TPT 1.5 μ g (分析試料濃度 0.01 μ g/g) の摂取量が示された。1990年調査時のX群 (魚介類) 試料の内訳は、生トロサーモン 2.5g、きはだまぐろ 11.5g、かれい 6.9g、あじ 13.8g、とびうお 1.9g、はまち 1.9g、さば 2.0g、いか 16.3g、ボイルはたて貝 4.3g、甘塩トキサケ 9.5g、ちりめん干し 8.2g、まぐろフレーク 3.4g、角煮 0.6g、鯛かまぼこ 13.3g、魚肉ソーセージ 0.9g (計 97g) である。表1の調査結果を勘案すると、あじ、かれいの寄与率が高かったのではないかと推察される。以後、1991年から1998年までの調査期間はⅧ群、X群ともに一日摂取量が零の状態が続いている。これは、TBT、TPTとも検出下限値未満であったことを示している。表1の1991年から1998年までの個別試料の分析結果によると、県内に流通する海産魚介類中の有機スズ化合物は低濃度ではあるが検出されている。このことから、個々の魚種に有機スズ化合物の多少の残留が認められたとしても、マーケットバスケット方式による調査では、数種類の魚

表2 食品汚染物摂取量調査による有機スズ化合物の一日摂取量

調査年度	Ⅷ群 (μ g)		X群 (μ g)	
	TBT	TPT	TBT	TPT
1990	0	0	3	1.5
1991	0	0	0	0
1992	0	0	0	0
1993	0	0	0	0
1994	0	0	0	0
1995	0	0	0	0
1996	0	0	0	0
1997	0	0	0	0
1998	0	0	0	0

TBT, TPTはそれぞれTBTO (トリブチルスズオキシド)、TPTC (塩化トリフェニルスズ) として算出した。

介類を混合して試料とするため希釈効果が働き、一日摂取量が零となったものと考えられる。

3. 魚介類の安全性評価

前述したように、TBTOの暫定的一日許容摂取量 (ADI) は1.6 μ g/kg/day、TPT化合物のADIは0.5 μ g/kg/dayである。このADIから算出した体重50kgの成人一人当たりのTBTOの暫定的一日許容摂取量は80 μ g、TPT化合物の一日許容摂取量は25 μ gである。国民栄養調査結果の一人一日当たりの魚介類摂取量は年により若干異なるが約100gである。これらの値から魚介類中の許容濃度を逆算すると、TBTOは0.8 μ g/g、TPT化合物は0.25 μ g/gとなる。今回の調査結果はこの値を超えるものはなく、県内に流通する海産魚介類中の有機スズ化合物の残留量は食品衛生上直ちに問題となる量ではないと判断される。

有機スズ化合物は、日本においては化審法で第一種および第二種特定化学物質に指定され、その製造、輸入および使用について制限を受けている。また、国際的にも、2001年国際海事機構で、2003年以降船底防汚剤にTBTを使用することを禁止する条約が採択された。しかし、有機スズ化合物は自然界で分解されにくい環境中の濃度が速やかに低下しないこと、魚介類中の有機スズ化合物濃度の低下もわずかであること、現在でもイボニシにインボセックスが生じていること、また、内分泌攪乱化学物質 (環境ホルモン) にリストアップされたことなどからも依然として問題であると考えられる。

ま と め

- 1990年 (平成2年度) から2003年 (平成15年度) にかけて、県内に流通している海産魚介類中に残留するトリブチルスズ化合物およびトリフェニルスズ化合物の分析を行った。県内に流通する海産魚介類のTBT濃度はほぼ横這い状態、TPT濃度は明らかに減少傾向を示していたが、多くの試料で検出下限値未満であった。
- 今回の調査結果はTBTOの暫定的一日許容摂取量およびTPT化合物の一日許容摂取量を超えるものはなく、県内に流通する海産魚介類中の有機スズ化合物の残留量は食品衛生上直ちに問題となる量ではないものと考えられる。

文 献

- 厚生省生活衛生局乳肉衛生課長通知衛乳第18号 (昭和60年4月26日) 魚介類中のビストリブチル

- スズオキシド (TBTO) について
- 2) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課長通知衛乳第 20 号 (平成 6 年 2 月 25 日) 魚介類中の有機スズ化合物について
 - 3) 竹内正博ら：臭化水素酸カラムを用いるガスクロマトグラフィーによる魚介類中のトリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の定量, 分析化学, **38**, 522～528 (1989)
 - 4) 環境省環境保健部環境安全課：平成 14 年度 (2002 年度) 版「化学物質と環境」第 5 部平成 13 年度有機スズ化合物に関する環境調査結果
 - 5) 岸美智子ら：食品汚染物残留調査結果 (平成 12 年度), 神奈川県衛生研究所報告, **31**, 112～114 (2001)
 - 6) 藤巻照久ら：食品汚染物残留調査結果 (平成 13 年度), 神奈川県衛生研究所報告, **32**, 113～114 (2002)
 - 7) 渡邊裕子ら：食品汚染物残留調査結果 (平成 14 年度), 神奈川県衛生研究所報告, **33**, 107～110 (2003)
 - 8) 佐藤久美子ら：神奈川県内流通海産魚介類中の有機スズ化合物 (TBTO, TPT) 汚染実態調査 (1985 年～1996 年), 神奈川県衛生研究所報告, **27**, 63～67 (1997)
 - 9) 栗田浩幸ら：魚介類の汚染物質調査, 静岡県環境衛生科学研究所報告, **39**, 93～95 (1997)
 - 10) 大藤升美ら：魚介類中の有機スズ化合物含有量の調査結果 (1988 年～1998 年), 京都府保環研年報, **44**, 60～63 (1999)
 - 11) 大野智也佳, 大瀧勝, 森喜一：魚介類中のトリブチルスズ化合物及びトリフェニルスズ化合物の残留, 愛媛衛環研年報, **2**, 31～35 (1999)
 - 12) 小野恭司ら：有機スズ化合物の衛生化学的研究 (第 10 報) 魚介類中のトリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物含有量, 東京衛研年報, **53**, 249～252 (2002)
 - 13) 西村一彦ら：北海道近海産魚介類中の有機スズ化合物 (ジブチルスズ, トリブチルスズ, トリフェニルスズ) 汚染モニタリング調査 (平成元年度～平成 10 年度), 道衛研所報, **49**, 56～62 (1999)
 - 14) 関沢純：わが国の有機錫汚染による健康および環境影響リスクの評価, 国立医薬品食品衛生研究所報告, **116**, 126～131 (1998)
 - 15) 清水源治, 深澤喜延：食品からの無機成分摂取量と食品群別寄与率, 山梨衛公研年報, **26**, 19～21 (1982)
 - 16) 深澤喜延ら：山梨県における環境汚染化学物質等の摂取量について, 山梨衛公研年報, **27**, 10～15 (1983)
 - 17) 深澤喜延ら：山梨県における各種汚染物質等の摂取量, 山梨衛公研年報, **30**, 9～12 (1986)
 - 18) 山田一朗ら：日常食品からの無機成分の一日摂取量, 山梨衛公研年報, **33**, 8～11 (1989)
 - 19) 望月恵美子ら：日常食中からの汚染物質の一日摂取量 (1981～1990), 山梨衛公研年報, **34**, 16～21 (1990)