

魚介類中の有機スズ化合物とビスフェノールA (1998～2000年度)

熊野 眞佐代・本多 隆・八並 誠

Organotin Compounds, Bisphenol A in Fish and Shell (1998～2000)

Masayo KUMANO, Takashi HONDA, and Makoto YATSUNAMI

Keywords : organotin compound, TBTC, TPTC, market basket, bisphenol A (BPA),
キーワード : 有機スズ化合物, TBTC, TPTC, マーケットバスケット, ビスフェノール A (BPA)

はじめに

近年、生体内の内分泌機能に影響を与える化学物質が注目されるようになり、環境庁は外因性内分泌攪乱作用の疑いがあるとして、67物質をリストアップしている。

この中で、有機スズ化合物(トリブチルスズ化合物やトルフェニルスズ化合物:以下TBTCおよびTPTC)は船底や養殖網の防汚塗料として使用されてきたが、魚介類への残留が明らかになり、1985年から使用が自粛され、1900年には第二種特定化学物質に指定され、その使用が規制されたが、現在でも魚介類への残留が指摘されている。

また、ビスフェノールA(以下BPA)は、主にポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂の原料として用いられており、その用途から食品用器具・容器包装中の残存や使用時の溶出および食品中への移行が懸念されている。

一方、加工食品中のBPA調査はすでに報告されているが、魚介類中のBPAについての調査報告は、ほとんど見あたらない。

そこで、これら化学物質について、魚介類中に残存する濃度調査とともに、マーケットバスケット方式により、14食品群のうち、第X群(魚介類およびその製品)における摂取量調査を実施したので、その結果について報告する。

調査時期および試料

調査時期

- (1) TBTC, TPTC: 1998～2000年度(平成10～12年度)
- (2) BPA: 1999～2000年度(平成11～12年度)

試料

(1) 魚介類

長崎市内のスーパーで購入、可食部をホモジナイズした後、分析用試料として小分けし、冷凍保存(-20℃)した。

- ① 1998年度(平成10年度): いわし(3), たちうお(4), かき(3), さば(3), あじ(3), はまち(4), ぶり(6), たい(4), まだい(3), かれい(1), さわら(1), ひらめ(1), 計36検体
- ② 1999年度(平成11年度): いわし(3), いか(3), かき(3), さば(3), あじ(3), はまち(3), ぶり(2), ひらす(3), たい(3), まぐろ(3), たこ(3), きびな(3), サーモン(3), 計38検体
- ③ 2000年度(平成12年度): たこ(3), たい(6), いか(3), かつお(4), まぐろ(3), ぶり(3), サーモン(3), はまち(6), あじ(3), かき(3), さわら(1), きす(1), 計39検体

(2) マーケットバスケット方式による調査

試料は、長崎市内のスーパーなど4か所で購入した。購入した魚介類及びその加工品(第X群約50品目)は、平成6年度の「厚生省国民栄養調査食品群別摂取量」の表に示す比率で分取し、そのまま、または調理した後、混合し、分析用試料として小分けした後、冷凍保存(-20℃)で保存した。調理法としては焼く、煮る、炒めるなどの処理を行った。

分析法

1. TBTC, TPTC¹⁾²⁾

試料5gを酢酸エチル+メタノールおよび酢酸エチル+ヘキサンで抽出後、フロリジルでクリーンアップを行った。プロピルマグネシウムプロマイドでプロピル化した後、

FPD-GC(Snフィルター)で分析した。

表1にGC分析条件を示す。

表1 GC分析条件

装置	HP-5890
カラム	DB-5, 0.32mm φ × 30m × 3 μm
注入口温度	290°C
検出器温度	290°C
カラム温度	80°C(5)-20°C/min-290°C(2)

表2 HPLC分析条件

装置	島津LC-10A
カラム	Inertsil ODS-3V
検出器	蛍光検出器RF-550 Ex:273nm, Em:313nm
流速	0.6ml/min
移動溶媒	アセトニトリル:水(6:4)
注入量	50 μl

2. BPA³⁾⁴⁾

試料10gに酢酸エチルおよび無水硫酸ナトリウムを加え、ホモジナイズ後、遠心分離し5%食塩水で洗浄した後、1時間以上放置する。酢酸エチル層を脱水後、ヘキサン飽和アセトニトリルに溶解、ヘキサンで脱脂する。

下層を濃縮後、残留物を2.5%アセトン・ヘキサンに溶解し、20%アセトン・ヘキサン、5%アセトン・ヘキサンでコンディショニングしたSep-pak Plusフロリジルで固相抽出により、20%アセトン・ヘキサンで溶出、濃縮後HPLC(蛍光検出器付き)で分析した。

図1にBPA分析法を、表2にHPLC分析条件を示す。

均一にした試料10g	Na ₂ SO ₄ 10g
酢酸エチル50ml	ホモジナイズ遠心分離
残留物	酢酸エチル50ml
上澄液	5%食塩水150ml
酢酸エチル層	脱水 濃縮
残留物	ヘキサン飽和アセトニトリル60ml
	ヘキサン20ml 2回抽出
下層	濃縮
残留物	2.5%アセトン・ヘキサン5mlに溶解
	固相抽出 Sep-pak Plusフロリジル
洗浄	20%アセトン・ヘキサン20ml
	5%アセトン・ヘキサン10ml
試料負荷	2.5%アセトン・ヘキサン5ml
	5%アセトン・ヘキサン10ml
溶出	20%アセトン・ヘキサン20ml
濃縮	移動溶媒で2mlにメスアップ
	HPLC

図1 HPLCによるBPA分析

HPLC分析によりBPAが検出された場合、図2に示すGC/MS分析法、表3のGC/MS分析条件により、BPAの確認を行った。

HPLC用試料(1~2ml)
ヘキサン洗浄水10ml(1M塩酸でpH3)
食塩0.3g
ジクロロメタン2ml 2回抽出
ジクロロメタン層
Na ₂ SO ₄ で脱水
窒素パージで溶媒留去
1M 水酸化カリウム/エタノール0.5ml
ジエチル硫酸0.2ml
10分間静置
ヘキサン2mlで3回抽出
1M水酸化カリウム/エタノール 4ml
ヘキサン洗浄水3mlで洗浄
ヘキサン層 3%食塩水5mlで洗浄
窒素パージ1ml
GC/MS

図2 GC/MSによるBPA分析

表3 GC/MS分析条件

GC/MS	磁場型日本電子AX505HA
カラム	スベルコSPB-530m 0.25 μm × 30m × 0.25mm φ
注入口温度	250°C
インターフェイス	250°C
昇温条件	50°C(3min)-10°C/min-280°C (3min)
注入量	1 μl スプリットレス、1分後パージ

調査結果および考察

1. TBTC, TPTC

(1) 魚介類の濃度調査

① 1998年度(平成10年度)

表4に魚介類中のTBTC, TPTCの検出頻度と濃度を示す。

TBTCは11魚種36検体のうち、いわし、たちうお、かき、はまち、ぶり、たい、の6魚種12検体から検出され、その濃度範囲は0.005~0.028 $\mu\text{g/g}$ で、検出頻度は約33%であった。

TPTCはかき、あじ、ぶりの3魚種4検体から検出され、その濃度範囲は0.007~0.014 $\mu\text{g/g}$ で、検出頻度は約10%であった。

表4 魚介類中のTBTC, TPTC検出頻度と濃度 (1998年度)

	魚種名	TBTC		TPTC	
		検出頻度	濃度	検出頻度	濃度
1	いわし	3/3	0.005 0.005 0.015	0/3	<0.005
2	たちうお	2/4	0.007 0.009	0/4	<0.005
3	かき	1/3	0.010	1/3	0.014
4	さば	0/3	<0.005	0/3	<0.005
5	あじ	0/3	<0.005	1/3	0.006
6	はまち	1/4	0.028	0/4	<0.005
7	ぶり	2/6	0.010 0.026	2/6	0.007 0.008
8	たい	3/7	0.006 0.006 0.010	0/7	<0.005
9	かれい	0/1	<0.005	0/1	<0.005
10	さわら	0/1	<0.005	0/1	<0.005
11	ひらめ	0/1	<0.005	0/1	<0.005

検出頻度: 検出数/検体数, 濃度単位: $\mu\text{g/g}$

② 1999年度(平成11年度)

表5に魚介類中のTBTC, TPTCの検出頻度と濃度を示す。

TBTCは13魚種38検体のうち、いか、かき、ぶり、ひらす、たいの5魚種7検体から検出され、その濃度範囲は0.007~0.059 $\mu\text{g/g}$ で検出頻度は約18%であった。

TPTCはどの魚種からも検出されなかった。

③ 2000年度(平成12年度)

表6に検出頻度と濃度を示す。

TBTCは12魚種39検体のうち、たい、いか、かつお、まぐろ、ぶり、はまち、さわら、かきの8魚種14検体から検出された。その範囲は0.006~0.051 $\mu\text{g/g}$ で、検出頻度は約36%であった。

TPTCはどの魚種からも検出されなかった。

表5 魚介類中のTBTC, TPTC検出頻度と濃度 (1999年度)

	魚種名	TBTC		TPTC	
		検出頻度	濃度	検出頻度	濃度
1	いわし	0/3	<0.005	0/3	<0.005
2	いか	1/3	0.012	0/3	<0.005
3	かき	2/3	0.013 0.013	0/3	<0.005
4	さば	0/3	<0.005	0/3	<0.005
5	あじ	0/3	<0.005	0/3	<0.005
6	はまち	0/3	<0.005	0/3	<0.005
7	ぶり	2/2	0.051 0.059	0/2	<0.005
8	ひらす	1/3	0.007	0/3	<0.005
9	たい	1/3	0.026	0/3	<0.005
10	まぐろ	0/3	<0.005	0/3	<0.005
11	たこ	0/3	<0.005	0/3	<0.005
12	きびな	0/3	<0.005	0/3	<0.005
13	サーモン	0/3	<0.005	0/3	<0.005

検出頻度: 検出数/検体数 濃度単位: $\mu\text{g/g}$

1998~2000年度(平成10~平成12年度)の3年間に
おける魚介類中のTBTCおよびTPTCの検出された濃
度をみても、TBTCは1998年度(平成10年度)は
0.005~0.028 $\mu\text{g/g}$, 1999年度(平成11年度)は0.00
7~0.059 $\mu\text{g/g}$, 2000年度(平成12年度)は0.006~
0.051 $\mu\text{g/g}$ の範囲にあり、1998年度は若干低いもの、
1999, 2000年度はおおむね同レベルで推移している。
検出頻度の多い魚種としては、かき、いか、ぶり、はまち、た
いなどであった。

TPTCは1996年度(平成8年度)には、たい、あじ、はまち、
かきから検出されており、濃度は0.011~0.030 $\mu\text{g/g}$ で
あったが⁹⁾、1998年度(平成10年度)には0.007~0.014 μ
g/g検出され、その後は検出されていなく、減少傾向が
顕著に現れている。

表6 魚介類中のTBTC,TPTC 検出頻度と濃度 (2000年度)

	魚種名	TBTC		TPTC	
		検出頻度	濃度	検出頻度	濃度
1	たこ	0/3	<0.005	0/3	<0.005
2	たい	2/6	0.016 0.020	0/3	<0.005
3	いか	2/3	0.006 0.007	0/3	<0.005
4	かつお	1/4	0.051	0/4	<0.005
5	ぶり	2/3	0.018 0.027	0/4	<0.005
6	まぐろ	1/3	0.025	0/3	<0.005
7	サーモ	0/3	<0.005	0/3	<0.005
8	はまち	3/6	0.006 0.028 0.040	0/6	<0.005
9	あじ	0/3	<0.005	0/3	<0.005
10	かき	3/3	0.020 0.019 0.028	0/3	<0.005
11	きす	0/1	<0.005	0/3	<0.005
12	さわら	1/1	0.024	0/1	<0.005

検出頻度:検出数/検体数 濃度単位: $\mu\text{g/g}$

(2) マーケットバスケット方式による調査

第X群におけるTBTCおよびTPTCは1998~2000年度(平成10~12年度)の調査結果,いずれも定量下限値($0.005\mu\text{g/g}$)未滿であった。

2. BPA

(1) 魚介類の濃度調査

① 1999年度(平成11年度)

表7に示すとおり,13魚種42試料について,分析の結果,まぐろ,あじ,サーモン,たいの4魚種から検出され,その濃度範囲は $0.002\sim 0.005\mu\text{g/g}$ で,検出頻度は約10%であった。

② 2000年度(平成12年度)

表8に示すとおり,12魚種30試料について分析の結果,はまち,かつお,いか,たこの4魚種から検出され,その濃度範囲は $0.005\sim 0.010\mu\text{g/g}$ で,検出頻度は約23%であった。

表7 魚介類中のBPA濃度 (1999年度)

番号	魚種名	検出頻度	濃度
1	たこ	0/3	<0.001
2	まぐろ	1/3	0.003
3	かき	0/3	<0.001
4	きびな	0/3	<0.001
5	いか	0/3	<0.001
6	いわし	0/3	<0.001
7	さば	0/5	<0.001
8	ぶり	0/5	<0.001
9	はまち	0/2	<0.001
10	あじ	1/3	0.002
11	サーモン	1/3	0.005
12	たい	1/7	0.002
13	ひらめ	0/7	<0.001

検出頻度:検出数/検体数, 濃度単位: $\mu\text{g/g}$

表8 魚介類中のBPA濃度 (2000年度)

番号	魚種名	検出頻度	濃度
1	はまち	2/5	0.006 0.008
2	たい	0/7	<0.001
3	ぶり	0/3	<0.001
4	かつお	3/3	0.008 0.009 0.010
5	まぐろ	0/3	<0.001
6	いか	1/2	0.005
7	かき	0/2	<0.001
8	たこ	1/1	0.005
9	さわら	0/1	<0.001
10	サーモン	0/1	<0.001
11	あじ	0/1	<0.001
12	ひらめ	0/1	<0.001

検出頻度:検出数/検体数, 濃度単位: $\mu\text{g/g}$

このように1999～2000年度(平成11～12年度)の2年間に於ける魚介類中のBPAは、1999年度(平成11年度)は $<0.001\sim 0.005\mu\text{g/g}$ 、2000年度(平成12年度)は $<0.001\sim 0.010\mu\text{g/g}$ の範囲にあり、まぐろ、たい、かつお、はまちなどから検出されている。

魚肉缶詰中のBPA移行⁴⁾⁶⁾については、すでに調査報告されており、また、環境中のBPAの調査では、環境庁が平成11年度に全国51地点(159試料)における魚類(スズキ)のBPA濃度結果を報告している⁷⁾。

今回の調査は、冬場を実施したもので、いずれも「切り身」、「刺身」として「トレー」などに包装されてスーパーなどで販売されていたものである。

市販の魚介類から検出されたBPAについては、季節による変動、検体数・魚種数が少ないため、未だ、その汚染源を明確にするには至っていない。その実態を把握するため、今後もモニタリングを継続いく必要があると考えられる。

(2) マーケットバスケット方式による調査

第X群におけるBPAは、1999～2000年度(平成11～12年度)の調査結果、いずれも定量下限値($0.001\mu\text{g/g}$)未満であった。

ま と め

(1) 1998～2000年度に調査した魚介類中のTBTCは $<0.005\sim 0.059\mu\text{g/g}$ の範囲にあり、検出頻度は約20～40%であった。

TPTCは1998年度に $<0.005\sim 0.014\mu\text{g/g}$ の範囲であったが、その後は検出されていない。

マーケットバスケット方式による第X群のTBTCおよびTPTCは、定量限界値未満($0.005\mu\text{g/g}$)であった。

(2) 1999～2000年度に調査した魚介類中のBPAは $<0.001\sim 0.010\mu\text{g/g}$ の範囲にあり、検出頻度は約10～20%であった。

マーケットバスケット方式による第X群のBPAは、定量限界値未満($0.001\mu\text{g/g}$)であった。

参 考 文 献

- 1) 厚生省:魚介類中の有機スズ化合物について、衛乳第20号,(1994)
- 2) 馬場 強三,他:長崎県における海産物および魚介類加工品中のTBT,TPT化合物,長崎県衛生公害研究所報,34,98～102,(1991)

- 3) 瀧野 昭彦,他:食衛誌,40 (4),325～333 (1999)
- 4) 吉田 栄充,他:PD-HPLCによる食品缶詰中のビスフェノールAの分析,第35回全国衛生化学技協議会年会講演集,78,(1998)
- 5) 熊野 眞佐代,他:長崎県における日常食経由食品汚染物の1日摂取量(1998),長崎県衛生公害研究所報,44,28～32,(1998)
- 6) 河村 葉子,他:食衛誌,40 (2),158～165(1999)
- 7) 環境庁環境保健部環境安全課"平成9年度化学物質と環境、平成8年度化学物質環境調査結果の概要",p150,平成10年1月