

【資 料】

魚介類中の有機すず実態調査

山辺真一，武 志保，難波順子，今中雅章（衛生化学科）

[キーワード：有機すず，TBTO，トリブチルスズ，トリフェニルスズ，トリオクチルスズ]

1 はじめに

トリブチルスズ（TBT），トリフェニルスズ（TPT）化合物は船底防汚剤や漁網防汚剤として1960年代半ばから大量に使用され，当時から強い毒性が指摘されてきたが，1980年代から先進諸国で使用規制が始まり，わが国では1990年1月にTBTOが第一種特定化学物質に指定され，その他のTPT化合物（7種），TBT化合物（13種）は第二種特定化学物質に指定され現在はほぼ使用されていないものと考えられている¹⁾²⁾。また，オクチルスズ化合物はプラスチックの安定剤として使用されるため多量に使用されているものと考えられる。

岡山県では昭和63年度からTBTOの魚介類汚染をモニタリング調査しているが，今回これらのブチルスズ化合物，フェニルスズ化合物，オクチルスズ化合物，計6化合物の同時分析法を検討し，更に実態調査を行ったので概要を報告する。

2 実験方法

2.1 試料

岡山県内で採取または販売された魚介類13種類22検体を用いた。その内訳はマダイ（*Pagrus major*）2検体，アジ（*Trachurus japonicus*）2検体，ハマチ（*Seriola quinqueradiata*）2検体，カキ（*Crassostrea gigas*）3検体，アナゴ（*Conger myriaster*）2検体，ゲタ（アカシタピラメ，*Cynoglossus joyneri*）2検体，カレイ（*Pleuronectes yokohamae*）1検体，ボラ（*Chelona haematocheilus*）1検体，コイ（*Cyprinus carpio*）2検体，ママカリ（サツパ，*Sardinella zunasi*）2検体，キングサーモン（タスマニア産）（*Oncorhynchus tshawytscha*）1検体，サーモントラウト（チリ産）（*Oncorhynchus mykiss*）1検体，アトランティックサーモン（ノルウェー産）（*Salmo salar*）1検体

2.2 試薬及び標準液

有機すず標準品：和光純薬(株)，Promochem社，FLUKA社製

サロゲート化合物標準品：林純薬(株)製

その他の試薬：残留農薬分析用，PCB分析用試薬を用いた

クリーンアップ用固相：スペルコ製 LC-Florisil Glass Tube 1g

2.3 GC/MSの測定条件

使用機器：日本電子 Automass20

使用カラム：キャピラリーカラム

液相：5% Phenyl Methylpolysiloxane（J&W社，DB-5MS）

膜厚：0.25μm，長さ，内径：30m×0.25mm

カラム昇温条件：60（2分）- 20 /分 - 130 - 10 /分 - 310（5分）

注入法：スプリットレス法

注入口温度：270

注入量：1μl

流速：1ml/min（ヘリウム：定流量）

ページ開始時間：1.5分

イオン源温度：210

測定法：SIM法

モニターイオン

DBT：261（263） DBT-d18：279（281）

TBT：263（261） TBT-d27：318（316）

DPT：303（301） DPT-d10：313（311）

TPT：351（349） TPT-d15：366（364）

DOT：473（475） DOT-d34：409（407）

TOT：459（457） TOT-d51：509（510）

TeBT-d36：318（316）

2.4 試験溶液の調整

魚介類中の有機すずの分析法としては衛乳第18号によるTBTOの公定法，衛生試験法⁴⁾に記載の方法等あ

るが、衛乳第18号の方法はTBTOのみを対象とした方法で多成分分析には不適當であり、また衛生試験法の方法はクリーンアップ時にDBT、TBT、TPTは良好に溶出するがDPT溶出しないとされており⁴⁾不適當である。一方、テトラエチルホウ酸ナトリウムで誘導体化後GC/MS-SIMで測定する分析法¹⁾⁵⁾⁶⁾は、抽出後直ちに誘導体化を行い、その後にクリーンアップを行うため、クリーンアップ時の回収率が良好であり、多種の有機すず化合物に適用できるのでこの方法で実態調査を行った。分析法フローを図1に示す。

試料約5gにサロゲート化合物混合標準液(1μg/ml)を正確に200μl添加した。これに1M臭化水素酸-メタノール/酢酸エチル(1:1)混合溶液(以下A液)20mlを加えホモジナイズし、A液15mlでホモジナイザーを洗浄し、15分間振とう抽出する。これを遠心分離(2800rpm, 5分)し、上澄みを300ml分液ロートに移す。残さにA液40mlを加え、15分間振とう抽出・遠心分離し、上澄みを分液ロートに移す。分液ロートに飽和臭化ナトリウム溶液100mlを入れ、酢酸エチル/ヘキサン(3:2)混合液30mlを加えて10分間振とう抽出する。さらにもう一度、酢酸エチル/ヘキサン(3:2)混合液30mlで同様の抽出操作を行う。

有機相を合わせ、ヘキサン100mlを加えて混合し20分間放置する。生じた水相を廃棄後、無水硫酸ナトリウムで脱水する。これをロータリーエバポレーターで約2mlまで濃縮し、さらに窒素ガスを吹き付けて溶媒を揮散させる。残さにエタノール5mlを加えて溶解し、200ml分液ロートに移す。これに酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)10mlおよび精製水5mlを加

えて混合後、10%NaBEt₄溶液1mlを添加し、10分間振とうする。これに1M水酸化カリウム-エタノール溶液55mlを加え1時間振とうし、アルカリ分解を行う。これに精製水40ml及びヘキサン40mlを加え10分間振とう抽出を行う。さらにヘキサン40mlで同様の抽出操作を行う。ヘキサン相を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで約2mlまで濃縮し、試料前処理液とする。

試料前処理液をヘキサン10mlでコンディショニングしたフロリジルカラムカートリッジに負荷し、流出液も回収する。次に5%ジエチルエーテル-ヘキサン6mlで溶出し、負荷時の流出液と合わせる。これを窒素ガスで1mlまで濃縮し4μg/mlの内標準溶液(テトラブチルすず-d₃₆)50μlを正確に添加して、測定用試料液とした。

3 結果及び考察

3.1 添加回収率

試料(ゲタ)5gに1μg/ml混合標準液200μlを添加し添加回収率を求め、表1に示した。添加回収率はブチルすず化合物が最も高く84.8%~86.5%であった。次いでフェニルすず化合物(78.4%~84.9%)、オクチルすず化合物(73.4%~77.3%)であり、何れも良好であった。

3.2 実態調査

魚介類22検体について行った調査結果を表2に示した。各有機すず化合物の合計値で最大を示したのは県西部産のカキ(0.090μg/g-wet)、次いで高濃度であったのは県西部産のママカリ(0.077μg/g-wet)であった。両者ともにTBTが80%以上を占め、次にTPTが7~8%であった。PCB等のように極性の低い物質の場合は脂肪含量が高い魚ほど高濃度を示す場合が

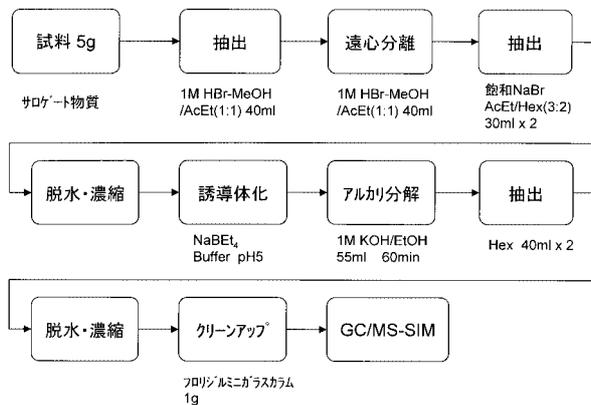


図1 分析法フローチャート

表1 添加回収率

	平均値 (n = 3)	相対標準偏差
DBT	86.5%	4.2%
TBT	84.8%	2.6%
DPT	84.9%	2.2%
TPT	78.4%	2.1%
DOT	73.4%	2.0%
TOT	77.3%	10.8%

多いが、有機すず化合物は一般的に極性が高いため今回の調査結果からも脂肪含量と濃度に有意な相関関係は認められなかった。また、カキおよびママカリが他の魚種と比較して高濃度であったのはカキの場合は内蔵も含めて、ママカリの場合は他の魚種と異なり皮および骨も含めて分析に供したためと考えられる。また、淡水魚は海水魚よりも TBT 濃度が低いとの指摘⁷⁾があるが、今回の調査でも天然のコイは全ての項目が ND であった。

図 2 に各有機すず化合物の魚介類中の存在比を示した。存在割合は平均値でみると TBT が約 50% と最も高く、TPT、DOT が約 18~19%、DBT、TOT が 4~5% であり、この傾向を示したのはタイ、アジ、カキ、ママカリ、コイ 2 であった。ハマチ、カレイ、ゲタ 1、ア

ナゴ 2 は TPT の比率が高かった。サーモン類は DOT または TOT の比率が高かった。ボラは DOT が 100% であった¹⁾。

図 3 にオクチルスズ (DOT、TOT) 濃度を示した。DOT はアナゴ 1、ボラ、カキ 1 が高く、TOT が定量されたのはアトランティックサーモン、トラウト、カレイ、ゲタ 1 であった。コイは何れも検出されなかった。環境省が平成 12 年度に行った DOT の実態調査⁸⁾では検出範囲が 0.00064~0.0065 $\mu\text{g/g-wet}$ 、検出率が 23/117 であるので、今回の調査結果の最大値 0.012 $\mu\text{g/g-wet}$ 、検出率 18/22 は何れも上回っていた。オクチルスズ化合物は主にプラスチックの安定剤として使用されるため主たる発生源は陸域であるが、今回の結果からも海域への汚染が進んでいることが示唆され、平

表 2 調査結果

魚種	産地	脂肪 (%)	($\mu\text{g/g}$)						
			DBT*	TBT*	DPT*	TPT*	DOT*	TOT*	
タイ 1 (養殖)	長崎県産	6.7	N. D	0.0203	N. D	0.0010	0.0019	N. D	
タイ 2 (養殖)	愛媛県産	3.7	N. D	0.0048	N. D	0.0015	0.0021	N. D	
アジ 1 (養殖)	高知県産	13.3	N. D	0.0139	N. D	N. D	0.0028	N. D	
アジ 2 (養殖)	愛媛県産	12.8	N. D	0.0120	N. D	N. D	0.0032	N. D	
ハマチ 1 (養殖)	県西部産	5.3	N. D	0.0066	N. D	0.0129	0.0023	N. D	
ハマチ 2 (養殖)	県西部産	5.3	N. D	0.0058	N. D	0.0126	0.0025	N. D	
カキ 1 (養殖)	県東部産	1.8	0.0015	0.0215	N. D	0.0037	0.0067	N. D	
カキ 2 (養殖)	県東部産	0.8	0.0016	0.0198	N. D	0.0048	0.0014	N. D	
カキ 3 (養殖)	県西部産	2.4	0.0069	0.0754	N. D	0.0069	0.0009	N. D	
カレイ	県西部産	0.9	0.0014	0.0007	N. D	0.0049	N. D	0.0011	
ゲタ 1	県中部産	0.8	0.0007	0.0059	N. D	0.0073	N. D	0.0008	
ゲタ 2	県東部産	0.3	0.0000	0.0021	N. D	0.0009	0.0016	N. D	
アナゴ 1	県中部産	12.1	0.0061	0.0135	N. D	0.0014	0.0128	N. D	
アナゴ 2	県西部産	12.6	N. D	0.0087	N. D	0.0121	0.0034	N. D	
ボラ 1	県中部産	2.5	N. D	N. D	N. D	N. D	0.0101	N. D	
ママカリ 1	県中部産	2.9	0.0026	0.0362	N. D	0.0098	0.0025	N. D	
ママカリ 2	県西部産	1.3	0.0040	0.0658	N. D	0.0057	0.0016	N. D	
コイ 1	県北部産	0.8	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	
コイ 2 (養殖)	県北部産	2.3	0.0006	0.0019	N. D	N. D	N. D	N. D	
キングサーモン	タスマニア産	12.9	N. D	0.0015	N. D	N. D	0.0016	N. D	
アトランティックサーモン	ノルウェー産	9.3	N. D	0.0015	N. D	N. D	0.0011	0.0029	
トラウト	チリ産	11.1	N. D	0.0019	N. D	N. D	0.0021	0.0017	

注：TBT は TBTO 換算値で、他の物質は塩化物換算値で表した。

成16年度以降も引き続き実態調査を行っていくことが重要であると考えられた。

4 まとめ

魚介類中の有機すず（DBT, TBT, DPT, TPT, DOT, TOT）のテトラエチルホウ酸ナトリウムによる誘導体化法を用いた同時分析を試みたところ次の結果を得

た。

- 1) 添加回収率を求めたところ73.4%～86.5%であった。
- 2) 調査対象魚介類中ではカキ, ママカリが高い値を示した。
- 3) 各有機すず化合物の存在比は一様でなく魚種により大きな差がみられた。

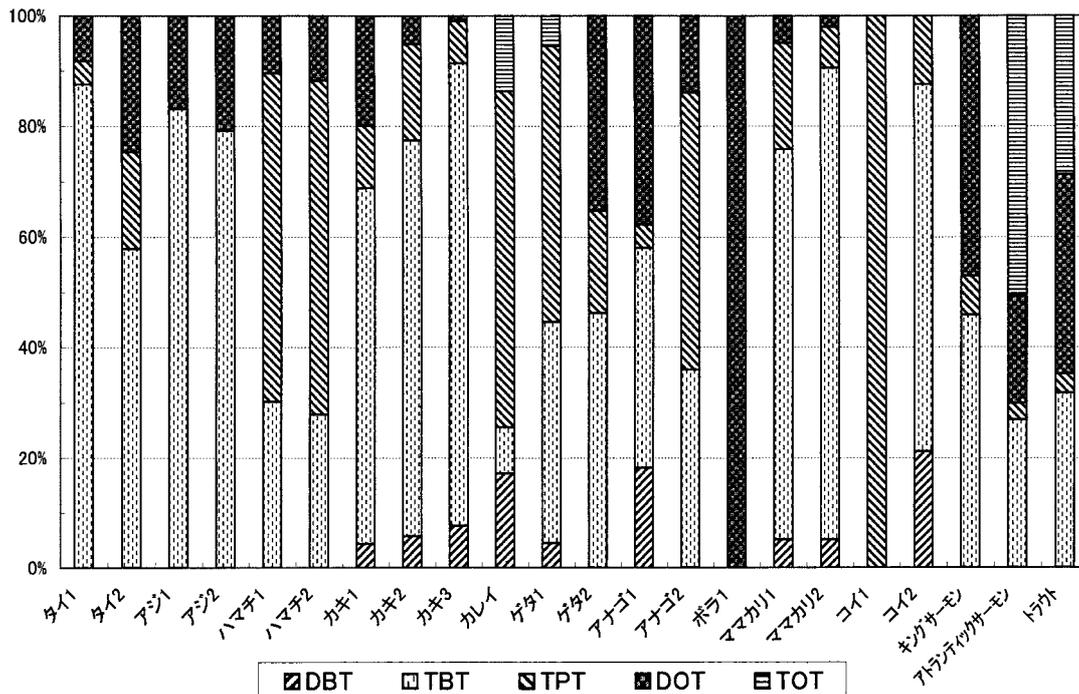


図2 魚介類中有機すずの存在比

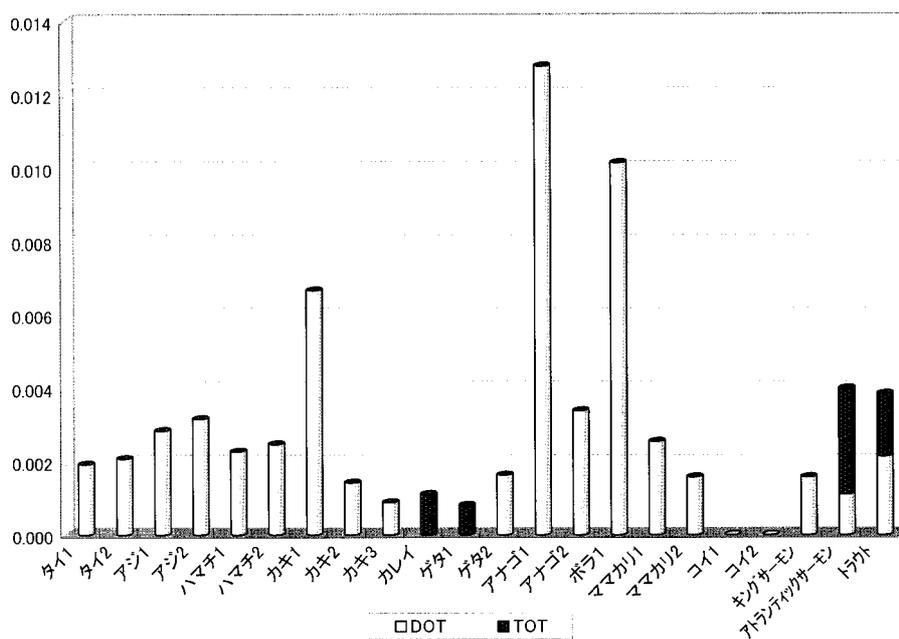


図3 オクチルすず濃度

4) オクチルすず化合物を分析したところ DOT は大半の検体から検出されたが TOT は4検体(22検体中)のみであった。

文 献

- 1) 田尾博明他：瀬戸内海における有機スズ化合物の分布と起源，環境化学 Vol 9, No3, 661 - 671, 1999
- 2) 環境省：PRTR 集計結果，
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/4/4index.html>
- 3) 柴田康行：野生生物等における内分泌攪乱の実態の解明，

<http://www.nies.go.jp/edc/edrep/report/3-1-19-1.htm>

- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，p611 - 612，金原出版株式会社，東京，1990
- 5) 環境庁環境安全課：平成10年度化学物質分析法開発調査報告書(その1) 1 - 31, 1999
- 6) 環境庁環境安全課：平成11年度化学物質分析法開発調査報告書(その1) 42 - 59, 2000
- 7) 厚生省生活衛生局食品化学課：内分泌かく乱化学物質の健康影響に関する検討会(第7回)議事録，
http://www1.mhlw.go.jp/shingi/s9908/txt/s0802-3_13.txt,
- 8) 環境省環境安全課：平成13年度版化学物質と環境，45, 2002