

輸入水産物におけるトリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の含有量調査

(平成19年度～平成26年度)

林 真輝^a, 田村 康宏^a, 大谷 陽範^a, 馬場 糸子^a,
小林 麻紀^a, 酒井 奈穂子^a, 上條 恭子^a, 小池 裕^a, 小野 恭司^c
笹本 剛生^b, 高野 伊知郎^d, 新藤 哲也^a

輸入水産物における食の安全を確保するために、輸入水産物中の有機スズ化合物（トリブチルスズ化合物（TBT）及びトリフェニルスズ化合物（TPT））の残留実態を調査した。平成19年度から平成26年度の間に東京都内で流通していた魚介類180検体及び海藻1検体についてこれらの含有量を調査した。TBTは魚介類180検体中47検体から0.01～0.03 ppm, TPTは180検体中18検体から0.01～0.12 ppmの範囲で検出された。海藻では、ワカメからTBT, TPTがともに0.02 ppm検出された。これらの値は一日許容摂取量よりも低く、いずれも健康影響のないレベルであった。ウナギの蒲焼等加工品から有機スズ化合物が検出され、加工処理後も残留することが示唆された。輸入水産物には低濃度であるが有機スズ化合物の残留がみられるため、今後も継続的かつ詳細な調査が必要である。

キーワード：有機スズ化合物，トリブチルスズ，トリフェニルスズ，輸入食品，水産物，魚介類，海藻

はじめに

トリブチルスズ化合物（TBT）及びトリフェニルスズ化合物（TPT）は、船底塗料や漁網防汚剤として1960年代半ば以降広く使用されてきた。1980年代後半になると、こうした有機スズ化合物が海洋を汚染するのみならず、魚介類に蓄積することが判明した。さらに、1990年代に入ると、これら有機スズ化合物による内分泌かく乱作用が疑われたことから、社会問題となった¹⁾。我が国では1989年から化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）に基づき、ビストリブチルスズオキシド（TBTO）を第一種特定化学物質に、他のTBT13物質とTPT7物質を第二種特定化学物質に指定し、製造、輸入及び使用などについての規制を行っている¹⁾。国際的には、2001年に国際海事機関（IMO）において船舶の有害な防汚方法の管理に関する国際条約（IMO条約）が採択され、2003年以降すべての船舶に有機スズ化合物を含有する防汚塗料の塗装禁止、2008年以降には全船舶の船体外部表面からの除去などが決議された²⁾。日本をはじめ先進諸国ではTBT, TPTの使用を規制しており、有機スズ化合物の低減化に向けた取り組みが進んでいるが、このような使用規制がなされていない国も多く存在している¹⁾。

日本の食用魚介類の年間国内消費量は世界平均の2倍以上であり³⁾、日本人の食文化において魚介類は積極的に活用されてきた。また、近年の食用魚介類の自給率は60%前後で推移しており³⁾、輸入魚介類はわが国の水産物消費の

重要な部分を占めている。

このような背景の中で、輸入水産物の有機スズ化合物の残留実態を把握することは、食品の安全を確保するために重要である。著者らは、以前から東京都内に流通している水産物について継続的にTBT及びTPTの含有量調査を行ってきた^{4,5)}。本稿では、平成19年度から平成26年度までの輸入水産物における有機スズ化合物の残留実態及び安全性について述べる。

実験方法

1. 試料

平成19年4月から平成27年3月の間に東京都内で流通していた輸入水産物（魚介類180検体、海藻1検体）の合計181検体について調査した。これら試料の内訳を魚類、魚卵、貝類、甲殻類、頭足類、海藻別に分け、表1に示した。

2. 試薬及び標準品

有機スズ化合物の標準品は有機スズ化合物標準原液セット（関東化学（株）社製、水質測定用）の塩化トリ-*n*-ブチルスズ（TBTC）及び塩化トリフェニルスズ（TPTC）を*n*-ヘキサンで希釈して用いた。

有機溶媒は和光純薬（株）社製または関東化学（株）社製の残留農薬試験・PCB試験用を用いた。無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験・PCB試験用、フロリジルはカラムクロマトグラフ用、酢酸は精密分析用、その他の試薬は特級

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科

^c 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部生体影響研究科

^d 東京都健康安全研究センター食品化学部

表1. 有機スズ化合物の調査対象試料とその検出状況

分類	試料	検体数	検出検体数		生産国	
			TBT	TPT		
魚類 (102)	アカウオ	1			ポルトガル	
	アジ	4			中国 (3) ¹⁾ , ベトナム (1)	
	ギンアナゴ	2	1	1	中国	
	マアナゴ	1		1	中国	
	マルアナゴ	1			ペルー	
	アユ	1			中国	
	ウナギ	34	12	1	台湾(5), 中国(29)	
	アサバカレイ	2			アメリカ	
	アブラガレイ	1		1	中国	
	カラスガレイ	4	2		中国(1), デンマーク(3)	
	カレイ	2	1		アイスランド, アメリカ	
	アトランティックサーモン	5			チリ (3), タイ (2)	
	キングサーモン	1			ニュージーランド	
	ギンザケ	2	1		チリ	
	サーモントラウト	13		1	チリ	
	サケ	2			中国	
	ベニサケ	3	1		アメリカ(2), 中国(1)	
	ギンダラ	1			アメリカ	
	キンメダイ	1			ニュージーランド	
	サバ	1			中国	
	サワラ	2		1	韓国, 中国	
	シルバー	1	1		中国	
	スケソウダラ	5	1	1	アメリカ(4), 中国(1)	
	トウジン (チコソコダラ)	1			中国	
	ナイルパーチ	1			ウガンダ	
	ハゼ	2		1	中国	
	ブリ	1			中国	
	ホキ	5	1		アルゼンチン(2), ニュージーランド(1), チリ(2)	
	魚介類 (180)	マルコバン	1			インドネシア
		メロ (アイナメ)	1			オーストラリア
魚卵 (2)	スケソウダラの卵	1			中国	
	マスの卵	1	1		中国	
貝類 (20)	アサリ	6	3	3	中国	
	イタヤガイ	4	3	2	中国	
	エゾボラ (ツブ)	1			中国	
	シジミ	2	1		中国	
	タイラギ	2			中国	
	ハマグリ	2			アルゼンチン, ベトナム	
	ホタテガイ	1			中国	
	ホッキガイ	1	1		カナダ	
	アワビモドキ (ロコガイ)	1			チリ	
	ホッコクアカエビ (アマエビ)	3	1		グリーンランド(1), 中国(1), デンマーク(1)	
甲殻類 (40)	エビ	18	6	2	インド(1), インドネシア(3), カナダ(1), サウジアラビア(1), 中国(2), タイ(3), ニューカレドニア(1), ブラジル(1), ベトナム(4), ミャンマー(1)	
	クルマエビ	1			中国	
	シロアシエビ (バナメイエビ)	6	1	1	インドネシア(1), 中国(5)	
	ボタンエビ	1	1		カナダ	
	ロブスター	5	2	1	ナミビア(1), マダガスカル(2), 南アフリカ(2)	
	カニ	1	1		中国	
	ヒラツメガニ	2			中国	
	ズワイガニ	3			中国(2), デンマーク(1)	
	アカイカ (ムラサキイカ)	4	1		中国(2), ペルー(2)	
	イカ	4	2		中国(3), マレーシア(1)	
頭足類 (16)	コウイカ	2			マレーシア	
	ヤリイカ	3	1	1	ベトナム(2), モロッコ(1)	
	タコ	2	1		モーリタニア, モロッコ	
	マダコ	1			中国	
海藻	ワカメ	1	1	1	中国	
合計		181	48	19		

1) () 内数値は検体数

品, いずれも和光純薬(株)社製のものをを用いた。

3. 試料調製

既報^{6,7)}に従ってTBT及びTPTの含有量を測定した。すなわち, 試料中の有機スズ化合物を塩酸酸性で塩化物とし, メタノール, 酢酸エチル存在下で*n*-ヘキサン-ジエチルエーテル(3:1)混液で抽出し, フロリジルカラムクロマトグラフィーで精製した。酢酸酸性下で塩化有機スズ化合物を溶出し, 溶出液を濃縮して試験溶液とした。

4. 分析装置及び分析条件

1) 分析装置

ガスクロマトグラフ: Agilent 社製6890 GC System

検出器: FPD (スズ分析用フィルター: 600 nm)

2) 分析条件

カラム: Varian社製VF-5ms (0.25 mm i.d. ×30 m, 膜厚0.10 µm) を5 mにカットしたもの, カラム温度: 80°C (1 min) - 15°C/min - 180°C - 25°C/min - 250°C (1 min), 注入温度: 250°C, 検出器温度: 250°C, キャリアーガス: ヘリウム, 注入方法: スプリットレス, 注入量: 2 µL

TBTは実測値をビストリブチルスズオキシド(TBTO)に, TPTはTPTCに換算した。

結果及び考察

1. 含有量調査結果

1) 輸入水産物中の有機スズ化合物検出状況

有機スズ化合物を検出した検体を表2に示した。検体の加工形態, 生産国, 採取水域が判明しているものは併せて記載した。

魚介類180検体では, TBTは47検体から0.01~0.03 ppm検出された。TPTは18検体から0.01~0.12 ppm検出された。

TBTが検出された検体の最高値は, イタヤガイ貝柱の0.03 ppmであった。同様に, TPTが検出された検体の最高値は, アサリの0.12 ppmであった。また, アサリ殻付からはTPTが0.06 ppm検出された(表2)。これらの貝類の生産国は中国であった。平間らは, 北海道内に流通している輸入魚介類について, アジア諸国から輸入された貝類は有機スズ化合物の含有量が高い傾向があると報告している⁸⁾。今回, 著者らの調査においても, 例数は少ないがTPTにおいて同様の結果であったことから, アジア諸国から輸入される貝類には有機スズ化合物が残留しやすい状況があると推察された。アサリは移動性が小さく, 遊泳する他の魚介類と比較して海域汚染を反映しやすい⁹⁾。アサリからTPTが他の魚介類に比べて高く検出されたことは, 採取海域がTPTに汚染されていた実態を反映したものと推察された。一方, TBTは海水から懸濁物へ吸着, 沈降, 堆積などにより海底に蓄積される⁹⁾。イタヤガイは砂底に生息するため, TBTで高値を示したイタヤガイは海水のみならず底質に蓄積したTBTにも暴露されていたと考えられた。

海藻では, ワカメからTBT及びTPTがそれぞれ0.02 ppm

検出された(表2)。国内ではワカメをはじめ海藻中の有機スズ化合物の含有量を調査した報告が少ないため, リスク評価を行うためには, さらに検査数を増やす必要がある。

2) 試料の採取水域別にみた有機スズ化合物の検出状況

有機スズ化合物を検出した検体について, 試料の採取水域別にみた有機スズ化合物の検出状況を考察した。表2について生産国と採取水域が一致しないものは採取水域, 生産国のみ判明しているものは生産国の近海で採取されたと推定して生産国を試料の採取水域とした。

TBTを検出した48検体についてみると, 採取水域の内訳は中国(26検体), アメリカ(4検体), カナダ(3検体), チリ, デンマーク, マダガスカル, モロッコ(各2検体), インド, インドネシア, ニューカレドニア, ベトナム, ペルー, ミャンマー, 台湾(各1検体)であった。TBTはかつて船底や漁網用の防汚剤として広く使用され, 世界中で海洋が汚染されてきた。先進諸国では使用が規制されているため, TBTの残留は防汚剤による過去の海洋汚染によるものと考えられる。一方, 開発途上国では規制がなされていない国もあるため, 過去の汚染に加えて現在の海洋汚染を反映しているものと考えられる¹⁾。

TPTを検出した19検体では中国(11検体), アメリカ, アラスカ, インドネシア, チリ, ニューカレドニア, ベトナム, マダガスカル, 韓国(各1検体)であった。TPTは漁網防汚剤として広く使用されてきたが, 船底塗料としての使用は日本, 韓国などアジアの一部地域に限られ, 欧米ではほとんど使われていない¹⁾。アメリカ, アラスカ, チリ, マダガスカル, ニューカレドニアを採取水域とする試料は漁網防汚剤, アジアを採取水域とする試料は漁網防汚剤に加えて船底塗料として使用されたTPTにばく露されたものと推察された。

3) 加工品における検出状況

今回の調査では, 生食用といった加工度の低い試料から, 蒲焼や西京焼といった加工度の高いものまで有機スズ化合物が検出されたことから, 加工処理をしても魚介類中に有機スズ化合物が残留することが示唆された。また, 加熱加工状態が判明しているウナギ蒲焼製品では, 30検体中12検体からTBTが0.01 ppm検出された。これらの検出検体は, 加熱済7検体, 未加熱5検体であり, 加熱処理をしてもTBTは残留するものと思われた。このことから, 今後, 生鮮魚介類のみならず魚介類加工品も調査を継続する必要がある。

2. 一日許容摂取量との比較

厚生労働省は, TBTOの暫定一日許容摂取量を1.6 µg/kg/day¹⁰⁾(体重50 kgの人の場合80 µg/day)としている。今回TBTOの検出値が最も高かったイタヤガイ0.03 ppmは, 都民の魚介類の一日摂取量¹¹⁾(69.9 g/day)に基づく暫定一日許容摂取量の2.6%相当であり, 健康影響上の問題はないことがわかった。

TPTについては, FAO(国連食糧農業機関)とWHO(世界保健機構)は一日許容摂取量を0.5 µg/kg/day¹²⁾と定

表2. 有機スズ化合物を検出した試料とその濃度

分類	試料名	加工形態	生産国	採取水域	検出濃度 (ppm)	
					TBT	TPT
魚類	ギンアナゴ (てんぷら)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	中国		n.d. ¹⁾	0.01
	ギンアナゴ (てんぷら用)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	中国		0.01	n.d.
	マアナゴ (煮込み)	冷凍食品 (凍結前加熱)	中国		n.d.	0.03
	ウナギ (蒲焼き)	魚介加工品 (凍結前未加熱)	中国	中国	0.01	n.d.
	ウナギ (蒲焼き)	魚介加工品 (凍結前未加熱)	中国	中国	n.d.	0.01
	ウナギ (蒲焼き)	冷凍食品 (凍結前加熱)	中国		0.01	n.d.
	ウナギ (蒲焼き)	冷凍食品 (凍結前加熱)	中国		0.01	n.d.
	ウナギ (蒲焼き)	冷凍食品 (凍結前加熱)	中国		0.01	n.d.
	ウナギ (蒲焼き)	冷凍食品 (凍結前加熱)	中国	中国	0.01	n.d.
	ウナギ (蒲焼き)	冷凍食品 (凍結前加熱)	中国		0.01	n.d.
	ウナギ (蒲焼き)	冷凍食品 (凍結前加熱)	中国	中国	0.01	n.d.
	ウナギ (蒲焼き)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	中国	中国	0.01	n.d.
	ウナギ (蒲焼き)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	台湾	台湾	0.01	n.d.
	ウナギ (蒲焼き)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	中国	中国	0.01	n.d.
	ウナギ (蒲焼き)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	中国	中国	0.01	n.d.
	アブラガレイ (切身)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	中国	アラスカ	n.d.	0.01
	カラスガレイ (昆布スライス)	冷凍食品 (無加熱摂取)	中国		0.01	n.d.
	カラスガレイ (骨なし皮なし切り身)	魚介類 (凍結食品)	デンマーク		0.01	n.d.
	カレイ (鮮魚)	魚介類 (凍結食品)	アメリカ		0.01	n.d.
	ギンザケ (鮮魚)	魚介類 (凍結食品)	チリ		0.01	n.d.
	サーモントラウト (トリムE)	冷凍食品 (生食用鮮魚介類)	チリ	チリ	n.d.	0.01
	サワラ (フィレ)	魚介類 (凍結食品)	韓国		n.d.	0.01
	シルバー(西京焼)	魚介加工品 (凍結前加熱)	中国		0.02	n.d.
スケソウダラ (すり身)	魚介加工品 (凍結食品)	アメリカ		0.01	0.02	
ハゼ (開き)	魚介類 (凍結前未加熱)	中国		n.d.	0.01	
ベニサケ (フレーク)	魚介加工品 (凍結食品)	中国	アメリカ	0.01	n.d.	
ホキ (切身)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	チリ		0.01	n.d.	
魚卵	マス (いくら醤油漬)	魚介加工品 (凍結食品)	中国	アメリカ	0.01	n.d.
貝類	アサリ (凍結食品)	魚介加工品 (凍結食品)	中国		0.01	n.d.
	アサリ (凍結食品)	魚介加工品 (凍結食品)	中国		0.01	0.12
	アサリ (加熱用)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	中国		n.d.	0.02
	アサリ (殻付)	魚介加工品 (凍結前加熱)	中国		0.01	0.06
	イタヤガイ (貝柱)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	中国		0.03	0.01
	イタヤガイ (貝柱, 生食用)	冷凍食品 (生食用鮮魚介類)	中国		0.01	0.02
	イタヤガイ (貝柱, ボイル)	冷凍食品 (凍結前加熱)	中国		0.01	n.d.
	シジミ (殻付)	魚介加工品 (凍結食品)	中国		0.01	n.d.
	ホッキガイ (むき身, 生食用、プランチ)	冷凍食品 (生食用鮮魚介類)	カナダ		0.01	n.d.
甲殻類	アマエビ (生食用)	冷凍食品 (生食用鮮魚介類)	デンマーク		0.01	n.d.
	エビ (無頭)	魚介類 (凍結食品)	インド		0.01	n.d.
	エビ (ホール, 生)	魚介類 (凍結食品)	カナダ	カナダ	0.01	n.d.
	エビ (生鮮魚介類)	魚介類 (凍結食品)	インドネシア		0.02	0.01
	エビ (生食用)	魚介類 (凍結食品)	ニューカレドニア		0.01	0.02
	エビ (むき身)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	ミャンマー		0.01	n.d.
	エビ (むき身)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	ベトナム		0.01	n.d.
	バナメイエビ (頭肉なし, 寿司ねた用)	冷凍食品 (凍結前加熱)	中国		0.01	0.01
	ボタンエビ (刺身用)	魚介類 (凍結食品)	カナダ	カナダ	0.01	n.d.
	カニ (むき身)	魚介加工品 (凍結食品)	中国		0.02	n.d.
頭足類	ロブスター	魚介類 (凍結食品)	マダガスカル		0.01	n.d.
	ロブスター (ボイル)	魚介類 (凍結食品)	マダガスカル		0.01	0.03
	アカイカ (未加熱)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	ペルー	ペルー	0.01	n.d.
	イカ (味付き, 未加熱)	魚介加工品 (凍結前未加熱)	中国		0.01	n.d.
	イカ (味付き, 未加熱)	魚介加工品 (凍結前未加熱)	中国		0.01	n.d.
	ヤリイカ (鮮魚)	魚介類 (凍結食品)	モロッコ		0.01	n.d.
	ヤリイカ (リング, 未加熱)	冷凍食品 (凍結前未加熱)	ベトナム		n.d.	0.01
タコ (鮮魚)	魚介類 (凍結食品)	モロッコ		0.01	n.d.	
海藻	ワカメ (塩わかめ)	魚介加工品 (凍結食品)	中国		0.02	0.02

1) 0.01 ppm未満

めている。今回、TPTの検出値が最も高かったアサリ0.12 ppmと同様に比較すると、一日許容摂取量の33.6%となり、通常の摂取量では健康影響はないと考えられた。同様に、今回TBT, TPTがそれぞれ0.02 ppm検出されたワカメについてみると、これらの濃度は先に示したADIと都民の藻類の一日摂取量 (10.1 g) に基づく許容濃度の2%以下であり、健康への影響はないものと判断された。

ま と め

平成19年度から平成26年度の間に東京都内で流通していた輸入水産物 (魚介類180検体, 海藻1検体) について有機スズ化合物の含有量調査を行った。その結果, TBTは魚介類180検体中47検体から0.01~0.03 ppm, TPTは180検体中18検体から0.01~0.12 ppmの範囲で検出された。海藻からはTBT, TPTがともに0.02 ppm検出された。これらは通常の摂取量では安全なレベルであった。輸入水産物の安全性を確認するため、今後も継続的かつ詳細な残留実態を調査していく予定である。

本調査は東京都福祉保健局健康安全部食品監視課, 当センター広域監視部食品監視第一課輸入食品監視係と協力して行ったものである。

文 献

- 1) 小野 宏, 斎藤行生, 浜野弘昭, 他: 食品安全性辞典 第2版, 304-305, 2010, 共立出版, 東京.
- 2) 食品安全委員会: ファクトシート (有機スズ化合物), 平成24年6月14日作成
- 3) 水産庁: 平成26年度 水産白書, 105-122, 2014.
- 4) 小野恭司, 水石和子, 浜野朋子, 他: 東京健安研七 年 報, **59**, 221-228, 2008.
- 5) 水石和子, 小野恭司, 荻野周三: 東京健安研七 年 報, **56**, 227-232, 2005.
- 6) 竹内正博, 水石和子, 山野辺秀夫, 他: 分析化学, **38**, 522-528, 1989.
- 7) Mizuishi, K., Takeuchi, M. and Hobo, T.: *Analyst*, **123**, 329-335, 1998.
- 8) 平間祐志, 長南隆夫, 西村一彦: 道衛研所報, **53**, 33-38, 2003.
- 9) 中西順子, 堀口文男: 詳細リスク評価書シリーズ8 トリブチルスズ, 104, 2006, 丸善株式会社, 東京.
- 10) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課長: 衛乳第18号, 魚介類中のビストリブチルスズオキシド (TBTO) について (通知), 1985.
- 11) 東京都福祉保健局: 東京都民の健康・栄養状況 平成25年国民健康・栄養調査 東京都・特別区・八王子市・町田市実施分集計結果, 14, 2015.
- 12) FAO/WHO Monograph, 1970 Evaluations of some pesticides residues in food, 1971.

1) 小野 宏, 斎藤行生, 浜野弘昭, 他: 食品安全性辞典

Survey of the Content of Tributyltin and Triphenyltin Compounds in Imported Aquatic Products (April 2007 - March 2015)

Masaki HAYASHI^a, Yasuhiro TAMURA^a, Harunori OTANI^a, Itoko BABA^a,
Maki KOBAYASHI^a, Naoko SAKAI^a, Kyoko KAMIJO^a, Hiroshi KOIKE^a, Yasushi ONO^a,
Takeo SASAMOTO^a, Ichiro TAKANO^a, and Tetsuya SHINDO^a

A survey of the content of organotin compounds (tributyltin compounds (TBT) and triphenyltin compounds (TPT)) in imported aquatic products was performed in order to ensure food safety. Samples were fish and shellfish (180 samples) and seaweed (one sample) that were distributed in Tokyo between 2007 and 2014. We prepared those samples to determine the concentration of TBT and TPT as described previous reports. Regarding the fish and shellfish samples, TBT was detected in 47 of the 180 samples at levels of 0.01–0.03 ppm. Similarly, TPT was detected in 18 of the 180 samples at levels of 0.01–0.12 ppm. The contents of both TBT and TPT in the seaweed were at a level of 0.02 ppm. All these values are below the acceptable daily intake (ADI) and safety level for health. Organotin compounds were detected in processed products such as broiled eel. As a result, it was suggested that the organotin compounds remained in the products even if there was food processing steps. Since TBT and TPT were detected in imported aquatic products although a low level, it is necessary to investigate the continuous and detailed pollution situation in the future.

Keywords: Organotin compound, Tributyltin, Triphenyltin, Imported food product, aquatic product, Fish and shellfish, seaweed

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan