

房総半島沿岸におけるムラサキイガイを用いた環境化学物質調査 (第Ⅱ報)

有機スズ化合物

長谷川 康行, 佐伯 政信

Monitoring for Environmental Pollutants in *Mytilus Edulis* from the Boso Peninsula Coast II Organic Tin Compounds

Yasuyuki HASEGAWA, Masanobu SAEKI

はじめに

近年、養殖漁業用漁網防汚剤、船底塗料等として使用されているトリブチルスズオキシド (TBTO)、トリフェニルスズ (TPT) 化合物等による魚介類汚染が、問題となっており、環境庁においても広く調査を行っている。^{1), 2), 3), 4), 5)}

著者らはこれまでに房総半島沿岸に生息する魚介類の食品としての安全性を確認するために、指標生物⁶⁾であるムラサキイガイ⁷⁾を定期的に採取し、各種の環境化学物質の含有量調査を実施している^{8), 9)}。今回は、対象化学物質としてTBTO、TBTOの代謝産物であるジブチルスズオキシド (DBTO) 及びTPT化合物の一種であるトリフェニルスズオキシド (TPTO) を選定し、含有量の経月変化及び地域比較調査を行ったところ、若干の知見を得たので報告する。

Ⅱ 調査方法

1. 試料

ムラサキイガイ (*Mytilus edulis*) を、1988年5月～1989年3月まで、京葉工業地帯にある千葉中央港 (以下千葉港) で、1989年4月～1990年3月まで (1990年1月欠測)、人口海浜である稲毛の浜 (稲毛) で、各々毎月1回、更に1988年5月及び1989年6月に鉄工業地帯の江戸川河口 (江戸川)、石油コンビナート地帯の養老川河口 (養老川)、製鉄工業地帯の小糸川河口 (小糸川) 及び外房で漁港の利根川河口 (利根川) (図1) の6地

域で成貝を採取し、むき身にして粉碎し、試料とした。



図1 ムラサキイガイの採取地域

2. 試薬

塩化トリブチルスズ (TBTC)、塩化ジブチルスズ (DBTC)、塩化トリフェニルスズ (TPTC)、いずれも東京化成工業(株)製を、エタノール溶液中で1000ppmにして使用した。

3. 分析方法

分析は、石坂ら¹⁰⁾の方法に準じた。

試料5gをメタノールで抽出した後、塩酸で塩化物と

千葉県衛生研究所
(1990年12月20日受理)

した。それをフロリジルカラムでクリーンアップし、グリニアル反応でアルキル化し、セップパックカートリッジでクリーンアップし、FPD-ガスクロマトグラフにより定量した。

Ⅲ 結果及び考察

1. 千葉港及び稲毛における経月変化

1) 千葉港 (1988年度) について

測定結果を表1に示す。全試料から検出され、年間平均濃度はTBTO 0.17±0.06ppm, DBTO 0.14±0.09ppm, TPTO 0.07±0.03ppmであった。

次に、通年採取し観察した、千葉港の経月変化を図2に示す。

TBTO及びDBTOは、5月以降よく類似したパターンを示した。9月に最高値、次いで2月であり、このように9月と2月に特徴のあるパターンが認められた。

TPTOはTBTO及びDBTOのパターンと比べ類似性がなく、低ピークで推移している。

2) 稲毛 (1989年度) について

測定結果を表2に示す。全試料から検出され、年間平均濃度はTBTO 0.11±0.07ppm, DBTO 0.09±0.06ppm, TPTO 0.10±0.06ppmであった。

表1 千葉中央港におけるムラサキイガイ中の有機スズ化合物 (ppm)

	採 取 年 月												平 均	標 準 偏 差
	1988.5	6	7	8	9	10	11	12	1989.1	2	3			
TBTO	0.18	0.14	0.13	0.15	0.27	0.13	0.12	0.12	0.21	0.26	0.22	0.17	0.06	
DBTO	0.03	0.03	0.08	0.16	0.32	0.22	0.12	0.10	0.13	0.20	0.10	0.14	0.09	
TPTO	0.09	0.04	0.12	0.04	0.09	0.02	0.05	0.04	0.12	0.07	0.07	0.07	0.03	

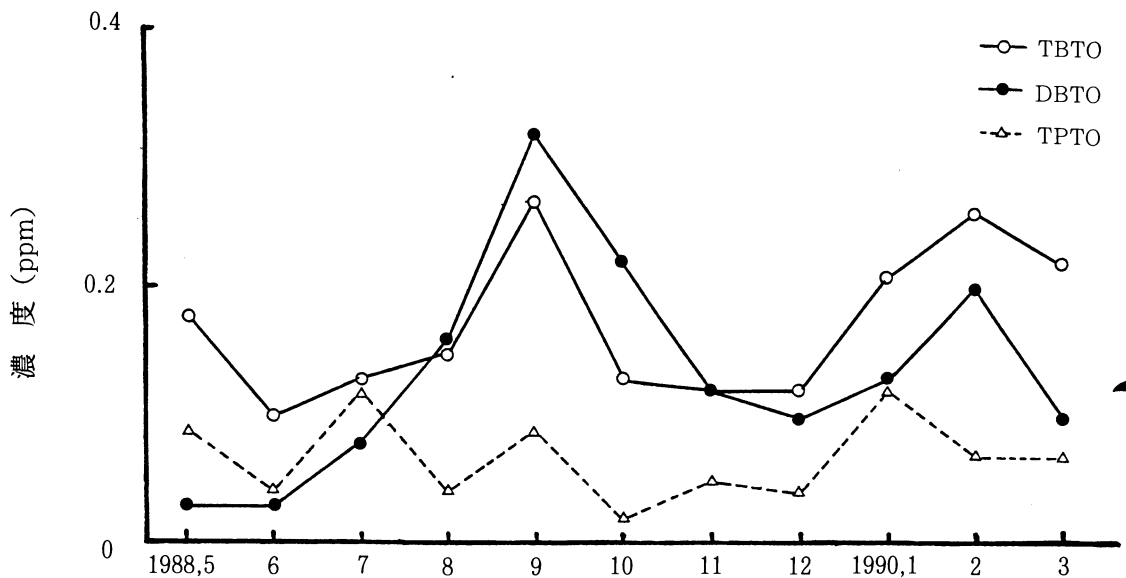


図2 千葉中央港における有機スズ化合物の経月変化

表2 稲毛の浜におけるムラサキイガイ中の有機スズ化合物 (ppm)

	採 取 年 月												平 均	標 準 偏 差
	1989.4	5	6	7	8	9	10	11	12	1990.1	2	3		
TBTO	0.07	0.04	0.03	0.09	0.09	0.08	0.12	0.21	0.15	...	0.23	0.26	0.11	0.07
DBTO	0.03	0.03	0.05	0.06	0.12	0.05	0.10	0.10	0.07	...	0.08	0.07	0.09	0.06
TPTO	0.08	0.04	0.02	0.09	0.08	0.25	0.08	0.15	0.15	...	0.10	0.12	0.10	0.06

各有機スズの経月変化は、次のとおりである。

TBTO及びTPTOのいずれも、4月から8月までよく類似した傾向を示した。TBTOは3月に最高値となり、次いで2月、11月であり、秋から春にかけて、濃度の上昇がみられた。

DBTOは測定値の変動幅が小さく、特徴的な傾向はみられなかった。

TPTOは9月に最高値となり、次いで11月、12月であり、秋から冬と濃度の上昇がみられた。

以上の結果から、千葉港及び稲毛の両地域とも、9月から3月の間に特徴的な測定値の極大がみられた。このように秋から早春にかけて濃度の高くなる現象は、季節変動か、あるいはムラサキイガイの代謝に関するものなのか、更に調査を継続する必要がある。

2. 地域別比較

測定結果を表3及び表4に示す。全ての試料からTBTO; DBTO及びTPTOが検出された。

表3 1988年5月採取のムラサキイガイ中の有機スズ化合物の地域比較 (ppm)

	江戸川	千葉港	養老川	小糸川	利根川
TBTO	0.63	0.18	0.11	0.18	0.33
DBTO	0.06	0.03	0.03	0.03	0.10
TPTO	0.15	0.09	0.14	0.06	0.24

表4 1989年6月採取のムラサキイガイ中の有機スズ化合物の地域比較 (ppm)

	江戸川	稲毛	養老川	小糸川	利根川
TBTO	0.09	0.03	0.08	0.62	0.15
DBTO	0.08	0.05	0.07	0.39	0.08
TPTO	0.04	0.02	0.09	0.23	0.06

1) 1988年度について

TBTOの最高値は、江戸川で0.63ppm、次いで利根川の0.33ppmであり、最低値は養老川の0.11ppmであった。

DBTOの最高値は、利根川で0.10ppm、次いで江戸川の0.06ppm、最低値は他の3地域の0.03ppmであった。

TPTOの最高値は、利根川で0.24ppm、次いで江戸川の0.15ppm、養老川の0.14ppmであり、最低値は小糸川の0.06ppmであった。

次に、本調査結果によるTBTO、DBTO及びTPTOを酸化物としての総和でみると、千葉港、養老川、小糸川<利根川<江戸川の順で多くなっている。また、最大

値と最小値では約3倍の開きがあった。

2) 1989年度について

TBTOの最高値は、小糸川で0.62ppm、次いで利根川の0.15ppmであり、最低値は稲毛の0.03ppmであった。

DBTOの最高値は、小糸川で0.39ppm、次いで江戸川及び利根川の0.08ppmであり、最低値は稲毛の0.05ppmであった。

TPTOの最高値は、小糸川で0.23ppm、次いで養老川の0.09ppmであり、最低値は稲毛の0.02ppmであった。

更に、3物質の総和でみると、稲毛<江戸川<養老川<利根川<小糸川の順に多くなっている。また、最大値と最小値では約12倍の開きがあった。

3) 経年変化

1988、1989の両年度とも同様な検出傾向を示したのは養老川で、DBTO<TBTO≤TPTOの順であった。その他の地域は1988年度はDBTO<TPTO<TBTOの順であり、1989年度は稲毛を除きTPTO<DBTO<TBTOの順であった。次に3物質の総和では、江戸川が1988年度に最大値を示した地域であったが、1989年度には前年度比約1/4になった。

また、小糸川は1988年度に最小値を示したが、1989年度には最大値を呈し、逆転現象がみられた。他の地域については、年間の大きな変動はみられなかった。

本調査によるTBTOの検出値が、江戸川（1988年度）及び小糸川（1989年度）で、約0.6ppmを呈した原因については、いずれも単年度のみ結果であり確定できない。

調査時期については当初、季節毎を考慮したが、調査地域によっては、夏期には海水温の異常上昇によるムラサキイガイのへい死、秋～冬期には昼の干潮時における潮位の上昇等により、採取ができなかった。したがって、水温及び干潮時の潮位が好条件となる春期のみの調査となった。

他の調査結果をみると、竹内らの1985～1986年の調査において、木更津港のアサリから0.32ppm、及び富津沖のタチウオから0.50ppmのTBTOが検出され¹¹⁾、また環境庁の1989年度の調査では、東京湾のスズキから0.33ppmのTBTO及び三浦半島のムラサキイガイから0.45ppmのTPT化合物が検出されている旨の報告があり¹²⁾、今回の調査と同様に東京湾全域から有機スズ化合物が検出されているので、今後も継続して調査を行う必要がある。

3. 安全性について

食品衛生上の安全性の目安として、国民栄養調査(1987)による貝類の一日摂取量 $4.2\text{g}^{19)}$ 、今回調査したムラサキガイでの最高値が含有されていたと仮定して換算すると、次のとおりである。

1) TBTO: 厚生省の暫定一日許容摂取量(以下ADI) $1.6\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}^{10)}$ と対比すると約 $1/30$ である。

2) DBTO: ADIは定められていないが、TBTOの代謝産物であるので、TBTOのADIにあてはめると約 $1/49$ である。

3) TPTO: TPT化合物のADIとして $0.5\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ (WHO)と対比すると約 $1/24$ である。

以上の結果から、有機スズ化合物は房総半島沿岸の貝類に大して食品衛生上の安全性に影響を与えるまでには至っていないと思われる。

IV まとめ

千葉中央港をはじめ、江戸川河口など6ヶ所のムラサキガイの有機スズ化合物の含有量について調査したところ次のとおりであった。

1) TBTO, DBTO及びTPTOは、全ての試料から検出された。

2) 経月変化については、千葉港及び稲毛の両地域とも、冬季～早春に概ね高い値を示した。

3) 地域別比較調査の結果、TBTO, DBTO及びTPTOの総和において、1988年度は千葉港、養老川、小糸川<利根川<江戸川の順であり、1989年度は稲毛<江戸川<養老川<利根川<小糸川の順であった。

4) 検出値の最高値を貝類のADIに換算すると、いずれもADI以下であった。

5) TBTO, DBTO及びTPTOは、房総半島沿岸の貝類に対して、食品衛生上の安全性に影響を与えるまでには至っていないと思われるが、広い範囲での残留が認められるため、今後も継続的に調査を行っていく必要がある。

文献

- 1) 環境庁環境保健部環境調査室(1983): 昭和58年版化学物質と環境, 環境庁編。
- 2) 環境庁環境保健部環境調査室(1984): 昭和59年版化学物質と環境, 環境庁編。
- 3) 環境庁環境保健部環境調査室(1985): 昭和60年版化学物質と環境, 環境庁編。
- 4) 環境庁環境保健部環境調査室(1989): 平成元年版化学物質と環境, 環境庁編。
- 5) 森田昌敏:(1990) 5. 海洋汚染—有機スズによる海洋汚染—, 公衆衛生, No.8, pp46-49.
- 6) 山県登編(1978): 生物濃縮—環境科学特論—, 産業図書, 東京, pp288.
- 7) Portmann, J. E.(1976): Manual of Methods in Aquatic Environment Research part 2—Guidelines for the Use of Biological Accumulators in Marine Pollution Monitoring, F. A. O. Fisheries Technical Paper No150, FAO Rome, pp.68.
- 8) 加藤嘉久, 保坂久義, 吉岡康, 佐伯政信(1985): 東京湾産ムラサキガイ中の残留農薬調査, 千葉衛研報告, 9, 47-53.
- 9) 吉岡康, 保坂久義, 加藤嘉久, 佐伯政信(1987): 房総半島沿岸におけるムラサキガイを用いた環境化学物質調査(第I報)。
- 10) 石坂孝, 鈴木隆, 齊藤行生(1988): プチルスズおよびフェニルスズ化合物の同時分析法について, 日本食品衛生学会第56回学術講演会講演要旨集 60.
- 11) 竹内正博, 水石和子, 山野辺秀夫, 渡辺四男也(1987): ビス(トリプチルスズ)オキシド(TBTO)による魚介類の汚染実態について(第III報), 東京湾の汚染調査, 東京衛研年報, 38, 160-166.
- 12) 環境庁環境保健部環境調査室(1990): 平成2年版化学物質と環境, 環境庁編。
- 13) 厚生省保健医療局健康増進栄養課編(1989): 平成元年度版国民栄養の現状, 第一出版, 東京, pp46.
- 14) 厚生省通知(1985): 衛乳第18号, 魚介類中のビストリプチルスズオキシド(TBTO)について。