

# 県内に流通する魚介類の内分泌攪乱化学物質汚染実態調査

【食品衛生室】

前田めぐみ・山根一城

Pollution survey of the endocrine disruptors contained in fish/shellfish food products in Tottori Prefecture

Megumi MAEDA, Kazuki YAMANE

## Abstract

We investigated from 2002 to 2003 the pollution conditions of organotin compounds, organochlorine agricultural chemicals, and Alkyl phenols found in domestic and import seafood food products for consumption in Tottori.

The TBTC concentration of fish and shellfish was ND - 48 ng/g (97% of detection rates), and the TPTC concentration was ND - 47 ng/g (93% of detection rates). As for the organochlorine compounds, only p,p'-DDE was detected with a concentration of ND - 8.6 ng/g (18% of detection). As for Alkyl phenols, p-n-pentylphenol and p-n-octylphenol were detected with a concentration of ND - 5.5 ng/g (3% of detection rates), and ND - 8.15 ng/g (3% detection rates).

The ADI of the TBTC and TPTC were estimated to be a 1.3µg/day/person and a 0.8µg /day/person, respectively. This level of consumption of the average fish and shellfish was concluded to not have a significantly negative impact on the health of its consumers.

## 1 はじめに

近年、人や野生生物の内分泌作用を攪乱し、生殖機能障害、悪性腫瘍等を引き起こす可能性のある外因性内分泌攪乱性化学物質による環境汚染が問題となっている。

内分泌攪乱化学物質のヒトへの曝露経路は、主として食品、水等による経口曝露、空気からの吸入曝露、土壌等からの経皮曝露がある。特に食品はヒトが日常生活の中で必ず接触する媒体であり、その中でも魚介類は、鰓からの吸収及び食物連鎖により化学物質を体内に濃縮し、環境水と比較して化学物質を高濃度に蓄積する可能性がある。

過去に当所で実施した環境汚染化学物質実態調査では、中海で漁獲されたスズキから有機スズ化合物、有機塩素系農薬が高頻度に検出され<sup>1)</sup>、又県内の内分泌攪乱化学物質の実態調査では、アルキルフェノール類が検出されている。

鳥取県は、厚生労働省が実施する国民栄養調査結

果から、全国的にみても魚介類の消費量が多い地域であり、魚介類に由来する化学物質のヒトへの曝露量が高い可能性がある。

そこで、県内に流通する魚介類の内分泌攪乱化学物質による汚染実態を調査し、TBTC、TPTCについて、県民が魚介類から摂取するその摂取量を推計したので報告する。

## 2 調査方法

### 1) 試料

試料は、平成14年11月、平成15年5月、10月、12月に県内の卸売市場等において国内水揚げ魚介類(アジ、イワシ、サバ、サンマ、カレイ、タイ、ヒラメ、ズワイガニ、シマメイカ、サケ、カワハギ、スズキ、トビウオ、ハマチ、ホウボウ、メバル) 16魚種26検体、輸入魚介類(サケ、マグロ、ブラックタイガー) 3魚種5検体、合計18魚種31検体の可食部を試料とした。

Table1 List of the investigation subject

Organotin Compounds	Tributhyltinchloride (TBTC)	Triphenyltinchloride (TPTC)
Organochlorine pesticides	$\alpha$ -HCH $\beta$ -HCH $\gamma$ -HCH p,p'-DDT o,p'-DDT p,p'-DDE o,p'-DDE p,p'-DDD o,p'-DDD Aldrin Dieldrin Endrin Endosulfan $\alpha$ Endosulfan $\beta$ trans-Chlordane cis-Chlordane Oxychlordane trans-Nonachlor cis-Nonachlor Kelthane	
Alkyl phenols	p-t-butylphenol p-n-pentylphenol p-n-hexylphenol p-n-heptylphenol p-t-octylphenol p-n-octylphenol	

## 2) 調査対象物質

調査対象物質はTable 1 に示した。なお、有機塩素系農薬については、平成15年に購入した試料のみ分析を行った。

## 3) 試薬等

### (1) 標準品

有機塩素系農薬標準品は、和光純薬工業(株)、ジーエルサイエンス(株)製の残留農薬試験用標準品を用いた。有機スズ化合物は関東化学(株)製の水質試験用標準液、アルキルフェノール類は和光純薬工業(株)製の環境分析用標準品を用いた。サロゲート物質、内標準物質は和光純薬工業(株)製、Cambridge Isotope Laboratories Inc製を用いた。

### (2) その他の試薬

有機溶媒、蒸留水、塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業(株)製の残留農薬分析用のものを用いた。フロリジルは、和光純薬工業(株)製フロリジルPRを使用直前に130℃で16時間加熱し、デシケーター中で放冷したものを用いた。シリカゲルは、和光純薬工業(株)製ワコーゲルC-200を130℃で15時間加熱後透明すり合わせ共栓三角フラスコに入れ、密栓して室温まで冷却し、シリカゲル95gに蒸留水5mlを加え、振とう器で30分間振とう後、デシケーター中で15時間以上放置したものを用いた。陰イオン交換樹脂は三菱化学(株)製MC 1 GELCA08P75~150 $\mu$ を0.1mol/l塩酸と硫酸ヒドラジン0.5gの溶液に一昼夜浸漬し、蒸留水で十分に洗浄し用いた。陽イオン交換樹脂はオルガノ(株)製AMBERLITE CG-120TYPE 1を用いた。

## 4) 装置

GC / MS装置は、有機スズ化合物の分析には、GC部 Agilent6890 MS部 日本電子JMS-AX505Wを用い、その他はPerkinElmer Turbomass Goldを用

いた。

キャピラリーカラムはすべてAgilet社製HP-5 (30m×0.25mm i.d.膜厚0.25 $\mu$ m)を用いた。

## 5) 分析方法及び検出限界

環境省「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」による分析方法により行った。

- ・有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ(a)ピレンの分析法 (検出限界値5 ng/g)
- ・フェノール類の分析 i アルキルフェノール類の分析法 (検出限界値5 ng/g)
- ・トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物の分析法 (検出限界値0.1ng/g)

## 3 結果及び考察

### 1) 魚介類汚染実態結果

#### (1) 有機スズ化合物

TBTC、TPTCの結果をTable 2 に示した。TBTCは、30検体中29検体 (検出率97%) で1.9ng/g~41ng/g検出され、その平均濃度は11.4ng/gであった。TPTCは、30検体中28検体 (検出率93%) で0.1ng/g~23ng/g検出され、その平均濃度は6.7ng/gであった。なお、平均濃度の算出にあたって、検出限界値未満は0として算出した。

#### (2) 有機塩素系農薬

塩素系農薬は山陰沖で漁獲されたサバ、ズワイガニ、チリから輸入されたサーモンの3検体からp,p'-DDEが6.9ng/g~8.6ng/g (検出率19%) 検出された。

#### (3) アルキルフェノール類

アルキルフェノール類は、サバからp-n-ペンチルフェノールが5.5ng/g (検出率3%)、タイからp-n-オクチルフェノールが8.1ng/g (検出率3%)

Table2 The result of the organictin compounds contained in fish and shellfishes (Unit: ng/gwet)

Sample name	TBTC	TPTC
Horse mackerel	8.9	22
Horse mackerel	5.3	2.2
Sardine	40	6.2
Sardine	21	4.8
Mackerel	20	12.3
Mackerel	33	9.2
Pacific saury	6.2	3.4
Pacific saury	3.8	2.2
Righteyed flounder	3.5	20
Righteyed flounder	ND	4.7
Red sea bream	16	7
Red sea bream	4.8	4.7
Bastard halibut	6.1	6
Shrimp	4.2	0.13
Shrimp	2.5	0.31
Queen crab	2.1	17
Queen crab	3.8	23
Bluefin Tuna	9.6	0.83
Bluefin Tuna	3.7	1.4
Squid	19	ND
Squid	41	11
Squid	16	ND
Salmon	5.8	0.13
Salmon	2.2	1.4
Threadsail filefish	12	3.2
Japanese sea bass	5	5.2
flyingfish	11	4.1
Yellowtail kingfish	25	15
Bluefin searobin	10	1.9
Japanese rockfish	10	11
Japanese rockfish	1.9	6
Average	11.4	6.7

検出された。

## 2) 県民の魚介類由来TBTC、TPTC摂取量の推計

今回の調査において検出率の高かったTBTC、TPTCについて、魚介類由来による県民の摂取量の推定を行った。TBTC、TPTCは疎水性のため底質に吸着にされやすいこと<sup>2)</sup>及びトータルダイエット試料の調査では魚介類以外の食品群から検出されていないこと<sup>3)</sup>からヒトのTBTC、TPTCの主な曝露経路は、魚介類由来であると推定される。

平成11年度から平成13年度国民栄養調査によると県民の魚介類摂取量は、3年間の平均で116.6 g/day/人であった。魚介類摂取量と魚介類中濃度か

ら県民のTBTC及びTPTCの平均1日摂取量は、それぞれ1.3 $\mu$ g/day/人、0.8 $\mu$ g/day/人と推定された。

TBTCの最大1日摂取量は、TBTC濃度が最大であったシマメイカのTBTC濃度で推計すると4.8 $\mu$ g/dayであった。一方、TPTCの最大1日摂取量は、TPTC濃度が最大であったズワイガニで推計すると2.7 $\mu$ g/dayであった。

また、平成7年度国民栄養調査における鳥取県の男女別、年齢別による魚介類の摂食量からそれぞれの摂取量を推定するとTable 3のとおりとなった。男性の平均摂取量はTBTCが1.5 $\mu$ g/day/人、TPTCが0.9 $\mu$ g/day/人であった。女性の平均摂取

量は、TBTCが $1.2\mu\text{g}/\text{day}/\text{人}$ 、TPTCが $0.7\mu\text{g}/\text{day}/\text{人}$ であった。年齢別では、50-59歳男性が最も多く、TBTC平均摂取 $1.7\mu\text{g}/\text{day}/\text{人}$ （最大摂取量 $6.1\mu\text{g}/\text{day}/\text{人}$ ）TPTC平均摂取量 $1.0\mu\text{g}/\text{day}/\text{人}$ （最大摂取量 $3.4\mu\text{g}/\text{day}/\text{人}$ ）であった。

### 3) 許容摂取量との比較

厚生労働省は、TBTOの暫定1日許容摂取量を $1.6\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/day（体重50kgあたり $80\mu\text{g}/\text{day}/\text{人}$ ）としている。県民の平均1日摂取量は、暫定1日許容摂取量の1.6%相当の低い値であった。IPCSの国際簡潔評価文書によるTBTOの指導勧告値 $0.3\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/day（体重50kgあたり $15\mu\text{g}/\text{day}/\text{人}$ ）<sup>4)</sup>に対しては、その8.7%であった。TBTC摂取量が最大である50-59歳男性の最大摂取量で、厚生労働省暫定1日許容摂取量の7.6%、IPCSの指導勧告値の40.4%

であった。

TPTCは、IPCSによる1日許容摂取量が $0.5\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/day（体重50kgあたり $25\mu\text{g}/\text{day}$ ）<sup>5)</sup>とされており、県民のTPTC平均1日摂取量は、この1日許容摂取量の3.2%にあたる。50-59歳男性の最大摂取量は1日許容摂取量の13.6%であった。

これらの摂取量は、通常の魚介類の摂食量では人の健康にとって特に問題ではないと考えられる。内分泌攪乱作用については、平成12年度に環境省が実施したげっし類を用いた1世代試験及び試験管内試験において、ヒト推定曝露量を考慮した低用量での明らかな内分泌攪乱作用は認められなかった<sup>6)</sup>と報告されているが、ヒトの幼若期における曝露影響など不明な点が多く今後の研究動向に注視していく必要がある。

Table3 The age exception and the man-and-woman exception of the amount of an average of 1 day ingestion of the fish-and-shellfishes origins TBTC and TPTC

		$\mu\text{g}/\text{day}/\text{person}$									
		1 to 6 years old	7 to 12 years old	13 to 15 years old	16 to 19 years old	20 to 29 years old	30 to 39 years old	40 to 49 years old	50 to 59 years old	60 to 69 years old	70 or more years old
TBTC	Whole	0.5	0.8	1.0	1.0	0.9	1.1	1.3	1.5	1.3	1.1
	Men	0.5	0.8	1.0	1.0	1.0	1.2	1.5	1.7	1.5	1.3
	Women	0.5	0.8	0.9	0.9	0.9	1.0	1.1	1.3	1.1	1.1
TPTC	Whole	0.3	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.9	0.8	0.7
	Men	0.3	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.9	1.0	0.9	0.7
	Women	0.3	0.4	0.5	0.6	0.5	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6

## 4 まとめ

県内に食品として流通する国内産、輸入魚介類に含有される有機スズ化合物、有機塩素系農薬、アルキルフェノール類の汚染実態を調査し、検出率の高かった有機スズ化合物の県民の平均1日摂取量を推定した。

- 1) 魚介類のTBTC濃度は、ND~ $48\text{ng}/\text{g}$ （検出率97%）、TPTC濃度はND~ $47\text{ng}/\text{g}$ （検出率93%）であった。
- 2) 有機塩素系化合物はp,p'-DDEのみ検出され、その濃度はND~ $8.6\text{ng}/\text{g}$ （検出率18%）であった。
- 3) アルキルフェノール類については、p-n-ペンチルフェノール p-n-オクチルフェノールが検出され、それらの濃度はND~ $5.5\text{ng}/\text{g}$ （検出率3%）、

ND~ $8.15\text{ng}/\text{g}$ （検出率3%）であった。

- 4) 魚介類に由来する県民のTBTC、TPTCの平均1日摂取量は、それぞれ $1.3\mu\text{g}/\text{day}/\text{人}$ 、 $0.8\mu\text{g}/\text{day}/\text{人}$ と推定された。

### 参考文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質と環境，1979-2003.
- 2) 鈴木隆他：有機スズ化合物の環境化学動態，食品衛生学雑誌，Vol44 No.6, p269-280. (2003)
- 3) 豊田正武他：日本人の食事経由のトリブチルスズ、ジブチルスズ、トリフェニルスズ及びジフェニルスズ化合物の摂取量，食品衛生学雑誌，Vol.41 No.4, p280-286. (2000)
- 4) IPCS：Concise International Chemical

- Assessment Document 14. (1999) WHO Geneva
- 5) IPCS : Fentin, in Pesticide residues in food-1991, p173-208. (1992) WHO Geneva
- 6) 環境省HP：哺乳類を用いた人健康への内分泌攪乱作用に関する試験結果 (2002)