

# 瀬戸内海産魚介類中のトリブチルスズオキシド (TBTO) について

西岡千鶴・石川英樹・毛利孝明・黒田弘之

## I 緒言

トリブチルスズオキシド (TBTO) は漁網防染剤、船底塗料などに広く使用されており、厚生省<sup>1)</sup>、環境庁<sup>2)</sup>などの調査によれば海産魚特に養殖魚から多く検出されている。昭和62年2月、全漁連と全国かん水養魚協会は、TBTOの漁網への使用を全面禁止している。今回、瀬戸内海で採取した魚介類について汚染状況を調査したのでその結果を報告する。

## II 実験方法

### 1. 試料

1976年観音寺沖で採取したスズキ及び1982年から1987年に香川県沖で採取した魚介類総計43検体について試料とした。

### 2. 試薬及び標準品

標準としてトリブチルスズクロライド (東京化成工業純度99%) をエタノールに溶解し、適宜希釈し用いた。フロリジルは和光純薬工業(株)フロリジルPRを、ヘキサン、エタノール、エーテル、アセトンは和光純薬残留農薬分析用を、水素化ホウ素ナトリウムは化学試験用、その他の試薬は特級を用いた。

### 3. 分析方法

長崎県衛生研究所の方法<sup>3)</sup>に準じ抽出、精製し、有機錫化合物を水素化ホウ素ナトリウム-エタノール溶液で水素化し分析試料とした。

試料5gをとり1NKOH30mlで1時間加熱還流し水25mlを加えヘキサン50mlで3回抽出する。ヘキサン層を水25mlで洗浄し1%塩酸(10%塩化ナトリウム含有)50mlで塩素化する。ヘキサン層を綿栓通過後ロータリーエバポレーターで溶媒留去しフロリジルカラム(3g,  $\phi$ 10mm $\times$ 30cm)にかけ第一画分アセトン50mlで、第二画分ヘキサン、エーテル、酢酸(75:25:1)50ml溶出し、第二画分をエバポレーターで溶媒留去する。これに2.5%NaBH<sub>4</sub>-EtOH溶液2mlを加え10分室温放置し、水15ml、ヘキサン5.0mlを加え抽出しヘキサン層を分取、脱水し下記の条件でガスクロマトグラフ

を行い分析する。また図1にTBTOの分析法のフローシートを示した。

ガスクロマトグラフ条件

装置：島津GC-4CM 検出器：ECD  
カラム：10%KOCL-Sn  $\phi$ 3mm $\times$ 1m  
カラム温度：150℃ 検出器温度：170℃  
キャリアーガス：N<sub>2</sub>ガス60ml/min

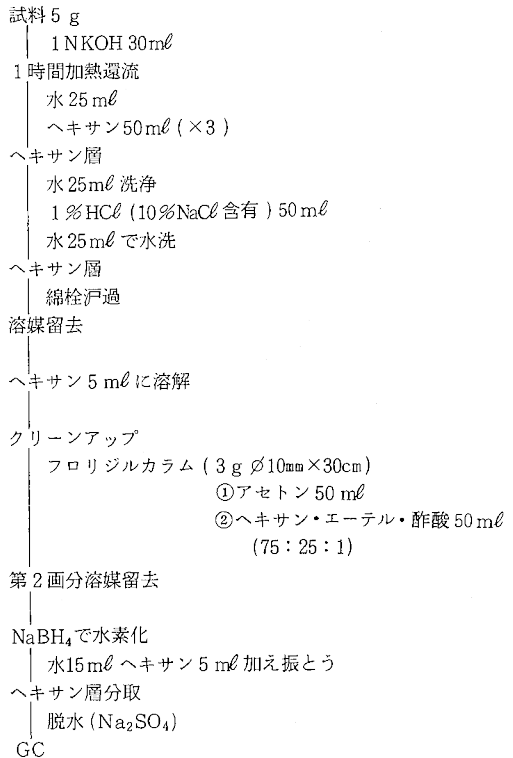


図1 TBTO 分析方法

## III 結果及び考察

### 1. 魚介類のTBTO濃度

表1に瀬戸内海で採取された魚介類中のTBTO濃度を示した。表1からわかるようにカレイ7検体0.02~0.03 ppm平均0.020 ppm, ヒラメ3検体0.01~0.10 ppm平均0.061

表1 瀬戸内海産魚介類中のTBTO濃度

年度	魚種	漁獲地	体長 (cm)	体重 (g)	TBTO ( $\mu\text{g/g}$ )
1986	カレイ	津田沖	34.0	553	0.03
	"	庵治沖	23.3	184	0.02
	"	観音寺沖	27.0	291	0.02
	"	"	27.0	236	0.02
	"	庵治沖	23.3	163	0.03
	"	"	23.3	163	0.02
	"	内海沖	21.3	112	0.02
	ヒラメ	津田沖	39.5	579	0.01
	"	観音寺沖	26.0	139	0.07
	"	"	26.5	212	0.10
	ゲタ	高見島沖	23.5	86	0.03
	"	"	23.5	86	0.02
	タチウオ	小田沖	72.0	204	0.36
	"	瀬居沖	77.0	204	0.22
	"	高松沖	75.0	183	0.30
	"	小田沖	72.0	188	0.28
	メバル	庵治沖	16.0	80	0.03
	チヌ	高松沖	21.5	144	0.08
	"	"	20.8	144	0.04
1987	アジ	引田沖	15.8	46	0.05
	チヌ	"	29.0	390	0.04
	キス	"	18.0	49	<0.01

(ppm)

表2 年代別のハマチ中のTBTO含有量

年度	漁獲地	平均体長 (cm)	平均体重 (g)	TBTO ( $\mu\text{g/g}$ )	備考
1982	小豆地区	27.6	480	0.18	天然
	東讃地区	35.5	855	0.17	"
1983	"	30.0	510	0.21	"
1984	"	30.5	543	0.02	"
1985	小豆地区	29.5	512	0.19	"
	東讃地区	30.0	514	0.07	"
1986	小豆地区	29.3	553	0.02	"
	東讃地区	30.0	579	0.03	不明
1987	直島	63.0	2,685	0.26	養殖
	男島	58.0	1,960	<0.01	"
	"	61.0	2,250	0.03	"
	引田	42.6	1,080	0.02	"
	"	41.2	1,060	0.03	"
	鴨庄	47.3	1,700	0.04	"
	"	48.3	1,830	<0.01	"
	直島	40.9	1,110	<0.01	"
	"	43.1	1,070	0.02	"
	庵治	39.8	920	<0.01	"
	"	38.2	890	<0.01	"
粟島	46.5	1,600	0.04	"	
"	45.5	1,400	0.04	"	

(ppm)

ppm, ゲタ 0.02~0.03 ppm, チヌ 0.04~0.08 ppm 平均 0.054 ppm と比較的低濃度であるがタチウオでは 0.22~0.36 ppm, 平均 0.290 ppm と高濃度で検出されている。これらの魚介類は香川県沖で同じく採取された天然魚であるが魚種により TBTO の含有される量が異なるようである。そしてこれら検体中 22 検体中 21 検体 (95%) より TBTO が低い濃度ながら検出されており瀬戸内海への魚網や船底塗料による TBTO の汚染は広範囲にわたると考えられる。

## 2. 1982年以降のハマチのTBTO濃度

1982年より冷凍保存していたハマチについて分析し、その結果を表2に示した。1982年~1984年では、これらは天然産のハマチであるが比較的高い濃度を検出している。1986年直島産のハマチ 0.26 ppm を除いて以降は他の天然魚と同程度の濃度であった。1987年度は養殖のハマチの分析を行ったがこれらもすべて 0.05 ppm 以下であり天然魚と同レベルであった。TBTO は「毒劇物取締法」「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」などで有害物質に指定されている。1985年4月全国漁業協同組合連合会などは自主規制をしていることを発表している。その後1986年10月全漁連が、11月には香川県も漁網に対する TBTO の使用を自粛するよう通達を出している。このため香川県沖で採取された魚介類は漁網に対する使用の自粛以後は低濃度を示したと考えられる。しかし低濃度ながら汚染は広範囲にわたっているため今後も

汚染拡大防止の対策は必要と思われる。

## 3. スズキの部位別TBTO濃度

1976年に採取し冷凍保存されたスズキについてTBTOの部位別濃度を測定し、その結果を表3に示した。

筋肉部では約 0.18 ppm, 皮部では少し高く 0.20 ppm, 肝臓では 0.28 ppm と高濃度であるが消化管になると 0.09 ppm, 精巣 0.13 ppm と部位ごとに濃度が異なっていることがわかった。1988年に採取した同じく瀬戸内海産のスズキについて同様に分析したところ1976年採取のものより少し高かったがほぼ同じ分布傾向を示した。すなわち肝臓が一番高くついで皮部、筋肉、生殖巣、消化管の順となり、TBTO は脂肪組織に蓄積されやすいことが実証された。

## 4. 魚介類からのTBTO摂取量

表3 スズキ部位別TBTO含有量

採取年	1976年	1988年
体重	1394 g	1894 g
体長	59 cm	54 cm
検査部位		
筋肉1	0.17	0.19
筋肉2	0.18	0.30
皮部	0.20	0.33
肝臓	0.28	0.57
消化管	0.09	0.16
生殖巣	0.13	0.19

(ppm)

食品中のTBTOの安全性評価検討委員会は1985年4月TBTOの暫定的許容摂取量を $1.6\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ と定めている。61年度国民栄養調査の四国地方では食品群別栄養摂取量魚介類は87.2gである。表1つまり天然魚の平均は0.081ppmであり、TBTO濃度0.081ppmの魚介類を87.2g摂取した場合、摂取量は $7.1\mu\text{g}$ となり、ADI50kgの人の1日許容摂取量 $80\mu\text{g}$ の $\frac{1}{10}$ 以下の低い値であり安全なレベルにあると言える。

トリブチル錫化合物は漁網には使用しなくなってきているが他の分野での使用がまだ続いていると思われる、TBTO汚染が更に進むと生体系、環境系への影響は問題である。そのためにも海産物へのTBTOの濃度の推移を今後とも見守っていく必要があると思われる。

#### IV 結 論

1. 瀬戸内海で採取した天然魚22検体中21検体より他県と同じようにTBTOを平均0.081ppmと低濃度ながら検出した。
2. 1982～1987年まで総計21件のハマチのTBTOを年

代別に分析したところ、1982年～1984年に採取された古い年代のものが比較的高かった。しかし魚網への使用自粛規制された1985年以降より低濃度となり1987年採取養殖ハマチも天然魚と同じ濃度であった。

3. 1972年に採取したスズキでは筋肉約0.18ppm、肝臓では約1.5倍の0.28ppmであり部位により含有量が異なることがわかった。

4. 瀬戸内海で採取した魚介類の1986年87年平均0.081ppmの魚介類を国民栄養調査四国地方の魚介類摂取量87.2g摂取した場合 $7.1\mu\text{g}$ となりADI $80\mu\text{g}/50\text{kg}/\text{day}$ の $\frac{1}{10}$ 以下の値であり安全なレベルであった。

#### 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課長通知：衛乳第18号（昭和60年4月26日）
- 2) 環境庁環境保健局保健調査室：「化学物質と環境」について。（昭和61年12月）p19～20
- 3) 馬場強三，力岡有二，平山立俊：全国衛生化学技術協議会年会講演集，第24回，100p（1987年）