

# 魚介類の有機スズ化合物による汚染調査

山城興博

## Survey of the Residue of Organic Tin Compounds in Fish

Okihiro YAMASHIRO

### I はじめに

有機スズ化合物には、多くの化合物があり、殺菌作用を有し、船底塗料、魚網防汚剤として用いられるものがある。そのうち、トリブチルスズオキシド (TBTO)、トリフェニールスズ (TPT) は、難分解性、蓄積性、毒性の点で問題視され、これらによる環境汚染、魚介類の汚染が心配されている。今回基地周辺の汚染物調査、日常食品中の汚染物調査、近海魚のシガテラ毒調査のため採取された検体につきTBTO、TPTの調査をしたところ若干の知見が得られたので報告する。

### II 調査方法

#### 1. 試料

1990年7~12月に採取し凍結保存した魚介類の可食部。

#### 2. 試験法

TBTOについては馬場ら (1987)、TPTについては環境庁法 (1989) を参考にした。

#### 3. 試薬

有機溶媒は残農用、その他は特級

陰イオン交換樹脂：三菱化成MIC-GEL-CAO 8 P (75~150 μ)

陽イオン交換樹脂：Amberlite CG-120 (100~200 mesh)

試料 5 g  
 IN KOH/ EtoH 30ml  
 1時間加熱還流  
 水 25ml  
 ヘキサン 50ml × 3  
 ヘキサン層  
 水 25ml で洗浄  
 0.1%塩酸 (10%食塩含有)  
 50ml で振とう  
 ヘキサン層  
 ベンゼン 5ml  
 40℃以下減圧濃縮 2ml  
 N<sub>2</sub>ガスで揮散  
 ヘキサン 5ml  
 クリーンアップ  
 フルロリジル 3g  
 10mm × 30mm のカラム  
 ①アセトン 50ml  
 ②酢酸：エーテル：ヘキサン 50ml  
 (1 : 25 : 75)  
 第2画分  
 ベンゼン 5ml  
 40℃以下、減圧濃縮、2ml  
 N<sub>2</sub>ガスで揮散  
 ヘキサン5mlに溶解  
 1.5%水素化ホウソウNa/EtoH 1ml  
 10分放置  
 水 2ml  
 20秒振とう  
 ヘキサン層をGCへ

試料 10 g  
 2K KOH/ EtoH 50ml  
 1時間加熱還流  
 Hel 20ml  
 10% NaCl 50ml  
 ヘキサン：酢酸エチル (1:1) 50ml × 2  
 ヘキサン 200ml (20min. 放置)  
 溶媒層  
 40℃以下、減圧濃縮 (1ml)  
 N<sub>2</sub>ガスで揮散  
 エタノール 10ml に溶解  
 エタノール層  
 イオン交換樹脂 (陰、陽 画樹脂を連結)  
 カラム (φ10mm) 0.7cm ずつ充填  
 エタノール 20ml で洗浄  
 陽イオン交換樹脂  
 IN-Hel/MeOH 15ml (流速2ml/min)  
 溶離液  
 10% NaCl 15ml  
 ヘキサン：シクロヘキサン (1:1) 5ml  
 溶媒層  
 N<sub>2</sub>ガスで1ml  
 プロピルマグネシウムブロマイド (2モル) 1ml  
 水浴中40℃、30min. 加熱  
 プロピル化物  
 IN H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 10ml  
 メタノール 10ml  
 ヘキサン 5ml  
 ヘキサン層  
 N<sub>2</sub>ガスで 1ml  
 GCへ

図1. TBTOの試験法

図2. TPTの試験法

4. ガスクロの条件

(1) TBTO

カラム : 5%OV-17, 80~100 mesh

φ 3 mm × 1 m

カラム温度 : 150°C

検出器温度 : 250°C

キャリアーガス : N<sub>2</sub> 40ml/min. ECD

(2) TPT

カラム : 3% OV-225, 60~80 mesh

φ 2.6 mm × 0.5 m

カラム温度 : 200°C

検出器温度 : 250°C

キャリアーガス : N<sub>2</sub> 40ml/min

FPD-(Sフィルター)

III 結果と考察

沖縄県は中城湾のミナミクロダイについて、環境庁の委託をうけ昭和62年から有害物質の汚染調査を実施しているがTBTO, TPT(平成元年より実施)は検出されなかった。今回緒言に述べた検体につきTBTO, TPTの調査をしたところ表1~4の結果がえられた。

環境庁の定量限界値(TBTO 0.05 ppm, TPT 0.02 ppm)よりシビアに0.01ppmまで求めたところTBTOが34/62(54.8%), TPTが31/54(57.4%)検出された。環境庁の限界値に照らすとTBTO 7/62(11.3%), TPT 10/54(18.5%)が検出されたことになる。

更に沿海魚, 近海魚だけに限ると検出率はTBTO 0/40(0%), TPT 5/40(12.5%)となる。

これらの値と環境庁の平成元年度の全国的な調査結果, 環境庁保健調査室(1990)[TBTO 23/65(35.4%), 検出範囲0.06~0.75 ppm, TPT 40/60(61.5%), 検出範囲0.03~2.6 ppm]と比較した場合, 魚種の違いにより単純には比較できないが近海の汚染はさほど高くないと思われる。

表1, 2の基地周辺の沿海魚の検出率はTBTOがTPTより高く表3のバラフェダイ, イッテンフェダイでは逆にTPTのほうが高かった。表4の市販魚の中では移入ものであるブリがTBTO, TPTとも高濃度で検出された。有機スズ化合物のうちTBTOが平成2年1月第一種特定化学物質に指定され製造, 輸入, 販売が禁止され, TPTが平成2年1月第二種特定化学物質に指定され製造, 輸入が必要に応じて制限されることになっているので今後汚染レベルは減少することが予想されるが環境庁の調査では横ばい状態であるという。今回の調査の検体は他の目的のために採取されたもので魚種が少なく, 偏り気味であった。

更に魚種を増やしてモニタリングしていきたい。

IV 参考文献

馬場強三・力岡有三・平山文俊(1987) 魚介類中のTBTOの測定. 長崎県衛生公害研究所報 30: 112-113.  
 環境庁環境保健部保健調査室編(1989) 昭和63年度分析法開発調査報告書 pp・80-100.  
 ——(1990)平成2年度化学物質と環境 pp・179-181.

表1. 平成元年度基地周辺海域魚介類中のTBTO 単位(ppm)

	TBTO	備 考
ボ ラ	0. 0 2 5	牧港沿岸
タイワンガニ	<0. 0 0 1	" "
ワタリガニ	0. 0 1 3	" "
アイゴ	0. 0 2 0	嘉手納沿岸
ドロクイ	0. 0 2 5	" "
ヒラアジ	0. 0 1 3	" "
オジサン	0. 0 0 6	" "
ニセカンランハギ	0. 0 1 3	" "

表2. 平成2年度基地周辺海域魚介中のTBTO, TPT 単位 (ppm)

	TBTO	TPT	備考
ベ ラ	<0.001	0.040	牧港沿岸
オジサン	0.004	0.030	" "
アオブダイ	0.002	0.001	" "
エ イ	" "	0.001	" "
イセエビ	0.006	<0.001	" "
ブダイ	0.016	" "	嘉手納沿岸
サザナミハギ	0.004	" "	" "
ブダイ	" "	" "	" "
アオブダイ	0.002	" "	" "
ベ ラ	<0.001	" "	" "

表3. 近海魚中のTBTO, TPT 単位 (ppm)

	TBTO	TPT	備考
バラフェダイ	<0.001	0.057	知念近海
イランフェダイ	" "	0.013	" "
バラフェダイ	" "	0.053	糸満近海
イランフェダイ	" "	0.030	" "
バラフェダイ	" "	0.003	伊平屋近海
イランフェダイ	" "	" "	" "
バラフェダイ	" "	0.008	渡カ敷近海
イランフェダイ	" "	" "	" "
バラフェダイ	" "	0.006	宮古近海
バラハタ	" "	0.005	" "
バラフェダイ	" "	0.012	八重山近海
イランフェダイ	" "	0.002	" "

表4. 市販魚介中のTBTO, TPT 単位 (ppm)

			TBTO	TPT
エビー-1	<0.001	0.006	カツオー-2	<0.001
エビー-2	" "	<0.001	" -3	" "
ムール貝	" "	" "	" -4	" "
アサリ	0.021	" "	" -5	" "
ワカサギ-1	0.007	" "	マグロー-1	" "
ワカサギ-2	0.004	" "	" -2	" "
タイ	<0.001	0.011	" -3	0.018
シシャモ	" "	<0.001	" -4	0.026
ホタテ-1	0.135	0.003	" -5	0.020
ホタテ-2	0.064	0.009	カジキ-1	<0.001
タカサゴ	<0.001	<0.001	" -2	" "
サンマ	0.021	" "	" -3	0.019
サバ	0.004	" "	ブリー-1	0.078
タコ	" "	" "	" -2	0.111
アイゴ	0.080	0.032	" -3	0.112
カツオー-1	0.031	0.009	" -4	0.167
				0.273