

長崎県における日常食経由食品汚染物の1日摂取量 (1998年度)

有機スズ化合物とビスフェノールAについて

熊野 眞佐代・川口 治彦

Intake Levels of Foods Contamination in Dietary Intake Study by Market Basket Method in Nagasaki Prefecture (1998)

Organotin Compounds and Bisphenol A in Foods

Masayo KUMANO and Haruhiko KAWAGUCHI

Intake levels of foods contaminations (organotin, bisphenol A in the daily diet) were monitored by the Market Basket method in 1998. Organotin was measured by FPD-GC and bisphenol A was measured by HPLC.

The daily intake levels of organotin (TBT, TPT, DBT, DPT) and bisphenol A in foods were not detected. The levels of organotin (TBT) in fishes were ND ~ 0.028 ($\mu\text{g/g}$) and the levels of TPT were ND ~ 0.014 ($\mu\text{g/g}$). Bisphenol A in fishes were not detected.

Key words : market basket, organotin, TBT, TPT, DBT, DPT, bisphenol A

キーワード : マーケットバスケット, 有機スズ, TBT, TPT, DBT, DPT, bisphenol A

1. はじめに

有機スズ化合物(トリブチルスズ化合物やトリフェニルスズ化合物)は養殖網や船底の防汚塗料として使用されたが、魚介類への移行残留が明らかになり、1985年から使用が自粛された。1990年には第二種特定化学物質に指定され使用が規制された。

また、ビスフェノールAはポリカーボネートやエポキシ樹脂の製造原料であり、容器包装や野菜缶詰から検出された報告¹⁾がなされており、これらの化学物質の人への健康影響の把握のため、食品からの摂取量調査が必要とされている。

そこで、これら化学物質について、マーケットバスケット方式により、長崎県における食品由来の摂取量調査と個別食品中濃度調査を実施したので結果を報告する。

2. 調査時期および試料

調査時期 : 1998年(平成10年)7月~1999年(平成

11年)3月

試料 : ① マーケットバスケット方式による1日摂取量調査

マーケットバスケット方式により長崎市内のスーパーなど4か所で、表1に示す「厚生省国民栄養調査食品群分類表」にしたがい、全14食品群(143品目 : 1群4、2群17、3群13、4群7、5群9、6群9、7群7、8群14、9群13、10群29、11群12、12群7、13群2)を収集した。14群は水道水を試料とした。

これら143品目を平成6年度国民栄養調査による食品群別摂取量表を基にして、実際の食事形態に伴い、各食品をそのまま、または調理した後、13群に大別しホモジナイズし、 -40°C で保存し、その後、分析した。

表2の食品重量表に調理後重量及び最終重量を示す。

別に第10群(魚介類29品目)をマーケットバスケット方式で試料を収集し、同様に処理した。

表1 試料 (厚生省国民栄養調査食品群分類表)

食品群	食品名
第1群	米およびその製品
第2群	麦、雑穀類およびその製品、いも類
第3群	菓子類、甘味料、飴・キャンデー類、ジャム類
第4群	油脂類
第5群	豆類およびその製品
第6群	果実類、果汁
第7群	緑黄色野菜
第8群	淡黄色野菜、海藻類
第9群	調味料、嗜好飲料
第10群	魚介類およびその製品
第11群	肉類およびその製品
第12群	牛乳および乳製品
第13群	調理および半調理加工製品
第14群	水

② 個別食品中濃度調査

長崎県内で収集した魚介類12魚種(試料数:イワシ3、たちうお4、カキ3、さば3、あじ3、はまち4、ぶり6、たい4、まだい2、かれい1、さわら1、ひらめ1)を試料とした。

表2 食品重量表 (単位: g)

食品群	1日摂取量	調理後重量	最終重量
第1群	206.5	472.1	697.1
第2群	143.8	178.2	253.2
第3群	25.1	25.1	43.1
第4群	15.9	15.9	15.9
第5群	74.6	74.8	74.8
第6群	120.5	120.5	120.5
第7群	77.3	68.4	68.4
第8群	168.8	158.6	158.6
第9群	129.9	129.9	129.9
第10群	94.0	92.1	142.1
10群	94.0	91.5	141.5
第11群	118.7	109.4	109.4
第12群	122.4	122.4	122.4
第13群	5.9	5.9	201.2
第14群	600		600

1日摂取量: 国民栄養調査結果表による量
(当該地域の日常食の構成による)
調理後重量: 調理により変化した量(1日量)
最終重量: 調理後重量に混合用の水を加えた量

3.調査分析法

(1)分析項目

- ① 有機スズ化合物のトリブチルスズ、トリフェニルスズ(以下TBT, TPTという)、ジブチルスズ、ジフェニルスズ(以下DBT, DPTという)の4項目
- ② ビスフェノールA(以下BPAという)

(2)分析方法

① TBT, TPT, DPT, DBT^{2) 3) 4)}

酢酸エチル+メタノールおよび酢酸エチル+ヘキサンで抽出後、フロリジルでクリーンアップを行い、プロピルマグネシウムプロマイドでプロピル化し、FPD-GC(Snフィルター)で分析を行った。

GC条件

装置	HP-5890
カラム	DB-5 0.32mmφ×30m×3μm
注入口温度	290°C
検出器温度	290°C
カラム温度	80°C(5)-20°C/min -290°C(2)

② BPA

アセトニトリルおよび無水硫酸ナトリウムでホモジナイズ、抽出後、アセトニトリル飽和ヘキサンで分配、濃縮、5%アセトニトリルヘキサンを加え、フロリジルカートリッジでクリーンアップ、20%アセトニトリルヘキサン溶液で溶出、濃縮、HPLCで分析⁵⁾した。HPLC分析条件を表3に示す。

魚肉類、畜肉製品は瀧野らの方法⁶⁾を参考にした。

表3 HPLC分析条件

装置	島津 LC-10AD、CBM-10A、SIL-10A
カラム	Mightysil RP-18GP 150-4.6(5μm) Zorbax-Eclipse XDB-C18(5μm)
カラム温度	40°C 流速 1.0/ml 注入量10μl
移動溶媒	H ₂ O / CH ₃ CN (6:4)
検出器	(1)蛍光検出器(RF-550)
波長	EX:230 EM:310 (2)UV検出器(SPD-10A) 228nm (3)PDA検出器(SPD-M10A) 220nm
標準溶液	(1) 蛍光検出器およびUV検出器 0.02、0.04、0.08 μg/ml (2) PDA検出器 0.5、1.0、2.0 μg/ml

4. 調査結果および考察

(1) マーケットバスケット方式による1日
摂取量調査

① TBT, TPT, DBT, DPT

トータルダイエツト(1群から14群)からの有機
スズ化合物摂取量調査結果を表4-1、表4-2に示す。

表4-1 TBT, TPT 摂取量調査結果

食品群	食品 摂取量	TBT	TPT
		濃度	濃度
1群(米)	206.5	<0.005	<0.005
2群(雑穀・芋)	143.8	<0.005	<0.005
3群(砂糖・菓子)	25.1	<0.005	<0.005
4群(油脂)	15.9	<0.005	<0.005
5群(豆・豆加工品)	74.6	<0.005	<0.005
6群(果実)	120.5	<0.005	<0.005
7群(有色野菜)	77.3	<0.005	<0.005
8群(野菜・海草)	168.8	<0.005	<0.005
9群(嗜好品)	129.9	<0.005	<0.005
10群(魚介)	94.0	<0.005	<0.005
10群(魚介)	94.0	<0.005	<0.005
11群(肉・卵)	118.7	<0.005	<0.005
12群(乳・乳製品)	122.4	<0.005	<0.005
13群(加工品)	5.9	<0.005	<0.005
14群(飲料水)	600	<0.005	<0.005

単位：食品摂取量 g、濃度 $\mu\text{g/g}$

表4-2 DBT, DPT 摂取量調査結果

食品群	食品 摂取量	DBT	DPT
		濃度	濃度
1群(米)	206.5	<0.005	<0.005
2群(雑穀・芋)	143.8	<0.005	<0.005
3群(砂糖・菓子)	25.1	<0.005	<0.005
4群(油脂)	15.9	<0.005	<0.005
5群(豆・豆加工品)	74.6	<0.005	<0.005
6群(果実)	120.5	<0.005	<0.005
7群(有色野菜)	77.3	<0.005	<0.005
8群(野菜・海草)	168.8	<0.005	<0.005
9群(嗜好品)	129.9	<0.005	<0.005
10群(魚介)	94.0	<0.005	<0.005
10群(魚介)	94.0	<0.005	<0.005
11群(肉・卵)	118.7	<0.005	<0.005
12群(乳・乳製品)	122.4	<0.005	<0.005
13群(加工品)	5.9	<0.005	<0.005
14群(飲料水)	600	<0.005	<0.005

単位：食品摂取量 g、濃度 $\mu\text{g/g}$

全食品群から TBT、TPT、DBT、DPT のい
ずれも検出されず、有機スズ化合物の1日摂取量は
0であった。第10群の魚介類からも TBT、TPT、
DBT、DPT のいずれも検出されず、第10群から
の1日摂取量は0であった。

② BPA

PDA 検出器による200~300 nm における BPA
の吸収スペクトルを図1に示す。220から240 nm
および270から280 nm 付近に吸収極大があると
ころから、UV 検出器の場合280 nm を、FDA 検
出器の場合、220 nm を測定波長とした。

回収実験でスズキに BPA を添加した時のスペ
クトルを図2に示す。

Max(nm) :
UP:1.0000(0.9964) DOWN:1.0000(0.9984)

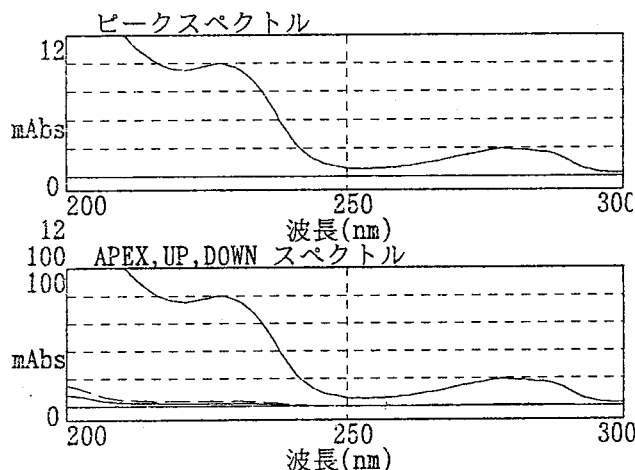


図1 BPAの吸収スペクトル

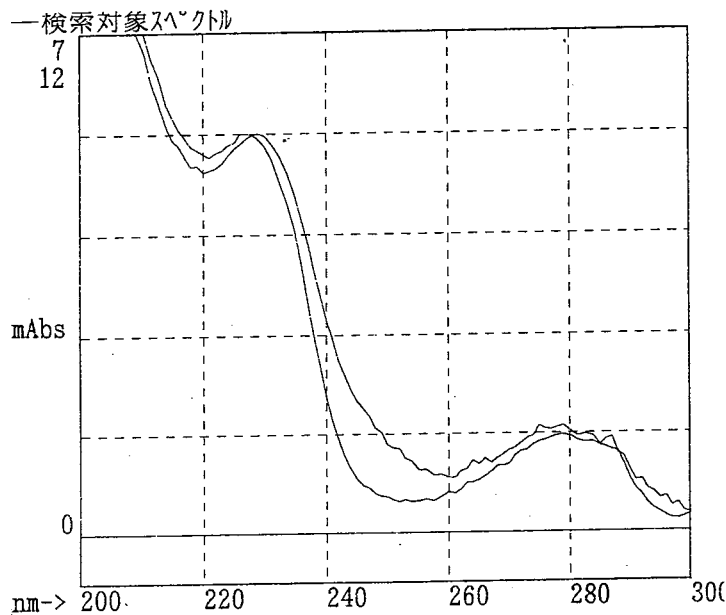


図2 スズキに BPA を添加した時の
吸収スペクトル

PDA 検出器で測定の場合、定量下限値は20 ng/gであった。

蛍光検出器で測定の場合、定量下限値は2 ng/gで、感度が良好であった。また BPA は0.02 ~ 0.08 μg/ml の範囲で直線性を示した。

トータルダイエット (1群から14群) からの BPA を測定した結果、2 ng/g未満で全食品群から BPA は検出されず、1日摂取量は0であった。

BPA が検出された事例は野菜水煮缶¹⁾では2.9 ~ 45.8ppb の溶出がみられ、マッシュルーム、ミックス野菜、グリーンピース、エンドウ豆の缶詰から検出されとの報告がある。また、アメリカの乳児用調合ミルク⁷⁾から0.1~13.2ppb を検出した報告がある。

(2) 個別食品中濃度調査

① TBT, TPT, DBT, DPT (単位: μg/g)

個別魚介類中の有機スズ濃度調査を表5に示す。TBTはいわしが0.005 ~ 0.015、たちうおはND ~ 0.009、かきはND ~ 0.010、はまちはND ~ 0.028、ぶりはND ~ 0.026、たいはND ~ 0.006、まだいはND ~ 0.010検出された。TPTはかきがND ~ 0.014、あじはND ~ 0.006、ぶりがND ~ 0.008検出された。

また、DBT, DPT はどの魚種からも検出されなかった。

表6 に平成8年度、平成9年度に実施した個別魚介類中有機スズ化合物 (TBT, TPT) 濃度調査結果を示す。それぞれの魚種について平成8年度と平成10年度の TBT 濃度の最大値を比較してみると、たいは約10:1(0.063:0.006)、かきは約7:1(0.072:0.010)と大きく減少しており、はまちは1.3:1(0.036:0.028)とやや減少傾向を示している。

TPT をみても、その傾向が特に顕著に現れている。

しかしながら、有機スズ化合物には内分泌かく乱作用があるのではないかとの報告もあることから、今後も魚介類のモニタリングは必要であると考えられる。

② BPA

個別魚介類36検体のいずれからも BPA は検出されなかったが、食品からの検出事例¹⁾もあることから環境中の BPA モニタリングと同じように

魚介類中の濃度を測定することにより、人体暴露量把握が必要である。

表5 個別魚介類中有機スズ化合物濃度

魚種	TBT	TPT	DBT	DPT
1	いわし	0.015	<0.005	<0.005
2	//	0.005	<0.005	<0.005
3	//	0.005	<0.005	<0.005
4	たちうお	<0.005	<0.005	<0.005
5	//	0.007	<0.005	<0.005
6	//	0.009	<0.005	<0.005
7	//	<0.005	<0.005	<0.005
8	かき	<0.005	<0.005	<0.005
9	//	<0.005	<0.005	<0.005
10	//	0.010	0.014	<0.005
11	さば	<0.005	<0.005	<0.005
12	//	<0.005	<0.005	<0.005
13	//	<0.005	<0.005	<0.005
14	あじ	<0.005	<0.005	<0.005
15	//	<0.005	<0.005	<0.005
16	//	<0.005	0.006	<0.005
17	はまち	0.028	<0.005	<0.005
18	//	<0.005	<0.005	<0.005
19	//	<0.005	<0.005	<0.005
21	//	<0.005	<0.005	<0.005
21	ぶり	0.010	<0.005	<0.005
22	//	0.026	<0.005	<0.005
23	//	<0.005	<0.005	<0.005
24	//	<0.005	<0.005	<0.005
25	//	<0.005	0.008	<0.005
26	//	<0.005	0.007	<0.005
27	たい	0.005	<0.005	<0.005
28	//	0.006	<0.005	<0.005
29	//	<0.005	<0.005	<0.005
30	//	<0.005	<0.005	<0.005
31	まだい	<0.005	<0.005	<0.005
32	//	0.010	<0.005	<0.005
33	//	<0.005	<0.005	<0.005
34	かれい	<0.005	<0.005	<0.005
35	さわら	<0.005	<0.005	<0.005
36	ひらめ	<0.005	<0.005	<0.005

単位: μg/g

表6 魚介類中有機スズ化合物濃度 (H8~H9)

	平成8年度		平成9年度	
	TBT	TPT	TBT	TPT
たい	0.010	<0.01	<0.01	<0.01
	0.063	0.026	0.020	<0.01
	0.029	<0.01		
	0.013	<0.01		
あじ	0.010	0.020	0.010	0.030
	<0.01	0.011	0.051	<0.01
はまち	0.015	0.014	0.046	<0.01
	0.036	0.027	0.010	<0.01
	0.029	<0.01		
ぶり	0.064	<0.01	0.045	<0.01
かき	0.068	0.030	0.101	<0.01
	0.072	0.019		

単位： $\mu\text{g}/\text{g}$

魚介類加工品中の TBT, TPT 化合物, 長崎県衛生公害研究所報, 34, 98~102, (1991)

5) 吉田 栄充, 他: PD-HPLC による食品缶詰中のビスフェノール A の分析, 第35回全国衛生化学技協議会年会講演集, 78, (1998)

6) 瀧野 昭彦, 他: 魚肉・畜肉缶詰中のビスフェノール A の HPLC による分析法の検討, 食品衛生学雑誌, 40(4), 325~333, (1999)

7) Biles J.E., et. al. : J. Agric. Food Chem, 45, 4697 (1997)

5.まとめ

(1) 長崎県における日常食経由食品汚染物の有機スズ化合物およびビスフェノール A の1日摂取量調査をマーケットバスケット方式によりおこなった。有機スズ化合物 (TBT, TPT, DBT, DPT) は FPD-GC で、ビスフェノール A は HPLC で分析した結果、検出されなかった。

(2) 個別魚介類中の有機スズ化合物およびビスフェノール A 濃度調査で、TBT が ND ~0.028 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、TPT が ND ~0.014 $\mu\text{g}/\text{g}$ 検出された。ビスフェノール A は検出されなかった。

参考文献

- 1) Brotons J. A., et. al. : Environ. Health Persp., 103, 608 (1997)
- 2) 厚生省: 魚介類中の有機スズ化合物について, 衛乳第20号, (1994)
- 3) 大嶋 智子, 他: 市販健康食品中の有機スズ化合物について, 生活衛生, 41(4), 131~136(1997)
- 4) 馬場 強三, 他: 長崎県における海産物および