

香川県における日常食品中のクロルデン， 有機スズ化合物の摂取量について

Study on Daily Intake of Chlordanes and Organotin Compounds from Foods (in KAGAWA Prefecture)

西岡千鶴
Chiduru NISHIOKA

森 香織
Kaori MORI

山下みよ子
Miyoko YAMASITA

要 旨

1985年より国立医薬品食品衛生研究所と共同で、国民栄養調査に基づくマーケットバスケット方式により各種汚染物質の摂取量を調査してきた。この共同研究に関連して、香川県におけるクロルデン及び有機スズ化合物の摂取量について解析した。摂取量は分析開始当初と比較し、クロルデンは約1/5、有機スズ化合物についても1/5に減少していることが判明した。又クロルデンについては個別食品中の摂取量も調査した。

キーワード：一日摂取量 マーケットバスケット方式、クロルデン、トリブチルスズ、トリフェニルスズ

I はじめに

クロルデンは殺虫剤として使用されてきた有機塩素系農薬である。しかし農薬として失効した後も殺蟻剤として多量に使用され環境汚染が指摘されてきた。また、有機スズ化合物は船底塗料や漁網防汚剤として広く使用されこれら化合物による環境汚染が明らかとなり、魚介類への蓄積が問題とされてきた。

1977年より国立医薬品食品衛生研究所を中心とした10数箇所の地方衛生研究所により「日常食中の汚染物質摂取量調査研究」が継続して行われている。本県では1985年より同研究班に参加して環境汚染物、無機元素等の一日摂取量調査を実施し、その結果は逐次報告してきた。¹⁾²⁾³⁾今回、クロルデン、有機スズ化合物について、調査結果及び年次別推移について解析し、若干の知見を得たので報告する。

II 方 法

1 試料

厚生労働省の国民栄養調査四国地方の食品群別摂取量に基づき分析用の試料量を算出し、84種約150品目をマーケットバスケット方式により購入した。

例として表1に2000年の四国地方の平均一日摂取量を示した。これらの食品を14群に分別し生食の習慣のものはそのまま、調理して摂取するものは加熱調理し、群ごとに混合し分析試料とした。

平成15年度についてはこの内のクロルデンを検出している10群魚介類について、調理前と調理後のものを個別に分析試料とした。そのまま喫食する試料については調理後試料は分析を行わなかった。

2 分析方法

分析項目

- (1) クロルデン trans nonachlor, cis nonachlor, α -chlordane, γ -chlordane, oxychlordane, heptachlor
 - (2) 有機スズ化合物 ジブチルスズ化合物, トリブチルスズ化合物, トリフェニルスズ化合物
- 分析方法は図1 図2に示した。

3 装置

ガスクロマトグラフ (株)島津製作所: GC 14A, 17A
検出器: ECD, FPD

ガスクロマトグラフ条件

- (1) クロルデン
検出器: ECD

表1 採取食品名と1日摂取量の一例(2000年度)

群	食品群名	主な食品	一日摂取量(g)
I群	米、加工食品	米、餅、赤飯	165.6
II群	穀類、種実類、芋類	大麦、小麦粉、パン類、麺類、その他穀類、種実類、甘藷、馬鈴薯、その他芋類	175.3
III群	砂糖、菓子類	砂糖、ジャム、飴、せんべい、カステラ、ケーキ、ビスケット、その他菓子類	32.7
IV群	油脂類	バター、マーガリン、植物油、動物性油脂、マヨネーズ類	16.5
V群	豆類	味噌、豆腐、豆腐加工品、大豆、その他豆類	71.9
VI群	果実類	柑橘類、りんご、バナナ、イチゴ、その他果実、果汁	113.1
VII群	緑黄色野菜類	にんじん、ほうれん草、ピーマン、トマト、その他緑黄色野菜	85.4
VIII群	その他野菜、茸類、海藻類	大根、たまねぎ、キャベツ、きゅうり、白菜、その他野菜、菜類つけもの、たくあん、茸、海藻	180.6
IX群	調味嗜好、飲料類	醤油、ソース、塩、その他調味料、日本酒、ビール、洋酒、その他嗜好飲料類	190.6
X群	魚介類	さけ、ます、まぐろ類、たい、かれい、あじ、いわし、その他生魚、いか、たこ、かに、貝類、魚(塩蔵、干し)魚介(缶詰、練製品)、佃煮、魚肉ハム、ソーセージ	96.2
XI群	肉、卵類	肉(牛、豚、鶏)その他肉、ハム、ソーセージ、卵類	119.6
XII群	乳類	牛乳、チーズ、その他乳製品	116.2
XIII群	加工食品、その他食品	その他食品(カレールー、ハヤシルー)	4.7
XIV群	飲料水	水道水	600

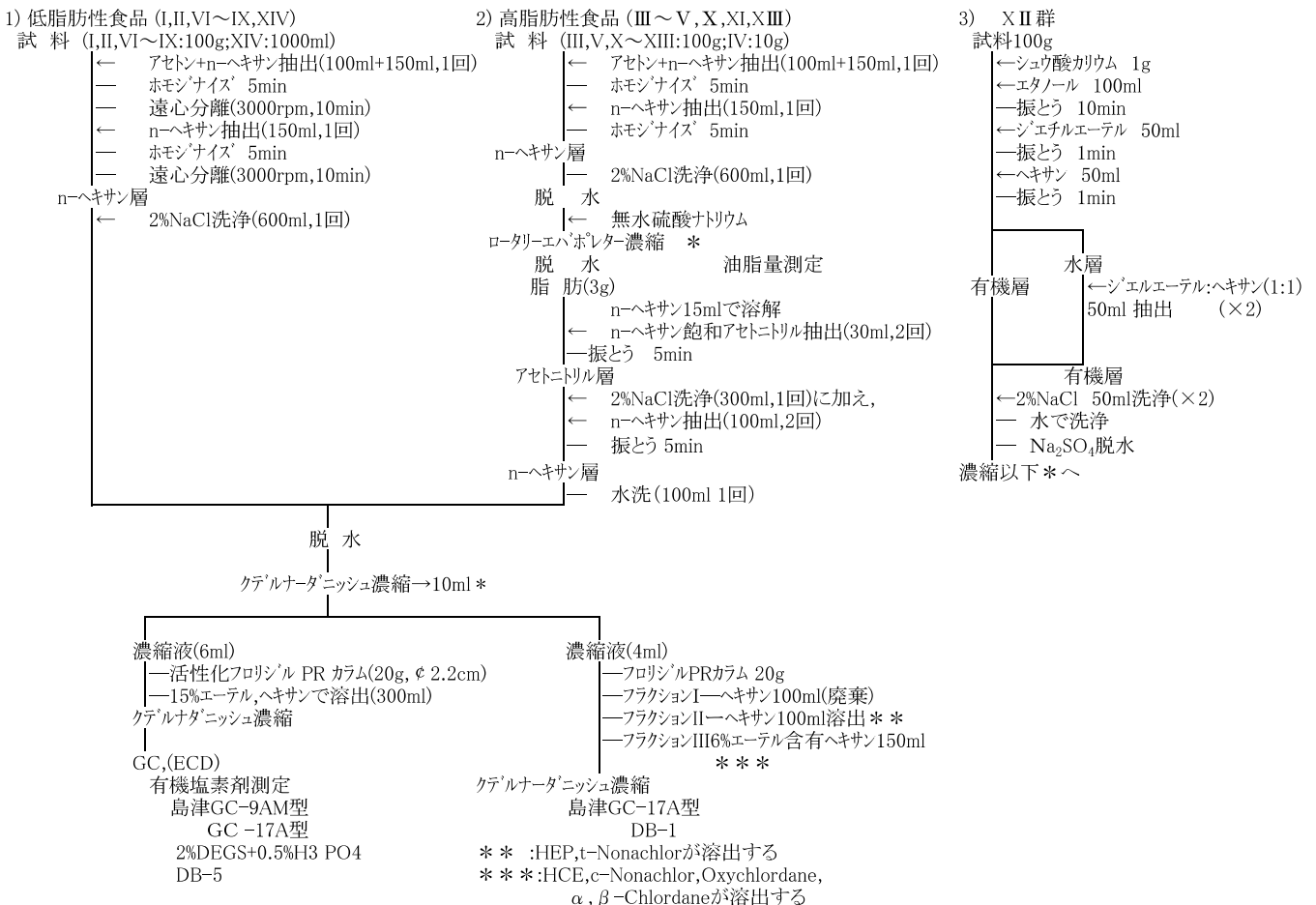


図1 クロルデンの分析方法

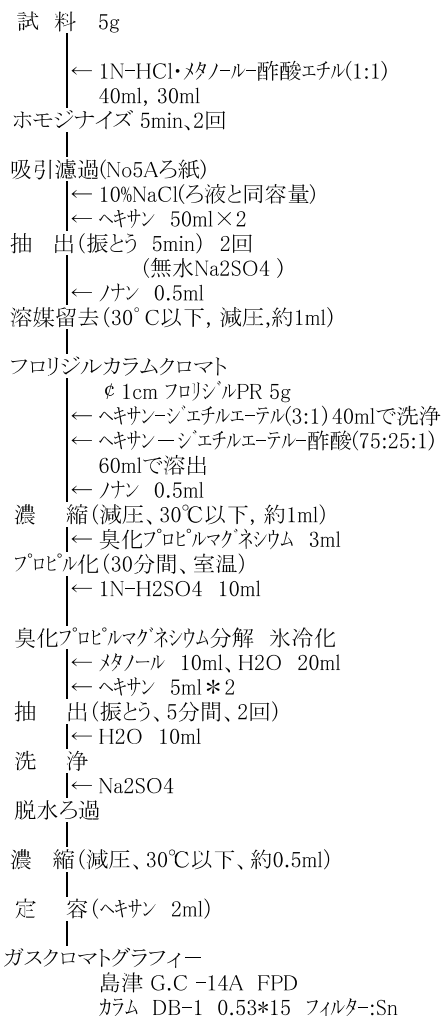


図2 TBT, DBT, TPTの分析法

カラム : DB 1 0.25mm × 30m 0.25μm

カラム温度 :

60(2) 10 / min 200 2 / min 250 10 / min 290(10)

検出器温度 : 310

キャリアガス : ヘリウム ,

(2) 有機スズ化合物

検出器 : FPD (Sn フィルター)

カラム : DB 1 0.53mm × 15m 1.5μm

カラム温度 : 130 (2) 20 / min 250 (6)

検出器温度 : 300

キャリアガス : ヘリウム

4 試薬

標準品 : trans nonachlor , cis nonachlor : ジーエルサイエンス(株)

α chlordane , γ chlordane , oxychlordane : NanogenCo.Ltd (USA) heptachlor 和光純薬工業(株)

塩化ジブチルスズ, 塩化トリブチルスズ, 塩化トリフェニルスズ : 東京化成工業(株)をヘキサンで 100μg/mlになるように溶解し, 適宜希釈して用いた。

フロリジル PR : 和光純薬工業(株)

プロピルマグネシウムプロマイド : 東京化成工業(株) その他試薬 : 和光純薬工業(株)残留農薬分析用

III 結果及び考察

1 クロルデンについて

国民栄養調査四国地方の食品群別摂取量に基づきマーケットバスケット方式により調製した試料中のクロルデン摂取量経年変化は表2, 図3に示したとおりである。また全国平均との比較を図4に示した。

クロルデンは環状ジエン系の有機塩素系農薬である。1950年から殺虫剤として使用され1968年に農薬登録が失効し, 農薬としての使用は禁止された。しかし法的規制のない建築用木材へのシロアリ駆除ヒラタキクイムシ防除などでクロルデンが多量に使用されるようになったため環境汚染が指摘された。1983年劇物指定, 1986年難分解性, 高い生物濃縮性の性状をもつため「化学物質の審査及び製造などの規制に関する法律(化審法)」に基づく「第1種特定化学物質」に指定されすべての用途で製造, 輸入, 販売, 使用が禁止された。

工業用クロルデンは数十成分からなる混合物であるが比較的含量が多く標準品が入手できた6成分を分析対象とした。

香川県ではクロルデンは14食品群の内10群魚介類から検出している。これは環境中に放出されたクロルデンが生物濃縮により魚介類に蓄積されたためと考えられる。香川県におけるクロルデンの摂取量は表2, 図3に示したように1986年から1988年の3年間は摂取量 1 μg/day/man 前後の高い摂取量であったが, その後は年により多少の変動はあるものの減少してきている。これは1986年に特定化学物質に指定され使用禁止になったため自然環境中へのクロルデンの放出が減少したため, その後生物への残留濃度が減少していったと考えられる。

1985年から2003年の間に測定したクロルデンの組成割合の平均は trans nonachlor が45%占めており,

表2 香川におけるクロルデン摂取量経年変化

	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
α chlordane	0.083	0.246	0.298	0.293	0.164	0.101	0.059	0.091	0.033	0.051	0.017	0.033	0.034	0.036	0.026	0.03	ND	0.02	0.023
γ chlordane	0.042	0.061	ND	0.093	0.082	0.043	ND	ND	ND	0.051	ND	ND	ND	ND	0.03	ND	ND	ND	ND
o chlordane	ND	0.092	0.089	0.053	0.041	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
c Nonachlor	0.042	0.200	0.075	0.173	0.061	0.086	0.044	0.061	ND	ND	0.034	0.049	0.025	ND	ND	ND	0.04	0.09	0.011
t Nonachlor	0.208	0.400	0.567	0.480	0.205	0.115	0.103	0.137	0.033	0.085	0.034	0.115	0.051	ND	ND	0.035	0.029	0.027	0.034
HEC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ND	ND	ND	ND
総クロルデン	0.375	0.999	1.029	1.092	0.553	0.345	0.206	0.289	0.066	0.187	0.085	0.197	0.11	0.036	0.056	0.065	0.069	0.137	0.068

ついでα chlordane 27% , cis nonachlor 17%の割合であった。「日常食中の汚染物摂取量調査」に加わっている大阪府では1988年から1992年のクロルデン摂取量⁵⁾の組成比はtrans nonachlor 40.5%であり、ついで、α chlordane 23.9% , cis nonachlor 14.3%の割合であり、本県と似た傾向であった。工業製品の成分組成と比べると⁶⁾trans nonachlorの割合が高く、γ chlordaneの割合が低い傾向にあった。

同じく「日常食中の汚染物摂取量調査」に加わっている千葉県⁷⁾⁸⁾では1991年から1993年の平均摂取量0.158μg/day/man 1994年から1996年の平均摂取量0.193μg/day/manであり本県とよく似た摂取量であった。(香川県では1991年から1993年の平均摂取量0.187μg/day1994年から1996年の平均摂取量0.156μg/day)

また、香川県と、沖縄県とを比較してみると、沖縄県では1976年ごろから急激に使用量が増え、1979年には国内使用量の6%強が使用され環境や魚介類から高濃度に検出されていたということであった。⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾このため沖縄県では総クロルデン摂取量が全国と比較してかなり高い傾向にあり、1990年までは1μgを超えていて、全国平均の2~3.5倍という高い値であったが、1991年からは全国との差もあまりなくなっていた。全年度を通して本県より高い摂取であり、大きく異なっていた。そして、本県では寄与群は10群魚介類であるが沖縄ではクロルデン使用状況が異なるためか1群米、米加工品や11群肉類の寄与率も高いことが違っており、地域特性が本県と大きく異なることがわかった。¹¹⁾

図4に示したように香川県におけるクロルデンの摂取量を「日本におけるトータルダイエット調査

1977~1999年度¹²⁾の全国平均と比較すると1996年度以外は全国平均より低い摂取量であった。

香川県におけるクロルデン摂取量の平均値0.314μgをADI(25μg/50kg/day/man)と比較するとその約1/80で十分安全な摂取量であった。

表3、に2003年度における10群魚介類中のクロルデン個別摂取量を調理前、調理後について示した。

表4には調理前後のクロルデン組成別の摂取量をあらわした。

表3 10群魚介類個別クロルデン摂取量(2003年)

No.	食品名	調理前の摂取量	調理後の摂取量
1	生紅鮭切身	0.0043	0.0014
2	もどりかつお(たたき)	0.0000	—
3	真ダイ(切身)	0.0023	0.0047
4	トロがれい	0.0033	0.0026
5	小アジ	0.0054	0.0047
6	生サンマ	0.0042	0.0033
7	サバ	0.0192	0.0084
8	ハマチ(切身)	0.0102	0.0114
9	タチウオ	0.0108	0.0117
10	舌ピラメ	0.0054	0.0086
11	たこ(刺身用)	0.0000	—
12	生スルメイカ	0.0000	0.0000
13	ブラックタイガー	0.0000	0.0000
14	ボイルベビー帆立貝	0.0000	—
15	塩さば	0.0091	0.0074
16	釜上げちりめん	0.0000	—
17	ししゃも	0.0155	0.0120
18	まぐろフレーク(缶詰)	0.0000	—
19	てんぷら	0.0000	—
20	かまぼこ	0.0000	—
21	ちくわ	0.0000	—
22	さかなのソーセージ	0.0000	—
	合計	0.090	0.076

15年度10群調製試料中のクロルデンは0.068 μ gであった。個別食品の調理前のクロルデン総摂取量は0.090 μ g, 調理後では0.076 μ gで調理後は減少していた。調理せずに喫食する食品からクロルデンは検出されなかった。調製試料と個別試料の摂取量の差はミキサー等で加水混合したための損失と考えられる。

調理前と調理後では摂取量が明らかに減少している。個別食品の摂取量ではさば, 塩さば, サケで調理前より減少していた。調理することにより脂肪分が減少し, 脂肪中のクロルデン含量が減少したのではないかと考えられる。また, 調理方法とした「焼く」以外の方法では摂取量の変化は少なかった。依然としてクロルデンは種々の魚介類に微量ではあるが蓄積されているようである。

2 有機スズ化合物について

有機スズ化合物は使用目的から考えると海産物より検出されると考えられ, 14の食品群の内, 8群(その他野菜, キノコ, 海藻), 10群(魚介類)の摂取量を調査した。

表5, 図5に1990年から2003年の香川県における10群魚介類有機スズ化合物摂取量経年変化を示した。8群(その他野菜, キノコ, 海藻)からは有機スズ化合物は検出されなかった。

塩化トリブチルスズ(TBTC)の摂取量は年度により差はみられるが減少傾向を示していて, 2003年度の摂取量は6.26 μ gと高かったが, 2002年度は1.45 μ gで1992年度(14.62 μ g)の約1/10となっていた。

塩化トリフェニルスズ(TPTC)は検出した年度としない年度はあるが2001年度は0.69 μ gで平均摂取量(3.01 μ g)の1/5であった。塩化ジブチルスズ(DBTC)は検出していない。豊田等による「日本人の食事経由のトリブチルスズ, ジブチルスズ, トリフェニル及びジフェニルスズ化合物の摂取量」では13(新潟, 埼玉, 千葉, 滋賀, 長崎)の5地研の1991年から1998年の平均摂取量が示されている。TBTCは平均2.17 μ g/day/man, TPTCは0.95 μ g/day/manで有り, 本県の同時期の摂取量平均, TBTC6.22 μ g/day/man, TPTC4.28 μ g/day/manと比較して, 本県より低い水準にある。本県では閉鎖性の高く, 船舶の往来の激しい瀬戸内海産の魚介類を多く摂取するためか, 他県よりは摂取量が高い傾向が見られた。

平成2年「化学物質の審査及び製造などの規制に関する法律(化審法)」により, 有機スズ化合物21物質が特定化学物質に指定され, 製造, 輸入, 使用が規制された。摂取量経年変化で減少傾向が見られたことは規制の成果が現れているものと考えられる。しかし規制後10年以上経過しても10群魚介類から有機スズ化合物は検出され今後とも濃度推移を見ていく必要があると考える。

厚生労働省はビス(トリブチルスズ)オキシド(TBTO)のADIを1.6 μ g/kg/day, トリフェニルスズ化合物(TPT化合物)のADIを0.5 μ g/kg/dayと設定している。これらの値から体重50kgの成人のADIを求めるとTBTO 80 μ g/man/day, TPT化合物 25 μ g/man/dayとなる。TBTCの一日摂取量をTBTOに換算すると0~18.24平均6.19 μ g/man/day,

表4 10群魚介類中のクロルデン摂取量組成割合

	HEC	HCE	oxychlordane	α C	γ C	t N	c N	total
調理前の摂取量(μ g)割合	0.0000	0.0000	0.0034	0.0258	0.0077	0.0370	0.0159	0.090
	0.0000	0.0000	3.7000	28.8000	8.5000	41.2000	17.7000	
調理後の摂取量(μ g)割合	0.0000	0.0000	0.0041	0.0228	0.0042	0.0296	0.0155	0.076
	0.0000	0.0000	5.4000	29.9000	5.5000	38.8000	20.3000	

表5 香川における有機スズ化合物摂取量経年変化

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
DBTC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TBTC	7.18	5.86	14.62	9.96	6.82	5.20	4.61	ND	2.76	2.11	1.15	1.51	1.45	6.26
TPTC	7.18	11.73	8.38	ND	ND	4.53	ND	9.56	ND	0.67	ND	0.69	ND	ND

TPT 化合物の摂取量は 0 ~ 9.56 μ g/man/day, 平均 2.49 μ g/man/day となり, いずれも ADI を下回っており, 安全な摂取量であった。

IV まとめ

国民栄養調査食品群別一日摂取量の四国地方に基づきマーケットバスケット方式で試料を調製し, 香川県におけるクロルデン, 有機スズ化合物の 1 日摂取量を調査した。またクロルデンについては個別食品の摂取量を調査した。

- 1 クロルデンの摂取量, 有機スズ化合物摂取量はともに年度により差はあるが, 分析開始当初と比較し, クロルデンは約 1/5, 有機スズ化合物も 1/5 に減少している。
- 2 クロルデン平均摂取量は ADI の約 1/10, トリブチルスズ化合物 (TBTO として) は ADI の約 1/10, トリフェニルスズ化合物 (TPT として) は ADI の約 1/10 の値であり, 安全性に問題はなかった。
- 3 調理前の個別食品のクロルデン摂取量総和は 0.090 μ g であり, 調理後のクロルデン摂取量総和は 0.076 μ g で, 調理により摂取量は減少していた。

文献

- 1) 毛利孝明・西岡千鶴・石川秀樹・黒田弘之: 香川県における日常食品中の金属の 1 日摂取量について, 香川衛研所報, 14, 71~78 (1985)
- 2) 西岡千鶴・吉田明美・藤田久雄・毛利孝明・黒田弘之: 香川県における日常食品中の汚染物の 1 日摂取量について, 香川衛研所報, 25, 56~64 (1997)
- 3) 西岡千鶴, 吉田明美, 藤田久雄, 毛利孝明, 塚本武, 黒田弘之: 香川県における日常食品中の無機元素の摂取量について, 香川環境研所報, 1, 91~100 (2002)
- 4) 毛利孝明・西岡千鶴・石川秀樹・黒田弘之: 有機塩素化合物等による食品汚染の研究, 香川衛研所報, 15, 82~86 (1986)
- 5) 松本比佐志, 村上保行, 桑原克義, 西宗高弘, 末木賢二: 大阪各種地区の各種有機汚染物質の摂取量調査 (第 7 報), 大阪府府立公衛研所報, 24, 25~30 (1993)
- 6) 宮崎泰之, 山岸達典, 松本昌雄, : 海水, 河川水及

び魚介類中の残留クロルデン類の成分パターン, 食衛誌, 27, 49~59 (1986)

- 7) 保坂久義, 長谷川康行, 鈴木尚, 佐伯政信: 千葉県における日常食品からの環境化学物質の一日摂取量 (第 V 報) 有機化学物質, 千葉衛研報告, 18, 17~20 (1994)
- 8) 長谷川康行, 保坂久義, 近藤幸男, 佐伯政信: 千葉県における日常食品からの環境化学物質の一日摂取量 (第 VII 報), 千葉衛研報告, 21, 13~20 (1997)
- 9) 大城善昇, 下地邦輝, 大山峰吉: クロルデンと環境汚染(2), 沖縄県公害衛生研究所報, 16, 58~63 (1982)
- 10) 上原隆, 大城善昇, 山城興博, 城間博正: 日常食品中の汚染物質の一日摂取量調査, 沖縄県公害衛生研究所報, 28, 43~51 (1994)
- 11) 照屋菜津子, 玉那覇康二, 古謝あゆ子, 上原隆: 沖縄県における日常食品からの環境汚染物質及び無機元素の一日摂取量調査 - 10年間の推移 (1991~2000), 沖縄県衛生環境研究所報, 36, 55~71 (2002)
- 12) 国立医薬品食品衛生研究所食品部: 日本におけるトータルダイエット調査 (2000)
- 13) 豊田正武, 酒井洋, 小林ゆかり, 小松雅美, 星野庸二, 堀江正一, 佐伯政信, 長谷川康行, 辻元宏, 小嶋美穂子, 豊村敬郎, 熊野眞佐代, 谷村顕雄: 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次フェニルスズ化合物の摂取量, 食衛誌, 41, 280~287 (2000)