健康人における尿中スズ濃度及び生活習慣との関連について

林 留美子*¹, 島 正 吾*¹, 早 川 清 子*²

*¹藤田保健衛生大学医学部公衆衛生学教室, *²愛知県衛生研究所

A Study on Urinary Tin in Healthy Adults: Relationship between the Concentration of Urinary Tin and Life Style

Rumiko Hayashi*¹, Shogo Shima*¹ and Kiyoko Hayakawa*²

*¹Department of Public Health, School of Medicine, Fujita Health University, Toyoake

*²Aichi Prefectural Institute of Public Health, Aichi

The concentrations of urinary tin in healthy adults in Aichi prefecture were determined by anodic stripping voltammetry over a period of three years (1986-1988), to obtain the normal tin level in urine and to elucidate the influence of environmental alterations on health conditions in the future.

In addition to the above-mentioned method, the relationship to life style, dietary habits, smoking habits and living environment were studied, and the following results were obtained.

- 1) The mean $\pm$ standard deviation of urinary tin levels for males was 3.7 ± 2.2 ($\mu\text{g/g}$ creatinine), and 5.9 ± 3.0 ($\mu\text{g/g}$ creatinine) for females. The data showed logarithmic normal distributions in both sexes, and the mean concentration for females was significantly higher than that for males ($P < 0.001$). The levels of urinary tin concentrations significantly increased according with age.
- 2) Significant correlations of urinary tin concentrations between two observations were noticed in repeated by observed subjects.
- 3) As to the dietary habits, fish intake increased the urinary tin concentration, but no definite association with canned-food intake was observed.
- 4) Smoking habits and living environment also showed a tendency to increase the urinary tin concentration, but the difference was not statistically significant.

Key words: Urinary tin, Normal tin level, Life style, Dietary habits, Smoking habits

尿中スズ, スズの常在値, 生活習慣, 食習慣, 喫煙習慣

はじめに

近時, 我が国におけるスズの年間消費量は約3万tとされ, 古くからブリキ, ハンダ等としてひろく日常生活の中でも繁用されている。

スズの生体影響については, 本来成長に不可欠な必須微量元素¹⁾として注目されており, またその毒性作用は, 缶詰食品中溶出スズによる食中毒の報告のように比較的軽微なものとされてきた。

しかし, こうした状況に対して最近ではバイオサイド(殺生物剤)として船底塗料等に用いられている有機スズ

による海洋汚染が問題となり, トリブチルスズやトリフェニルスズによる生体中枢神経系への強い毒性作用²⁾と相まってひろく生活環境汚染への拡がりが見込まれてきている。

一般生活環境下に存在するスズは主として経口又は経気道的にヒトの生体内に摂取され, その一部は吸収, 代謝の後尿中に排泄されることから, 尿中スズ排泄量はスズの摂取量や生体内蓄積量の変化を少なからず反映するものと考えられる。そこで著者らは地域に居住する健康成人の尿中スズ排泄量の常在値を把握し将来的な環境汚染による生体影響の指標とできればと考え尿中総スズ

濃度を測定し、併せてアンケート調査により食生活、喫煙習慣等の生活要因と尿中スズ排泄量との関連性を検討した。

調査方法

1. 調査期間及び調査対象

昭和61年度～63年度に愛知県下に3年以上在住する特別な病気を持たない20代～80才代の健康人男女について、各年度毎に125名(男60:20代11, 30代13, 40代13, 50代11, 60以上12, 女65:20代12, 30代14, 40代12, 50代14, 60以上13)、延375名について検討した。これらのうち3年間連続調査対象者は79名(男34:20代5, 30代7, 40代10, 50代4, 60以上8, 女45:20代6, 30代10, 40代11, 50代9, 60以上9)、3年間のうち2年間の調査対象者は42名(男23, 女19)であった。

2. 測定方法

ガラス瓶に採取した早朝スポット尿の30mlを共栓遠沈管に分取し、硝酸、過塩素酸、硫酸で湿式灰化後、硫酸酸性下、ヨウ化物ーベンゼン抽出によりスズを抽出分離し、アノーディック・ストリッピング・ボルタンメトリー(MCI. AS-01, 三菱化成)によってスズを定量³⁾した。

尿中クレアチニンはFolin-Wu法⁴⁾により測定した。

3. アンケート調査項目

Table 1のように、食事、缶詰食品の摂取状況、喫煙の有無等についてアンケート調査を行った。

4. 統計処理

結果の統計学的処理は、医療統計処理プログラムSTAXを用い、平均値の差の検定は分散分析(一元配置, 二元配置)後、対応のない場合のWilcoxon検定で行った。

調査結果

1. 年度別尿中スズ排泄量(Table 2)

昭和61～63年度の各尿中スズ排泄量($\mu\text{g/g}$ クレアチニン)の平均値は、61年 5.0 ± 3.6 , 62年 4.8 ± 3.0 , 63年 4.9 ± 3.6 であり、各年度間に有意差はなかった。

なお、データの精度管理については、生体試料中スズの適当な標準物質がないため実施しなかった。

2. 3年間連続調査による尿中スズ排泄量の推移

(Table 2)

3年間連続調査対象者79名の年度別尿中スズ排泄量の平均値は、61年 5.17 ± 3.81 , 62年 5.25 ± 3.09 , 63年 $5.32 \pm 3.28 \mu\text{g/g}$ クレアチニンであり、調査3年間にわずかつつの増加がみられた。

又、Table 3に各年度間の尿中スズ排泄量の相関係数を男女別に示した。この中には3年間のうち2年間のみ

Table 1 Items in the questionnaire.

[使用米・飲料水・居住環境]

使用米	(1) 自主流通米	(2) 自家保有米	(3) (1)+(2)	(4) その他 ()
飲料水	(1) 水道	(2) 井戸	(3) 水道+井戸	(4) その他 ()
居住環境	(1) 工業地域	(2) 商業地域	(3) 住宅地域	(4) 農山村地域 (5) その他

[食生活]

魚介類は、週に何日食べますか	日/週		
肉類は、週に何日食べますか	日/週		
野菜・果物は、週に何日食べますか	日/週		
缶ジュース(野菜・果物)摂取量	(1) 7本以上/週	(2) 3～6本/週	(3) 2本以下/週
上記以外の缶入飲料摂取量	(1) 7本以上/週	(2) 3～6本/週	(3) 2本以下/週
缶詰摂取量	(1) 7回以上/週	(2) 3～6回/週	(3) 2回以下/週

(注) 缶入飲料・缶詰は、アルミ缶を除く。

[喫煙]

(1) すわない	(2) 以前はすっていた() 年前まで)
(3) すっている	1日() 本() 年間)

Subjects\Year	1986.	1987.	1988.
Total	(125) 5.0 ± 3.6 0.6~25.0	(125) 4.8 ± 3.0 1.0~19.3	(125) 4.9 ± 3.6 1.0~25.5
Repeatedly observed	(79) 5.17 ± 3.81 0.6~25.0	(79) 5.25 ± 3.09 1.3~19.3	(79) 5.32 ± 3.28 1.0~19.1

Table 3 Correlation coefficients of urinary tin concentrations between two observations among repeated by observed subjects.

[Male]			[Female]		
Year	1986.	1987.	Year	1986.	1987.
1987.	(44) 0.447***		1987.	(53) 0.087	
1988.	(34) 0.317*	(47) 0.379***	1988.	(46) 0.467****	(55) 0.301**

アンケート調査表の各調査項目について男女別に尿中

[illegible]

(N) Mean±S.D. Min.~Max. * P<0.05 ** P<0.01 *** P<0.001

Fig. 1 Distribution of urinary tin concentration. ($\mu\text{g/g creatinine}$)

スズ排泄量の検討を行った。なお〔 〕内には年齢の平均値を示した。

① 米の摂取

男女ともに食する米が自主流通米か自家保有米かによる尿中スズ排泄量の差はみられなかった。

② 水の摂取

男女ともに飲用水が水道水か井戸水かによる尿中スズ排泄量の差はみられなかった。

③ 魚の摂取

男女ともに魚を食する回数が多いほど、尿中スズ排泄量が高く、男では5～7日/週群が1～2日/週群より有意に高値であった($P < 0.01$)。ここで年齢の平均値が魚を食する回数が多いほど高くなるため、3つの各群毎に年代別の平均値を求め、さらにそれら平均値の平均値を各群の代表値として差の検定を行ったところ、同様に男では5～7日/週群が1～2日/週群より有意に高値であった($P < 0.05$)。

④ 肉の摂取

女では肉を食する回数が少ないほど尿中スズ排泄量が高く、1～2日/週群が3～4日/週群、5～7日/週群より有意に高値であった($P < 0.05, 0.01$)。

⑤ 野菜の摂取

男女ともに野菜の摂食量によって尿中スズ排泄量は一定の傾向を認めなかったが、女では1～2日/週群が3～5日/週群より有意に高値であった($P < 0.05$)。ここで年齢の平均値に年代差がみられたため3つの各群毎に年代別の平均値を求め、さらにそれら平均値の平均値を各群の代表値として差の検定を行ったところ各群間に有意差はみられなかった。

⑥ 缶詰食品の摂取

アンケート調査では、缶ジュース(野菜・果物)摂取量、その他の缶入飲料摂取量及び缶詰摂取量の3項目で調査を行った。その回答は、3項目とも(3)の2本または2回以下/週がほとんどであった。そこで3項目をまとめて、3項目とも(3)の者は、ほとんど食べないとし、3項目中1項目でも(2)の3～6本または3～6回/週の者は、中間、その他の者は、多く食べると分類して統計処理を行った。その結果、男女ともに缶詰食品の飲食量と尿中スズ排泄量の間に一定の傾向や有意差は認められなかった。

5. 喫煙及び環境と尿中スズ排泄量(Table 6)

① 喫煙

女では現在喫煙する者が、喫煙しない者に比して高値であったが有意差は認められなかった。

② 環境

男女ともに居住環境と尿中スズ排泄量の間に有意差は認められなかったが、工業、商業、住宅地、農山村地域の順に低値となった。

考 察

1. 尿中スズ排泄量について

本調査で得られた健常人の尿中スズ排泄量、男 $3.7 \pm 2.2(0.8 \sim 13.4)$ 、女 $5.9 \pm 3.0(1.9 \sim 16.0) \mu\text{g/g}$ クレアチニンは、横井ら⁵⁾がヒトについて連続水素化物原子吸光法によって測定した数値のN.D. $\sim 12 \mu\text{g/l}$ とはほぼ同程度であり、また、アメリカ人24名についてのPerryら⁶⁾の値 $16.6 \pm 1.85 \mu\text{g/日}$ に比べてやや低値であった。従来から、スズの生体内含有量は地域特異性と缶詰食品の使用頻度とに関連する⁷⁾とされており、このことからアメリ

Table 5 Urinary concentrations of tin and dietary habits. ($\mu\text{g/g}$ creatinine)

	(1) Commercial rice	(1) + (2)	(2) Homemade rice
Rice	Male (51) 3.8 ± 2.5 [43.9]	(5) 3.6 ± 1.5 [54.6]	(32) 3.5 ± 2.0 [46.3]
	Female (63) 6.1 ± 3.3 [45.1]	(4) 5.9 ± 1.9 [43.8]	(19) 5.0 ± 1.6 [43.3]
	(1) City water	(1) + (2)	(2) Well water
Water	Male (83) 3.7 ± 2.3 [45.0]	(4) 3.2 ± 1.0 [48.5]	(2) 3.7 ± 2.3 [42.0]
	Female (78) 5.9 ± 3.0 [44.9]	(3) 6.0 ± 2.5 [42.0]	(5) 4.6 ± 1.3 [42.6]
	5-7 days/week	3-4 days/week	1-2 days/week
Fish	Male (21) 4.7 ± 2.9 [53.6]	(48) 3.5 ± 2.0 [44.5]	(20) 2.9 ± 1.8 [37.7]
	* *		
	Female (24) 6.3 ± 3.2 [48.9]	(43) 5.8 ± 3.1 [40.6]	(19) 5.3 ± 1.9 [48.4]
	5-7 days/week	3-4 days/week	1-2 days/week
Meat	Male (9) 3.5 ± 2.1 [39.1]	(46) 3.4 ± 1.9 [44.4]	(34) 4.1 ± 2.6 [47.7]
	Female (23) 4.7 ± 2.1 [42.6]	(41) 5.6 ± 2.5 [43.9]	(22) 7.6 ± 3.6 [48.2]
	* *		
	6-7 days/week	3-5 days/week	1-2 days/week
Vegetables	Male (49) 3.7 ± 2.1 [47.1]	(33) 3.8 ± 2.4 [43.5]	(7) 3.4 ± 2.5 [38.3]
	Female (48) 6.0 ± 3.2 [45.8]	(36) 5.4 ± 2.0 [43.5]	(2) 11.7 ± 3.3 [37.5]
	* *		
	Large intake	Average intake	Small intake
Conned food	Male (7) 3.2 ± 0.9 [44.6]	(15) 2.9 ± 2.1 [36.2]	(67) 3.9 ± 2.3 [47.1]
	Female (2) 6.1 ± 2.2 [36.0]	(7) 6.8 ± 3.4 [35.0]	(77) 5.8 ± 2.9 [45.7]
	(N) Mean $\pm$ S.D.	[Mean of age]	* P<0.05 ** P<0.01

Table 6 Urinary concentrations of tin by smoking habits and living environment. ($\mu\text{g/g}$ creatinine)

Smoking habits	Smoking		Non-smoking		
	Male	(46) 3.7±2.2 [45.1]	(43)	3.7±2.3 [45.0]	
	Female	(11) 7.2±3.6 [50.4]	(75)	5.7±2.8 [43.8]	
Living environ.	Industrial	Commercial	Residential	Rural	
	Male	(4) 6.5±5.0 [44.5]	(6) 4.4±1.8 [48.0]	(55) 3.6±2.2 [44.3]	(24) 3.3±1.5 [46.3]
	Female		(14) 6.9±3.8 [48.6]	(51) 5.9±2.9 [44.8]	(20) 5.2±2.3 [42.3]

(N) Mean $\pm$ S.D. [Mean of age]

カ人との差異は、一つには食習慣の影響を示唆するとも考えられる。

次に、3年間連続調査対象者79名と2年間の対象者42名の各年度間の尿中スズ排泄量の相関係数は、61年-62年の女で0.087と低かったのを除けば0.301-0.467と有意の相関性が認められた(P<0.1-0.001)ことから、食生活を含めて同様の生活習慣で生活する者はスズに関しても同様の収支傾向を示すことが窺われた。

スズの生体内摂取における主要経路は経口であり、無

機スズでは食物と共に摂取されたスズの大部分は吸収されず糞中に排泄され、一方吸収されたスズの50%は48時間以内に尿中に排泄⁸⁾される。また、有機スズでは経口摂取されたスズの25-30%が吸収され、トリブチルスズ、トリフェニルスズ等のトリ体はすみやかに脱アルキル化されて尿中に排泄⁹⁾される。

スズは、新鮮な肉類、穀類および野菜等の食品中にはほとんど含まれず、有機スズ汚染が心配される魚介類では1 ppm未満が検出され、微量ではあるが前記の食品よ

り比較的多く含まれることが知られている。一方スズメッキ缶詰食品(果実、野菜缶詰)中には保存期間などにもよるが25~400 ppm¹⁰⁾と非常に多く含有されるという報告がある。これらのことから、経口的に摂取した食品、なかでも缶詰食品や魚介類の種類、量により、尿中へのスズ排泄の多寡が影響されることが考えられよう。

男女別尿中スズ排泄量の平均値は、男 3.7 ± 2.2 、女 $5.9 \pm 3.0 \mu\text{g/g}$ クレアチニンであり、女が男より有意に高値であった($P < 0.001$)。しかしこの性差は、補正に用いた尿中クレアチニンが、ヒトの筋肉量に比例して排泄される物質であるため男により多く排泄されることによるのではないかと考えられた。試料尿、特にスポット尿では尿濃度にかかなりのばらつきがあるため、尿中クレアチニンによる補正が行われるが、その評価に際してはこうした問題点についての配慮が必要であろう。

年齢別尿中スズ排泄量の平均値は、男女ともに年齢が高くなるほど高値となったが、ここでも尿中クレアチニンが加齢とともに減少することを考慮する必要がある。しかし、3年間継続対象者79名の3年間の尿中スズ排泄量平均値のわずかつつの増加や、スズは胎盤関門を通過せず出生後間もなくその存在が肝、腎、肺に認められ、肺においては加齢による増加がみられたが、肝、腎、大動脈、腸ではその傾向がなかったとの報告⁷⁾もあり、スズの生体内蓄積性については今後の研究成果を待たねばならない。

2. 食生活、喫煙および環境と尿中スズ排泄量について

米の摂取傾向では、食する米が自主流通米か自家保有米かによる尿中スズ排泄量の差はみられなかった。これまでの、米中スズ含有量の測定でも自主流通米、自家保有米いずれも $0.02 \sim 0.04 \mu\text{g/g}$ とほぼ同程度であり、成人の一日スズ摂取量を $0.2 \sim 4 \text{mg}^{7,11)}$ 、米の摂取量を $200 \sim 300 \text{g/日}$ とすれば、米からの摂取はその $0.1 \sim 6\%$ 程度に相当しよう。

水の摂取傾向では、飲用水が水道水か井戸水かによる尿中スズ排泄量の差はみられなかった。これは環境水中のスズ濃度が1 ppb以下と低いためと考えられる。

魚の摂取傾向では、魚を食する回数が多いほど尿中スズ排泄量が高値となり、男では5~7日/週群が1~2日/週群に比べ年代差を考慮しても有意に高値であった($P < 0.05$)。最近、有機スズによる海洋汚染が問題視され、魚介類中有機スズの測定が国内外で行われており、およそ $0.05 \sim 0.8 \mu\text{g/wet. gTBTO}$ 換算、最高11 ppmという数値の報告¹²⁾もある。このように魚肉中のスズ含有量が、穀類や野菜などに比して高いことと、この種の

スズが生体に吸収され易い有機化合物として存在することにより尿中スズ排泄量に影響を与えることが考えられる。

肉の摂取傾向では、肉を食する回数が少ないほど尿中スズ排泄量が高値となった。3群の年齢平均にはあまり差がみられないので、肉をあまり食べない1~2日/週群での魚の摂取傾向をみると女22名中魚5~7日/週17名、1~2日/週0名と魚を多く食べる者の割合が多かった。逆に肉を多く食べる5~7日/週群では女23名中魚5~7日/週4名、1~2日/週13名と魚をあまり食べない者の割合が多かった。このことから肉の摂取傾向でみられた尿中スズ排泄量の差は魚の摂取傾向によるものではないかと考えられた。

野菜の摂取傾向では、女で1~2日/週群が3~5日/週群に比べ尿中スズ排泄量が有意に高値であった($P < 0.05$)が年代差を考慮すると有意差はみられなかったことから、野菜の摂取量による尿中スズ排泄量の差はないものと考えられる。

缶詰食品の摂取傾向では、缶詰食品の飲用量と尿中スズ排泄量の間には一定の傾向はみられなかった。これは、最近の缶ジュースの多くがアルミ缶であることや、缶詰食品ではスズの溶出を防止するためコーティング処理されているものが多いといったことによるのではないかと考えられた。

喫煙では、女で現在喫煙する者は、喫煙しない者に比してやや高値であった。煙草中のスズが燃焼時にどの程度吸入煙に含まれ、また生体に取り込まれるかは不明であり、その影響は今後の検討にまかせねばならない。

環境では、居住環境と尿中スズ排泄量の間有意差はなかったが、農村、住宅地、商業、工業地域の順に高値となった。大気中スズ濃度は粉塵等の多い都市部で高いが、我が国の主要都市部での値は、 $0.1 \mu\text{g/m}^3$ 以下¹³⁾で健康への影響は全くないと考えられている。

結 論

愛知県下に居住する健康人の尿中スズ排泄量の平均値($\mu\text{g/g}$ クレアチニン)は、男 3.7 ± 2.2 、女 5.9 ± 3.0 であり、女が男より有意に高値であった($P < 0.001$)。これは尿中クレアチニンによる補正のためではないかと考えられた。又、年齢別尿中スズ排泄量は、年齢が高くなるほど高値となる傾向がみられ、スズの生体内蓄積性の可能性も考えられた。

食生活習慣と尿中スズ排泄量との関連については、魚の摂食回数が多いほど尿中スズ排泄量が多く、魚肉中に

含まれる有機スズが生体内に吸収され易いことも関連して、尿中スズ排泄量への影響があるのではと考えられた。一方、缶詰食品の摂食回数と尿中スズ排泄量との間には一定の傾向がみられず、これはアルミ缶やコーティング缶が多いためと考えられた。

喫煙と尿中スズ排泄量との関連については、女では現在喫煙する者が、喫煙しない者に比してやや高値で、タバコ煙に含まれるスズの影響も考えられた。

以上の結果から得られた愛知県下に居住する健康人の尿中スズ排泄量は、一般的な常在値レベルを示す数値と考えられた。しかし一方では、海洋汚染に伴う魚介類からの有機スズ汚染の拡がりが危惧される状況もあり、今後さらにスズの環境汚染とその生体影響について生活環境的視点からより慎重な検討が必要と考えられる。

謝 辞

稿を終えるにあたり、本調査は愛知県衛生部環境衛生課の皆様方の多大な協力のもとに実施されたことを付記し、関係された皆様方に深謝致します。

文 献

- 1) Schwarz, K., Milne, D.B. and Vinyard, E.: Growth effects of tin compounds in rats maintained in a trace element-controlled environment, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **40**, 22-29 (1970).
- 2) 和田 攻, 真鍋重夫, 岩井秀明, 荒川泰昭: 有機スズ化合物の分析法, 毒性, 代謝および健康影響に関する最近の知見, *産業医学*, **24**, 24-54 (1982).
- 3) 林留美子, 河村典久, 早川清子, 伊藤正夫: 生体試料中微量スズのヨウ化物—ベンゼン抽出, アノーディック・ストリッピング・ボルタンメトリーによる定量, *分析化学*, **32**, 683-687 (1983).
- 4) 金井正光編: 臨床検査法提要, 改訂第29版, 金原出版, 東京(1983).
- 5) 木村美恵子, 横井克彦, 平方秀男, 染谷至紀, 糸川嘉則: 連続水素化物原子吸光法によるスズの高感度定量法の検討, *日衛誌*, **41**, 351 (1986).
- 6) Perry, H.M. and Perry, E.F.: Normal concentrations of some trace metals in human urine, *J. Clin. Invest.*, **38**, 1452-1463 (1959).
- 7) Shroeder, H.A., Balassa, J.J. and Tipton, I.H.: Abnormal trace metals in man: Tin, *J. Chron. Dis.*, **17**, 483-502 (1964).
- 8) Hiles, R.A.: Absorption, distribution and excretion of inorganic tin in rats, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **27**, 366-379 (1979).
- 9) Kimmel, E.C., Fish, R.H. and Casida, J.E.: Bioorganotin chemistry. Metabolism of organotins in microsomal monooxygenase system and in mammals, *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 1-9 (1977).
- 10) WHO Environmental Health Criteria 15: Tin and Organotin Compounds; A Preliminary Review, 45-53 (1980).
- 11) Hamilton, E.I., Minski, M.J. and Cleary, J.J.: The concentration and distribution of some stable elements in healthy human tissues from the United Kingdom. An environmental study, *Sci. Total Environ.*, **1**, 341-374 (1972).
- 12) 森田昌敏: 5. 海洋汚染—有機スズによる海洋汚染一, *公衆衛生*, **54**, 556-559 (1990).
- 13) 福田一男, 吉川 博: 錫化合物, 環境保健レポート, **43**, 105-123 (1977).

(受付 1990年12月3日 受理 1991年6月5日)