調査・資料

市販魚介類中S-421濃度

(平成29年7月6日受理)

渡 邊 美 咲¹ 野口実華子^{1,3} 橋本多美子² 吉 田 精 作^{2,*}

Determination of S-421 in Commercial Fish and Shellfish

Misaki WATANABE¹, Mikako NOGUCHI^{1,3}, Tamiko HASHIMOTO² and Seisaku YOSHIDA^{2,*}¹ Food Science and Nutrition Major, Graduate School of Human Environmental Sciences, Mukogawa Women's University: 6-46 Ikebiraki-cho, Nishinomiya, Hyogo 663-8558, Japan;² Department of Food Science and Nutrition, Faculty of Human Environmental Sciences, Mukogawa Women's University: 6-46 Ikebiraki-cho, Nishinomiya, Hyogo 663-8558, Japan;

*Corresponding author

S-421 is a synergist of pyrethroid and organophosphorus pesticides, which are used as termiticides or household insecticides. S-421 is stable and ubiquitous in the environment. Here we describe the concentrations of S-421 in domestic and imported commercial fish collected from 2009 to 2016. Samples were extracted with acetone/hexane and S-421 was purified on a silica gel column. Quantitative analysis was performed by GC-ECD. S-421 was detected in 78 of 116 samples of domestic fish and shellfish at levels of <0.2 to 2.6 ng/g (mean: 0.4 ng/g), and in 69 of 102 imported samples at a level of <0.2 to 1.5 ng/g (mean: 0.4 ng/g). The concentrations of S-421 in fish were lower than those of *p,p'*-DDE and similar to those of β -HCH.

(Received July 6, 2017)

Key words: オクタクロロジプロピルエーテル octachlorodipropyl ether (S-421); 魚介類 fish and shellfish; 汚染 contamination; 有機塩素系殺虫剤 organochlorine insecticide

付録資料: 付録資料 (付録表S1, S2および付録図S1) はJ-Stageの日本食品衛生学雑誌 (<http://dx.doi.org/10.3358/shokueishi.59.51>) で閲覧できる。

緒 言

S-421 (2,3,3,3,2',3',3',3'-オクタクロロジプロピルエーテル, CAS#:127-90-2, IUPAC: bis (2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether) はピレスロイド剤や有機リン剤の共力剤 (効力増強剤) として使用されるとともに, それ自体にも殺虫効力があるため, 1990年代にはシロアリ防除剤, 殺虫剤スプレーや電気掃除機の集塵用防虫紙バック等の家庭用品に広く使用された。現在, 日本での生産はなくなり, 使用量も減少しているが, いまだシロアリ防除剤として協会に登録^{*1}されている製剤もある。S-421は物理化学的に安定であるため, 使用された後に家屋内に残留し, また, DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl) ethane) や

HCH (1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane) と同様に魚介類汚染¹⁾ が報告されている。母乳²⁾ からS-421が検出されており, その汚染源は, 室内における汚染空気³⁾ とハウスダスト⁴⁾ の吸入, そして, 食品では魚介類となる。S-421には変異原性⁵⁾ があるが, 近年, シックハウス症候群発症における粘膜症状への関与⁶⁾, そして, エピジェネティック (塩基配列の変化を伴わない後天的な遺伝子発現制御)⁷⁾ な遺伝子発現毒性⁸⁾ が報告された。魚介類中S-421濃度を調べることは, S-421のヒトへの暴露量を調べるうえで重要となる。われわれは前報⁹⁾ において1996~1998年に採取した魚介類中のS-421濃度を報告した。今回は2009~2016年に購入した国産および輸入魚介類についての調査結果を報告する。

実験方法

1. 試 料

2009~2016年に西宮市と大阪市近郊の小売店で購入した国産魚介類116検体および輸入魚介類102検体を分析した。試料は可食部約100 gをミキサーを用いてよく均質化

* 連絡先 siyosida@mukogawa-u.ac.jp

¹ 武庫川女子大学大学院生活環境学研究科食物栄養学専攻: 〒663-8558 兵庫県西宮市池開町6-46² 武庫川女子大学生活環境学部食物栄養学科: 〒663-8558 兵庫県西宮市池開町6-46³ 現: 神戸検疫所: 〒652-0866 神戸市兵庫区遠矢浜町1-1^{*1} 日本しろあり対策協会 <http://www.hakutaikyo.or.jp>

Table 1. List of exporting countries (or sampling area) of imported fish and shellfish

Country (Area)	Number of samples
Argentina	1
Atlantic Ocean	2
Australia	1
Canada	5
Chile	5
China	11
Denmark	2
Germany	1
Greenland	3
Iceland	6
India	3
Indian Ocean	1
Indonesia	6
Korea	1
Malaysia	1
Mauritania	3
Morocco	2
Myanmar	2
Norway	11
Oman	2
Pacific Ocean	1
Pakistan	1
Portugal	3
Russia	4
Senegal	1
Spain	4
Thailand	6
Turkey	1
USA	7
Vietnam	5

した後密封し、分析まで凍結保存（-30℃）した。国産魚介類は産地（あるいは水揚げ地）を付録資料Table S1に示した。輸入魚介類の輸出国（または産地）をTable 1に示した。

2. 試薬

S-421標準品はRiedel-de Hean社製（Hanover, Germany）、*p,p'*-DDT（1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)-ethane）、*p,p'*-DDE（1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)-ethene）と β -HCH（1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane）は和光純薬工業（株）製を用いた。クリーンアップ用のシリカゲルはMerck社製シリカゲル40（Art.10180, 70~230 mesh）を用いた。有機溶媒は和光純薬工業（株）製残留農薬分析用を用いた。濃硫酸は和光純薬工業（株）製精密分析用を用いた。

3. 装置と測定条件

GC-ECDは（株）島津製作所製GC-2014を使用した。キャピラリーカラムはDB5（長さ30 m, 内径0.32 mm, 膜厚0.25 μ m, J&W Scientific）、または同等品を使用した。

測定条件は以下のとおりである。温度は注入部200℃、検出器310℃、キャリアーガスはヘリウム（45 cm/sec）、メイクアップガスは窒素（30 mL/min）で分析した。カラム温度は80℃（1 min）→（20℃/min）→180℃→（5℃/min）

→280℃とした。注入量はスプリットレス法で2 μ Lとした。

4. 試料溶液の調製

試料溶液調製の詳細は前報^{1,9)}に示した。均質化した魚介類試料5 gに無水硫酸ナトリウム15 g、アセトン10 mLとヘキサン20 mLを加え、2回ホモジナイズ抽出した。溶媒を留去後、ヘキサン・アセトニトリル分配で脱脂し、シリカゲルカラム（1 g）に負荷し、ジエチルエーテル+ヘキサン（4+96, v/v）で溶出後濃縮し、GC-ECDでS-421, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDTおよび β -HCHを定量した。脂肪含有量の高い試料は硫酸処理を行った。すなわち、脱脂後の試料溶液5 mLに濃硫酸1 mLを加えて振とう後遠心分離し、硫酸層を除去後水洗し、無水硫酸ナトリウムにより脱水後シリカゲルカラムに負荷した。定量下限値（S/N $\geq$ 10）はS-421で0.2 ng/g、 β -HCH, *p,p'*-DDEおよび*p,p'*-DDTでは0.4 ng/gとした。

前報では*p,p'*-DDD, α -HCH, γ -HCHも報告したが、今回は残留性の高い*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDTおよび β -HCHについて報告する。

なお、ガラス器具はアセトン、ヘキサンの洗浄後使用した。

結果および考察

国産、輸入魚介類におけるS-421, β -HCHとDDTsの検出頻度、検出濃度範囲、中央値、平均値をTable 2に示した。平均値はND=0として算出したものと、NDを検出限界値の半分として算出したものの両方を示した。なお、参考として前報⁹⁾の結果をTable 2中に示した。国産魚介類各試料中のS-421, β -HCHと*p,p'*-DDEおよび*p,p'*-DDT濃度をTable S1に、各輸入魚介類についてはTable S2に、試料中S-421のクロマトグラムをFig. S1に付録資料として示した。

国産魚介類中のS-421濃度は、平均0.4 ng/g（ND=0として算出）で1.0 ng/g以上のものは13検体であった。今回調査におけるS-421の検出レベルは検出頻度、検出濃度とも前回の調査と同程度であり、汚染濃度の減少は見られなかった。S-421濃度は β -HCHとほぼ同レベルであったが、最高値と平均値において*p,p'*-DDEより1桁低いレベルであった（付録資料Table S1）。国産魚介類中の*p,p'*-DDEと*p,p'*-DDT濃度は前回調査から減少しており、日本近海の汚染状況が改善されていると考えられた。今回調査した国産魚介類中の β -HCHと*p,p'*-DDEおよび*p,p'*-DDT濃度は、環境省の調査結果^{*2}と同レベルであった。

輸入魚介類中S-421は、グリーンランド、アイスランド等北極海、北欧、北米、南米、アフリカ、インド洋、東南アジア等世界各地の魚介類から検出され、検出率は前報⁹⁾同様に60%を超えた。ノルウェー産における検出頻度は

*2 環境省 平成27年度化学物質環境実態調査結果 <http://www.env.go.jp/press/103364.html>

Table 2. Levels of S-421, β -HCH, p,p' -DDE and p,p' -DDT in fish and shellfish

Domestic samples (<i>n</i> = 116)			(ng/g, whole basis, edible)			
Year	<i>n</i>		S-421	β-HCH	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDT
2009–2016	116	Incidence	78/116	15/116	84/116	52/116
		Range	ND~2.6	ND~2.1	ND~16.7	ND~17.3
		Median	0.4	ND	0.8	ND
		Average	0.4 (0.5)	ND (ND)	2.1 (2.1)	0.9 (1.0)
1996–1998 (Yoshida et al. ⁸⁾)	44	Incidence	36/44	13/44	40/44	33/44
		Range	ND~2.3	ND~1.7	ND~62.7	ND~40.7
		Median	0.5	ND	3.1	1.7
		Average	0.63 (0.65)	0.22 (0.36)	7.01 (7.03)	4.84 (4.89)
Imported samples (<i>n</i> = 102)			(ng/g, whole basis, edible)			
Year	<i>n</i>		S-421	β-HCH	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDT
2009–2016	102	Incidence	69/102	7/102	64/102	25/102
		Range	ND~1.5	ND~0.9	ND~11.5	ND~5.3
		Median	0.3	ND	0.8	ND
		Average	0.4 (0.4)	ND (ND)	1.7 (1.8)	0.5 (0.6)
1996–1998 (Yoshida et al. ⁸⁾)	43	Incidence	27/43	11/43	21/43	15/43
		Range	ND~1.0	ND~1.1	ND~21.0	ND~11.2
		Median	0.2	ND	ND	ND
		Average	0.22 (0.26)	0.18 (0.33)	2.29 (2.39)	1.56 (1.69)

ND: Not detected (<0.2 ng/g for S-421; <0.4 ng/g for β -HCH, p,p' -DDE and p,p' -DDT)

Average was calculated on the assumption of ND = 0 (or ND = half the detection limit)

9/11と高く、前報⁹⁾でも述べたように人的活動の少ない高緯度のグリーンランドやアイスランド産のカラスガレイやアカウオという底魚や深海魚からS-421が検出されていることは(付録資料Table S2)、地球規模のS-421汚染が定着しているものと考えられた。S-421の海洋への排出源が存在するかどうかの調査がさらに必要である。

汚染レベルを国産試料と輸入試料で比較すると、前回調査⁹⁾では β -HCHではほぼ同レベルであったが、S-421と p,p' -DDEおよび p,p' -DDTでは検出頻度、中央値とも国産試料のほうが高く、濃度平均値は国産で輸入の約3倍であった。今回の調査結果では p,p' -DDEおよび p,p' -DDTにおいて国産試料と輸入試料に大きな濃度差はなくなっていた。

前回、S-421汚染が国産試料で高いことが示されたが、今回の調査においても濃度の変化は見られず、日本におけるS-421使用量が減少していることを考え合わせると、中国におけるS-421の使用が疑われ⁹⁾、今後のより詳細な調査が必要と考えられる。今回の分析値には示さなかったが、中国産アンコウの肝を1例分析したところ、S-421は不検出であったが、 β -HCHは3.2 ng/g、 p,p' -DDEおよび p,p' -DDTはそれぞれ50.5および9.7 ng/gと輸入魚介類中濃度の数十倍高い濃度であった。

S-421は脂溶性で蓄積性があり、HCHやDDTと同様の物理化学的性質を有するため、前回および今回の調査からも魚介類にも蓄積していることが明らかとなった。日本人の場合、脂溶性で蓄積性の化学物質による暴露量は魚介類摂取からの寄与が高い¹⁰⁾。S-421も同様に魚介類からの暴

露が危惧される。S-421の暴露量への寄与は1980年代は家屋内汚染により^{11),12)}、近年では魚介類からの暴露も無視できないと考える。

S-421の毒性としては変異原性⁵⁾がすでに示されているが、近年、ヒトに対する新しい毒性として、母体臍帯血中濃度がppbレベルの低濃度におけるS-421のエピジェネティックな遺伝子発現毒性⁸⁾が報告された。神経毒性や遺伝毒性は汚染濃度が低くても悪影響を示すと考えられ、現状においても胎児への遺伝影響が言及⁸⁾された。殺虫剤等の健康影響は、それらが開発された時点の毒性情報により示されるが、細胞毒性、神経毒性、遺伝毒性などは研究の進展により新しい知見が報告されている。S-421についても生体影響への新しい知見が得られることも考えられる。S-421の室内汚染については、1980年代のような暴露量は減少していることを示した^{*3)}が、魚介類汚染については継続監視が必要と考える。

謝 辞

本調査の実施にあたり、試料の分析にご助力いただきました平野菜穂さん、堀中優子さん、蔭川奈々さん、片山千明さん、田中葉々子さん、北野涼子さん、塚本 空さん、安田満希さん、岩松実沙季さん、大宅花奈さん、西島佳香さんに深謝いたします。

*3 渡邊美咲ら ハウスダストおよび精白米を指標とした殺虫剤成分の室内汚染、平成28年室内環境学会学術大会講演要旨集、p. 122–123 (2016)

文 献

- 1) Yoshida, S., Taguchi, Y., Kitagawa, M. Isolation of a new organochlorine pollutant 2,3,3,3,2',3',3'-octachlorodipropyl ether from fish. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **67**, 568–573 (2001).
- 2) Konishi, Y., Kakimoto, K., Akutsu, K., Obana, H. Surveillance of persistent organic pollutants in human Breast milk (19th report)—Development of POPs simplified assay and the final report of monitoring study—. *Osakafuritsu Koshueisei Kenkyusyo Kenkyu Hokoku* (Bull. Osaka Pref. Inst. Publ. Health), No. **47**, 21–26 (2009).
- 3) Yoshida, S., Taguchi, S., Tanaka, Y., Hori, S. Chlorpyrifos and S-421 residues in indoor air and polished rice around nine years after application for termite control. *Shitsunai Kankyo Gakkai Shi* (Indoor Environment), **7**, 7–15 (2004).
- 4) Noguchi, M., Watanabe, M., Fukuda, S., Yoshida, S. Insecticide levels in house dust collected around Osaka from 2011 to 2015. *Shitsunai Kankyo* (Indoor Environment), **20**, 11–18 (2017).
- 5) Goto, S., Asada, S., Fushiwaki, Y., Mori, Y., Tanaka, N., Umeda, M., Nakajima, D., Takeda, K. Tumor promoting activity and mutagenicity of 5 termiticide compounds, *J. UOEH*, **26**, 423–430 (2004).
- 6) Kanazawa, A., Saito, I., Araki, A., Takeda, M., Ma, M., Saijo, Y., Kishi, R. Association between indoor exposure to semi-volatile organic compounds and building-related symptoms among the occupants of residential dwellings. *Indoor Air*, **20**, 72–84 (2010).
- 7) Kamei, Y., Ehara, T., Takahashi, M., Ogawa, Y. Epigenetics and lifestyle-related diseases. *KAGAKU TO SEIBUTSU*, **48**, 839–843 (2010).
- 8) Yoshizaki, A., Ohgane, J., Yagi, S., Ito, R., Iwasaki, Y., Saito, K., Akutsu, K., Takatori, S., Ishii, R., Hayashi, R., Izumi, S., Sugino, N., Kondo, F., Horie, M., Nakazawa, H., Makino, T., Shiota, K. Epigenetic assessment of environmental chemicals detected in maternal peripheral and cord blood samples, *J. Reprod. Dev.*, **57**, 507–517 (2011).
- 9) Yoshida, S., Taguchi, S., Tanaka, Y., Hori, S. Occurrence of an organochlorine synergist S-421 in fish and shellfish. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **44**, 175–179 (2003).
- 10) Takahashi, Y., Chiba, Y., Yoshida, N., Ujiie, A. A survey of daily intake of pesticide residues from seafood using total diet study samples, *Miyagiken Hoken Kankyo Senta Nenpo* (Annual Report of Miyagi Prefectural Institute of Public Health and Environment), **29**, 54–58 (2011).
- 11) Miyazaki, T. Residues of the synergist S421 in human milk collected from the Tokyo metropolitan area. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **29**, 566–569 (1982).
- 12) Uno, M., Okada, T., Onji, Y., Nozawa, M., Nakahira, H., Tanigawa, K. Synergist S-421 in human milk. *Naraken Eisei Kenkyusyo Nenpo* (Annual Report of Nara Prefectural Institute of Public Health), **17**, 94–95 (1983).