

ハザード概要シート (案) (有機スズ化合物)

1. ハザード等の概況

(用途(登録・指定を含む使用実態等)や産生実態等、調製等の処理による影響、汚染実態等)

有機スズ化合物(主にトリブチルスズ ; TBT)は工業的に合成されることが多いが、微生物による産生も確認されている。TBT は船底塗料や魚網、海中構築物用塗料などの防汚剤や、農薬・木材防腐剤として広く使われ、汚染された水や野菜、水産物からの曝露が多く、特に魚の汚染率が高い。船底付着生物以外の海洋生物にも有害な影響を及ぼしていたことが明らかとなり、世界各国で規制された結果、環境水中濃度は低下してきている。一方で、ヒトに対しては発がん性物質とは分類されておらず、その他の毒性に関しても一生摂取し続けても影響が生じない量であると判断されている。

国内の食品ではジャガイモ、セロリ中に殺菌剤のトリフェニルスズやモモ、ネクタリン中に殺ダニ剤フェンブスタスズ等が検出された事例がある。

2. ヒトに対する健康影響

(国内外の中毒事例、中毒症状、治療法、予後・後遺症 等)

[国内外の中毒事例]

- ・ブチルスズ化合物製造従事者の慢性中毒が起こった。

[中毒症状]

- ・トリアルキルスズ、中でもトリメチルおよびトリエチル化合物の毒性が強い。トリ体は脳血管関門を通過するので中枢神経系の障害、脳浮腫の原因となることがある。トリ体の中毒症状としては四肢の脱力・麻痺、全身の振戦などである。経皮、吸入曝露ともに重症例では激しい頭痛、強い嘔吐、心窩部痛を訴え失神状態に至る。モノ体の毒性は、ジ体およびトリ体に比べ低毒性である。ジ体は皮膚、粘膜に対して刺激作用がある。テトラ体では一般にトリ体類似的作用があるが、これは生体内で脱アルキルされ、トリ体の型になるためと考えられている。
- ・アルキルスズの大量曝露による急性中毒として、頭痛、吐き気、おう吐、一過性の四肢麻痺や視力障害などが報告されている。
- ・ブチルスズ化合物製造従事者について、曝露後16カ月から症状が進行。症状としては後頭部の頭痛、鼻血、倦怠感、肩こりなどが報告されている。

[治療法]

- ・該当データ無し。

[予後・後遺症]

- ・該当データ無し。

3. 汚染防止・リスク低減方法

汚染濃度の高い魚介類の妊婦、子供への継続的摂取の低減

ハザード概要シート (案) (有機スズ化合物)

4. リスク評価状況

(1)国内

(評価結果、提言等、耐容摂取量等(急性参照用量含む)等)

ビス (トリブチルスズ) = オキシド (TBTO) の許容一日摂取量 : 1.6ug/kg 体重/day, TBT は 0.25ug/kg/day と定められている。MOE (曝露マージン) はアサリでは 50-100、マガキでは 10前後である。発がん性の報告は現在までにない。

(2)国際機関及び諸外国

(評価結果、提言等、耐容摂取量等(急性参照用量含む)等)

有機スズ化合物は ACGIH (米国産業衛生専門家会議) において A4 (ヒト発がん性物質に分類できない) に分類されている。TBTO は、ラットにおいて内分泌系における腫瘍発現が軽度に見られたものの、マウスにおいては陰性であった (CICAD 14, 1999)。また、EPA (米国環境保護庁) では D (ヒト発がん性には分類できない) (IRIS (米国環境保護庁のデータベース), 2002)あるいは I (ヒト発がん性評価には証拠が不十分) (ATSDR (米国毒性物質疾病登録機関), 2005)に分類されている。

5. リスク管理状況

(1)国内

(規格・基準設定状況、その他のリスク管理措置)

日本国内では TBTO を化審法の第一種特定化学物質に指定して製造・輸入を全面禁止とし、他の TBT 化合物 13 物質と TPT (トリフェニルスズ) 化合物 7 物質を第二種特定化学物質に指定している。

(2)国際機関及び諸外国

(規格・基準設定状況、その他のリスク管理措置)

TBTO は国連危険物分類 (UN Haz Class) において 6.1⁵ および国連包装等級 (UN Pack Group) において II⁶ に指定されている。

6. 参考情報

(1)分子式等

分子式 : C₂₄H₅₄O₂Sn₂

物質名 (IUPAC) : ビス (トリブチルスズ) = オキシド [bis(tributyltin)=oxide]

CAS 番号 : 56-35-9

(2)その他

(リスク管理機関等における有用情報等)

該当データ無し。

⁵ 毒物

⁶ 中程度の危険性を有するもの

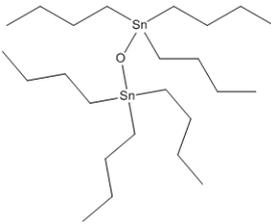
情報整理シート (有機スズ化合物)

調査項目		概要	引用文献		
a)ハザードの名称/別名		有機スズ化合物(主にトリブチルスズ; TBT)	8-3-1		
b)食品中の物質の名称/別名 (ハザードが「食品そのものの状態」を指す場合に記入。 (例:ハザードが「ジャガイモ」の場合に食品中の物質として「ソラニン」を記入。))		該当データ無し			
c)ハザード等の概況 (国内/諸外国)	用途等 や汚染実態	①用途(登録・指定を含む使用実態等)や産生実態等(貝毒やシガテラ毒の場合は原因となる有毒渦鞭毛藻に関する事柄を含む)	<ul style="list-style-type: none"> 有機スズ化合物は工業的に合成されることが多いが、微生物による産生も確認されている。 有機スズ化合物には多くの種類がある。 有機スズ化合物の中でも、特に TBT は船底塗料や魚網、海中構築物用塗料などの防汚剤や、農薬・木材防腐剤として広く使われてきたが、船底付着生物以外の海洋生物にも有害な影響を及ぼしていたことが明らかとなり、世界各国で規制された結果、環境水中濃度は低下してきている。 TBT は、4価のスズの誘導体であり、海水中で水酸化物、塩化物、炭酸塩の状態が存在する。 TBT には陰性置換基の種類により種々の誘導体がある。 	8-3-1	
		②調製・加工・調理による影響(特に調理等の処理によるリスクの低減や増加等)	該当データ無し		
	汚染実態	ハザード等による汚染経路、汚染条件等	③生産段階	該当データ無し	
			④加工・流通段階	該当データ無し	
		ハザード等に汚染される可能性がある農畜水作物/食品の生産実態	⑤農畜水産物/食品の種類	TBT は汚染された水や野菜、水産物からの曝露が多いが特に魚の汚染率が高い。	8-3-3
			⑥国内外の生産実態、海外からの輸入実態	該当データ無し	
	⑦注目されるようになった経緯(事故や事件があった場合に記入。)		TBT による海洋汚染 ・ジャガイモ、セロリ中に殺菌剤のトリフェニルスズやモモ、ネクタリン中に殺ダニ剤フェンブスタスズ等検出	8-3-4	
d)ヒトに対する健康影響	①中毒事例(国内/諸外国)		ブチルスズ化合物製造者の慢性中毒(場所不明)	8-3-5	
	②中毒症状(摂取から発症までの時間・期間を含む)		<ul style="list-style-type: none"> 有機スズ化合物は、一般式 R_nSnX_{4-n} で示されるが、R の種類と数により毒性は大きく異なる。無機スズ化合物と比較し、はるかに毒性が強い。 トリアルキルスズ、中でもトリメチルおよびトリエチル化合物の毒性が強い。トリ体は脳血管閥門を通過するので中枢神経系の障害、脳浮腫の原因となることがある。トリ体の中毒症状としては四肢の脱力・麻痺、全身の振戦などである。経皮、吸入曝露ともに重症例では激しい頭痛、強い嘔吐、心窩部痛を訴え失神状態に至る。モノ体の毒性は、ジ体およびトリ体に比べ低毒性である。ジ体は皮膚、粘膜に対して刺激作用がある。テトラ体では一般にトリ体類似の作用があるが、これは生体内で脱アルキルされ、トリ体の型になるためと考えられている。 ブチルスズ化合物製造従事者について、曝露後16カ月から症状が進行。症状としては後頭部の頭痛、鼻血、倦怠感、肩こりなど。 	8-3-5	
	③治療法		該当データ無し		
	④予後・後遺症		該当データ無し		
e)汚染防止・リスク低減方法		該当データ無し			
f)リスク評価状況(国内/国際機関/諸外国)	①評価結果(最終結果または途中経過を記入。)		該当データ無し		
	②提言等		<ul style="list-style-type: none"> 防網剤・船底塗料の安全性確認 使用量の抑制(輸入時の項目別でのチェック) 毒性の低い薬剤の開発 汚染濃度の高い魚介類の妊婦、子供への継続的摂取の低減 	専門家からのコメント	
	耐容摂取量	③耐容摂取量、摂取許容量及び急性参照用量	<ul style="list-style-type: none"> ビス(トリブチルスズ)＝オキシド(以下 TBTO と略す)許容一日摂取量:1.6ug/kg 体重/day (1) TBT 耐容一日摂取量:0.25ug/kg 体重/day (3) 	8-3-1、3	
		④耐容摂取量、摂取許容量及び急性参照用量の根拠	該当データ無し		

情報整理シート (有機スズ化合物)

リスク評価 状況(国内 /国際機関 /諸外国)	等	⑤安全係数	100(「耐容一日摂取量:0.25ug/kg 体重/day[TBT]について)	8-3-3	
	曝 露 評 価	⑥推定一日摂取量	該当データ無し		
		⑦推定方法	該当データ無し		
		⑧MOE (Margin of exposure)	TBT について、東京湾における1990年(規制前)についての評価結果を利用し、2000年及び完全規制前2007年の結果を予測: ・アサリ 1990年評価:年間を通じて1未満→2000年の評価:5~15、2007年の評価:50~500 ・マガキ 1990年評価:年間を通じて1未満→2000年の評価:1未満、2007年の評価:10前後	8-3-1	
	毒 性 評 価	体 内 動 態	⑨経口摂取における吸収及び吸収率	有機スズの腸管吸収率は低い。	8-3-5
			⑩分布	該当データ無し	
			⑪代謝(半減期)	該当データ無し	
			⑫排出(排泄)	有機スズは糞便および尿中に排泄される。	8-3-5
			⑬毒性学上重要な化合物	該当データ無し	
		⑭急性毒性	・TBTO のラット経口 LD50値: 127-234 mg/kg(CICAD; 国際化学物質簡潔評価文書14, 1999)、あるいは92-194 mg/kg(DFGOT(DFG(ドイツ学術振興会)による化学物質の産業衛生に関する評価文書) 1, 1991) (6) ・TBTO のラット経皮 LD50値: 605mg/kg(ACGIH(米国政府労働衛生専門家会議) 7th, 2001; DFGOT 1, 1991) (6) ・TBTO のラット吸入(ミスト)LC50: 65 mg/m ³ /4H(=0.065mg/L/4H)(DFGOT 1, 1991; CICAD 14, 1999; ATSDR(米国環境有害物質・特定疾病対策庁), 2005) (6) ・アルキルスズはジ、トリ、テトラ、トリアルキルスズなどによって標的臓器が異なる。大量曝露で急性中毒に頭痛、吐き気、おう吐、一過性の四肢麻痺や視力障害など(4)。	8-3-4、6	
	⑮眼・皮膚に対する刺激性及び皮膚感作性試験	TBTO について、 ・ヒトおよびウサギ皮膚を用いたドレイズ試験において強い刺激性を示し(RTECS(化学物質毒性データ総覧), 2004)、強力な皮膚刺激性物質とされている(CICAD 14, 1999)。 ・ウサギ眼を用いたドレイズ試験において強い刺激性を示し(RTECS, 2004)、強い眼刺激性物質とされている。	8-3-6		
	⑯亜急性毒性	該当データ無し			
	⑰慢性毒性	有機スズ化合物の慢性中毒では、ブチルスズ化合物製造従事者が、曝露16ヶ月目に味覚の減退を訴え、その後8ヶ月間症状は進行した。その他の症状は後頭部の頭痛、鼻血、倦怠感、肩こりなどである。	8-3-5		
	⑱発がん性	・有機スズ化合物は ACGIH において A4(ヒト発がん性物質に分類できない)に分類されている。 ・TBTO は、ラットにおいて内分泌系における腫瘍発現が軽度のみみられたものの、マウスにおいては陰性であった(CICAD 14, 1999)。また、EPA(米国環境保護庁)では D(ヒト発がん性には分類できない)(IRIS; 米国環境保護庁データベース, 2002)あるいは I(ヒト発がん性評価には証拠が不十分)(ATSDR(米国有害物質・疾病登録局), 2005)に分類されている。	8-3-6		

情報整理シート (有機スズ化合物)

f)リスク評価状況(国内/国際機関/諸外国)	毒性評価	⑱生殖発生毒性	TBTO について、胎児重量低下、骨化変異、一腹胎児数など軽微な生殖発生への影響が認められたが、それらは母体毒性ならびに免疫系への影響を示す用量であり(IRIS, 2002; CICAD 14, 1999)、総合的には生殖発生毒性物質とは考えられていない(CICAD 14, 1999)	8-3-6
		⑳遺伝毒性	TBTO について、 ・マウス小核試験で陰性、in vitro 変異原性試験の Ames 試験および細胞遺伝子突然変異試験で陰性(ATSDR, 2005; CICAD 14, 1999)。 ・in vitro 染色体異常試験では細胞毒性濃度で陽性とされており(CICAD 14, 1999)、また、一部のマウス小核試験では弱い反応を認めているが、総合的に陰性と評価されている(ATSDR, 2005; CICAD 14, 1999)。	8-3-6
		㉑微生物学的影響	該当データ無し	
		㉒その他	TBTO について、 ・ヒトに気道刺激性を示す知見がある(CICAD 14, 1999)。 ・他の有機スズ化合物と異なり神経系へ影響は認められていない(CICAD 14, 1999)。 ・特定標的臓器・全身毒性(反復ばく露)動物試験により得られた知見から、主要毒性は免疫系への影響(胸腺依存性免疫機能低下)である(CICAD 14, 1999)。	8-3-6
g)リスク管理状況(国内/国際機関/諸外国)	①規格・基準設定状況(基準値等)		TBTO は国連危険物分類(UN Haz Class): 6.1および国連包装等級(UN Pack Group): II	8-3-2
	②その他のリスク管理措置		1990年、厚生(現:厚労)・通産(現:経産)両省は TBTO を化審法の第一種特定化学物質に指定して製造・輸入を全面禁止、他のTBT化合物13物質とTPT(トリフェニルスズ)化合物7物質を第二種特定化学物質に指定した。	8-3-1
h)参考情報	分子式等(複数の関連物質がある場合は代表的なものについて記入のこと)	①分子式/構造式	下記 h①~⑨は、TBT 類の中でも代表的な TBTO について $C_{24}H_{54}Sn_2O$ (1)  (6)	8-3-1、6
		②分子量	595.835	8-3-1
		③物質名(IUPAC)	ビス(トリブチルスズ) = オキシド [bis(tributyltin)=oxide]	8-3-1
		④CAS名/CAS番号	56-35-9	8-3-1
	物理化学的性状(複数の関連物質がある場合は、代表的なものについて記入のこと)	⑤性状	特有の刺激臭を持つ、無色または微黄色の透明な液体	8-3-1
		⑥融点(°C)	-45°C	8-3-1
		⑦沸点(°C)	215°C	8-3-1
		⑧比重	1.17-1.18(20°C)	8-3-1
		⑨溶解度	7.5×10^5 ng/L (最小溶解度、pH6.0~6.6)	8-3-1
	⑩検査・分析法		該当データ無し	
	備考	⑪出典・参考文献(総説)	該当データ無し	
⑫その他(リスク管理機関における情報等)		該当データ無し		

注1)各項目に該当する情報が無い場合は、「該当データ無し」と記載した。

注2)各項目名については、ハザード等の特性に合わせた適切な文言へ変更した。

情報整理シート (有機スズ化合物)

引用文献

- 8-3-1. 詳細リスク評価書シリーズトリブチルスズ, 中西準子他, 平成 18 年
- 8-3-2. 国際化学物質安全性カード, 国立医薬品食品衛生研究所(NIHS)
<http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss1282c.html>
- 8-3-3. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. a review., Antizar-Ladislao B, Environ Int., 34(2):292-308., 2007
- 8-3-4. 食中毒早見表 食中毒原因物質とその症状等の一覧, 笹井勉
<http://www.saturn.dti.ne.jp/~sasai/225.07.12.pdf>
- 8-3-5. HACCP 関連情報データベース, (財)食品産業センター
http://www.shokusan.or.jp/haccp/hazardous/2.8_ziyukin.html#04
- 8-3-6. GHS 対応モデルラベル・モデル MSDS 情報, 安全衛生情報センター
<http://www.jaish.gr.jp/anzen/gmsds/56-35-9.html>

※平成 22 年度食品安全確保総合調査「輸入食品等の摂取等による健康影響に係る緊急時に対応するために実施する各種ハザード(微生物・ウイルスを除く。)に関する文献調査報告書」より抜粋 (株式会社三菱総合研究所作成)

(参考)

内閣府食品安全委員会事務局
平成 22 年度食品安全確保総合調査報告書

輸入食品等の摂取等による健康影響に
係る緊急時に対応するために実施する
各種ハザード(微生物・ウイルスを除く。)
に関する文献調査
報告書

平成 23 年 3 月

MRI 株式会社三菱総合研究所

I. 調査の概要

1. 調査目的

現在、食品安全委員会は、緊急事態等（注1）の発生時に把握している科学的知見をハザード概要シート（注2）に取りまとめ、国民に向けて情報提供を行っている。

一方、国民からはより迅速な情報提供を求められているが、現状においては、ハザード概要シートをゼロから作成しているため、その完成までに多くの時間を要している。

そのため、今後、緊急事態等の発生時の一層迅速な情報提供に資することを目的として、輸入食品、添加物、器具又は容器包装等（以下「輸入食品等」という。）の摂取等による健康影響に係る緊急事態等の発生の原因となることが将来的に懸念されるハザード（微生物・ウイルスを除く。）について、当該ハザードの特徴、人の健康への影響、関連食品等に関する文献を収集し、データ等を情報整理シート（注3）にまとめるとともに、あらかじめハザード概要シート（案）を作成した。

（注1）緊急事態等

食品の摂取を通じて、国民の生命又は健康に重大な被害が生じ、又は生ずるおそれがある場合であって、食品の安全性を確保するために緊急の対応を要するとき（食品安全関係府省緊急時対応基本要綱（平成16年4月15日関係府省申し合せ）の第1項に規定）。

（注2）ハザード概要シート

緊急事態等の発生時に、食品安全委員会が把握している科学的知見を取りまとめ、いち早く国民に向けて分かりやすく情報提供することを目的とするものであり、物質の科学的性質等の情報を日本工業規格A列4番（以下「A4サイズ」という。）1～2枚程度にとりまとめたもの。具体的な記載事項は、用途や使用状況等の概要、毒性の程度、国内外での評価状況、分子式等。

（注3）情報整理シート

各ハザードについて、その概要とハザード概要シートを作成する際に使用した引用文献を整理したもの。

2. 調査項目

2.1 調査対象ハザードの選定

農薬、動物用医薬品、食品添加物の各分野については厚生労働省が毎年公表している「輸入食品監視指導計画に基づく監視指導結果」の過去3か年度（平成19年度、平成20年度、平成21年度）の検査内容別の違反事例から、自然毒（植物性自然毒）については厚

※平成22年度食品安全確保総合調査「輸入食品等の摂取等による健康影響に係る緊急時に対応するために実施する各種ハザード(微生物・ウイルスを除く。)に関する文献調査報告書」より抜粋 (株式会社三菱総合研究所作成)

生労働省が毎年公表している「食中毒統計」の過去3か年次(平成19年次、平成20年次、平成21年次)の食中毒発生事件事例から、調査対象ハザードを選定した。選定したハザード数を以下に示す。

分野	対象	選定数
農薬	残留農薬に係る違反事例	30
動物用医薬品	残留動物用医薬品に係る違反事例	13
食品添加物	指定外食品添加物の含有に係る違反事例	20
自然毒 (植物性自然毒)	食中毒発生事例のうち原因物質が自然毒 - 植物性自然毒できのこに関する事件事例 (ツキヨダケ、ドクササコ等)	16
	食中毒発生事例のうち原因物質が自然毒 - 植物性自然毒で高等植物に関する事件事例 (アジサイ、トリカブト等)	10
自然毒 (動物性自然毒)	下痢性貝毒、麻痺性貝毒、記憶喪失性貝毒、 神経性貝毒、アザスピロ酸、フグ毒、シガテ ラ毒、パリトキシン及び関連毒、テトラミン	9
かび毒	オクラトキシンA、ステリグマトシスチ ン、パツリン、ゼアラレノン、T-2 トキシン、 HT-2 トキシン、フモニシン	7
汚染物質	水銀(総水銀、メチル水銀)、鉛、有機ス ズ化合物、ダイオキシン類(注4)、ヒ素、 フタル酸エステル、臭素系難燃剤、カルバミ ン酸エチル	9

(注4) ダイオキシン類

ダイオキシン類対策特別措置法(平成11年7月16日法律第105号、最終改正:平成22年5月19日法律第34号)第2条に規定のダイオキシン類のことで、ポリ塩化ジベンゾフラン、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン、コプラナーポリ塩化ビフェニルをいう。

2.2 専門家の選定

ハザードの各分野(農薬、動物用医薬品、食品添加物、自然毒、かび毒、汚染物質)に関する有識者であって調査対象ハザードに係るリスク評価及びリスク管理に関する調査・研究等に関わった経験を有する専門家を各分野それぞれ2名以上選定した。

2.3 ハザード概要シート(案)等の作成

ハザード概要シート(案)等の作成を行った。それに合わせて以下を実施した。

※平成 22 年度食品安全確保総合調査「輸入食品等の摂取等による健康影響に係る緊急時に対応するために実施する各種ハザード(微生物・ウイルスを除く。)に関する文献調査報告書」より抜粋 (株式会社三菱総合研究所作成)

(1) 文献の収集

情報整理シートに記載すべきデータが記載されている国内外の文献等の収集を行った。

(2) 関連データの抽出・整理

収集した文献から情報整理シートの項目に関連する記述・データを抽出し、主要な文献ごとに要約を作成した。

(3) 情報整理シートの作成

要約したデータ等を、情報整理シートの該当項目に簡潔に記載し、各専門家による確認を受けた。

(4) データベースの作成

収集した文献について、データベースにとりまとめた。

(5) 概要の作成

特に①ハザード等の概況とヒトに対する健康影響、②汚染防止・リスク低減方法、③リスク評価状況④リスク管理状況について要約を記載し、各専門家による確認を受けた。

(6) ハザード概要シート(案)の作成

抽出、要約したデータからハザード概要シートの原案を作成し、各専門家による確認を受けた。

なお、ハザード概要シートは、国民に対する情報提供を目的とするものであるため、原案作成に当たっては、平易な言葉を用い、また国民が得たいと考える情報を正確に提供できるように工夫して作成するよう特に留意した。

調査方法についての詳細は、下記 URL を御参照ください。

http://www.fsc.go.jp/sonota/h22mri_houkoku.pdf