

表-2 *trans*-ノナクロル濃度 及びヘキサクロロベンゼン濃度
と年齢の関係

年齢階層	<i>trans</i> -ノナクロル 平均値(ppb) (例数)	ヘキサクロロベンゼン 平均値(ppb) (例数)
41才未満	0.148 (82)	0.075 (80)
41才以上	0.220 (94)	0.120 (90)
危険率	0.006	0.000

表- 3 年齢と魚介類摂取頻度との関連

1 週間に 摂食する日数	4 1 才未満 頻度(%) (例数)	4 1 才以上 頻度(%) (例数)	計 頻度(%) (例数)
2 日以内	62.5 (40)	37.5 (24)	34.0 (64)
3 ～ 4 日	43.6 (41)	56.4 (53)	50.0 (94)
5 日以上	36.7 (11)	63.3 (19)	16.0 (30)
計	48.9 (92)	51.1 (96)	100.0 (188)

p=0.023

表- 4 年齢と肉類摂取頻度との関連

1 週間に 摂食する日数	4 1 才未満 頻度(%) (例数)	4 1 才以上 頻度(%) (例数)	計 頻度(%) (例数)
2 日以内	41.8 (23)	58.2 (32)	29.3 (55)
3 ～ 4 日	45.7 (43)	54.3 (51)	50.0 (94)
5 日以上	66.7 (26)	33.3 (13)	20.7 (39)
計	48.9 (92)	51.1 (96)	100.0 (188)

p=0.041

表- 5 年齢と子供の有無との関連

子供の有無	4 1才未満 頻度(%) (例数)	4 1才以上 頻度(%) (例数)	計 頻度(%) (例数)
子供あり	91.7 (22)	8.3 (2)	35.8 (24)
子供なし	20.9 (9)	79.1 (34)	64.2 (43)
計	46.3 (31)	53.7 (36)	100.0 (67)

p=0.000

表- 6 *trans*-ノナクロル濃度と 性別の関係

性別	<i>trans</i> -ノナクロル 平均値(ppb) (例数)
男性	0.229 (87)
女性	0.145 (90)
危険率	0.001

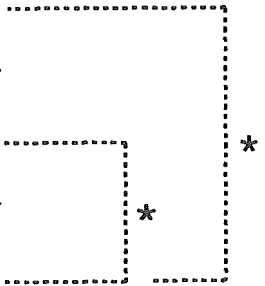
表- 7 性別と喫煙の関係

喫煙	男性 頻度(%) (例数)	女性 頻度(%) (例数)	計 頻度(%) (例数)
喫煙しない	38.5 (42)	61.5 (67)	57.7 (109)
喫煙中または 喫煙していた	63.8 (51)	36.3 (29)	42.3 (80)
計	49.2 (93)	50.8 (96)	100.0 (189)

p=0.001

表- 8 4 1才未満成人における血清中 *trans*-ノナクロル
濃度と魚介類摂取頻度の関係

1週間に 摂食する日数	例数	<i>trans</i> -ノナクロル 平均値(ppb)	
2日以内	37	0.116	
3～4日	36	0.132	
5日以上	9	0.342	
計	82	0.148	



*: 有意差あり ($p < 0.05$)

平成13年度厚生科学研究費補助金（生活安全総合事業）

分担研究報告書

内分泌かく乱化学物質に関する生体試料（さい帯血等）分析法の開発とその
実試料分析結果に基づくヒト健康影響についての研究

パラベン類によるヒト暴露の研究

主任研究者 牧野恒久 東海大学

分担研究者 織田 肇 大阪府公衆衛生研究所

研究協力者 畑山善行 長野県衛生公害研究所

月岡 忠 長野県衛生公害研究所

寺澤潤一 長野県衛生公害研究所

研究要旨

パラベン類が臍帯血から検出された要因について産院で用いる医療用品を対象にパラベン類の影響を検討した。その結果、数点の医薬品にパラベン類が使用されており1回の摂取量は4~20mgであった。浣腸剤をラットに用いた実験ではメチルパラベンが6種のパラベン類の中でもっとも分解が遅いことが判明し、また、局所麻酔剤をラットに用いた実験ではメチルパラベンの半減期が8.5分であることが判明した。また、ヒト生体内でのパラベン類の消長をヒト尿試料を用いて検討した。

A. 研究目的

平成12年度厚生科学研究(内分泌かく乱化学物質の胎児、成人等の暴露に関する研究)によりパラベン類が臍帯血、妊産婦母体血、母乳等から検出された。パラベン類の代謝時間を考えると出産直前にパラベン類の暴露があったと想定されたことからパラベン類の摂取要因として、産院等で使用される医薬品や、医療用品からのパラベン類の暴露によるものではないかと想定し、医薬品を中心としたパラベン類の摂取と代謝に関する検討を行った。

B. 研究方法:

B.1 試薬

パラベン類(メチルパラベン、エチルパラベン、イソプロピルパラベン、プロピルパラベン、イソブチルパラベン、ブチルパラベン): 関東化学工業製を用いた。

パラヒドロキシ安息香酸(pHBAと称す)、3-ヒドロキシ安息香酸:和光純薬製を用いた。

トリメチルシリル化剤(BSTFA):東京化成製を用いた。

β -グルクロニダーゼ溶液:和光純薬製を用いた。

ケイソウ土カラム:メルク製extrelut-NT3を用いた。

局所麻酔剤(キシロカイン 0.5%):藤沢薬品を用いた。

グリセリン浣腸液(50w/v%グリセリン):
ARUMA浣腸 30:大昭製薬製を用いた。
その他有機溶媒は関東化学工業の残留農薬
分析用を用いた。

実験用ラットは:日本SLC社(S t d:w
i s t e r系:雄 9 週齢 200-220 g)及び日
本チャールス・リバー社(S P F/V A Fラ
ット 8 週齢 260-290 g)を用いた。

B. 2 装置器具

GC/MS装置:日本電子 automass 50

HPLC装置:日本分光 intelligent8800 シ
リーズを用いた。

B. 3 試験操作及び試験試料の作成

1) 医薬品中のパラベン類の測定

産科で一般的に使用される医薬品を 30
種類程度リストアップし、水溶液状の試料
は直接分取し、溶解液を用いて使用する医
薬品は一旦蒸留水に溶解して分析試料とし
た。ワセリン等の含まれる試料はメタノー
ルで溶解し、水を加えて水溶液とし、固相カ
ートリッジ(waters 社 SepPak:tC18)に吸
着させて精製し、メタノールで溶出して分
析試料とした。分析試料はHPLCを用い
てパラベン類濃度を測定した。

2) ヒト尿中のパラベン類及び代謝物の測定

尿中にはグルクロン酸抱合体となった
パラベン類の存在が考えられたことから、
尿試料を β グルクロニダーゼを用いてグル
クロン酸抱合体を分解後、血液試料と同様
な方法で尿中パラベン類濃度を測定した。
操作は、尿試料 1ml を分取し β グルクロ
ニダーゼ溶液 1u l 相当(市販溶液を 10 倍
希釈して 10μ l を添加)を加え 37℃で 1 時
間静置した。その後、試料にサロゲート化合

物として 3-ヒドロキシ安息香酸 40 n g 及
び 25μ l の塩酸を加え、精製水 1ml で希
釈し、ケイソウ土カラムに負荷した。溶出は
酢エチ 15ml で行った。エバポレーターで
濃縮後、酢エチ 0.5ml に溶解後、BSTFA
を 100 u l 添加し、シリル化を行い、フル
オランテン d10 を内部標準として加え、そ
の試料をGC/MSで定量した。(フロー 1)

3) ドリンク剤試飲による尿中パラベン類の 経時変化

ドリンク剤 100ml (エチルパラベン 67
p p m、ブチルパラベン 43 p p mを含む)
を 2 本飲用後、一定時間おきに尿全量採取
した。この経時的に採取した尿試料を用い
てパラベン類及びパラベン類代謝物(p H
B A)の濃度を測定した。 β グルクロニダー
ゼ処理を行わない尿試料の分析を行い、フ
リーのパラベン類の割合も求めた。

4) ヒト浣腸による尿中パラベン類濃度の測 定

市販のブチルパラベン(200 p p m)を含
む浣腸液を 2 本(計 60ml)を使用した後、
一定時間おきに尿を全量採取したこの経時
的に採取した尿試料を用いてパラベン類及
びパラベン類代謝物(p H B A)の濃度を測
定した。

5) 局部麻酔剤によるラット血液中パラベン 類の代謝実験

w i s t e r系ラット(雄 9 週齢 200-220
g)に局部麻酔剤(0.5%キシロカイン:パラ
ベン 840 μ g / m l 含有)0.5ml を筋肉部
に皮下注射を行い、一定時間(注射前、5 分

後、10分後、20分後、40分後、60分後)において血液をラット心臓より注射筒を用いて採取し、血中のパラベン類及びパラベン代謝物であるpHBAの濃度の経時変化を測定した。なお、血液中のパラベン類の測定方法は、従来からの方法(フロー1)に従った。

6) 浣腸によるラット血液中パラベン類の代謝実験

浣腸による血液中へのパラベン類の吸収を検討するためラット(wister系ラット8週齢260-290g)にパラベン類6種を含む模擬浣腸液を2ml肛門部より注射筒を用いて注入し手術糸で肛門部を結束し10分間経過後開放する条件とし、一定時間経過後(浣腸前、5分後、10分後、30分後、50分後、70分後)において血液をラット心臓より注射筒を用いて採取し、血中のパラベン類及びパラベン代謝物であるpHBAの濃度の経時変化を測定した。なお、ラットに使用した模擬浣腸液はメチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン、イソプロピルパラベン、イソブチルパラベン各20mgをエタノール1mlに溶解後、ARUM A社浣腸液50w/v%グリセリン含有(ブチルパラベン200ppmを含む)を用いて100mlに定容し調製した。(各パラベン200ppm含む)

C. 研究結果

1)産婦人科で主に使用される医療用品等について東海大学医学部産婦人科で一般的に使用される医療用試料の提供を受け各医療用品についてHPLCによりパラベン類を測定した。結果、浣腸液及び局部麻酔剤にパラベン類が使用されていることが判明した。

(表1参照)

2)パラベン含有ドリンク剤を飲んだ後、一定時間おきに全量を排出し、経時的に尿中パラベン類の測定を行った結果を図に示す。(図1参照)

尿中ではフリーで存在するパラベン類が1~2割程度で、残りはグルクロン酸抱合体として尿に排泄されていた。また、代謝物のpHBAはppmオーダーで尿中に排泄されていたがグルクロン酸抱合体にはなっていなかった。パラベン類が尿中で検出される時間は4時間程度であった。このことは以前行ったドリンク剤試飲後のヒト血中のパラベン類の存在時間(4時間)と概ね対応していた。

3)ヒトに医薬品(浣腸)を行ったときの生体内挙動を調べるため経時的に採取した尿試料中のパラベン類及びpHBA濃度を調べた。(図2)その結果、30分の時点が最大濃度を示し、以降は代謝物も含めて減衰した。

4)wister系ラットを用いて浣腸及び局部麻酔剤の注射によるパラベン類の血中濃度の変化を調べた。その結果、浣腸実験では5分~10分で血中パラベン類濃度の最大値が検出され、代謝物のpHBAも同様に挙動した。血液に残留していたパラベン類濃度を比較した結果、メチルパラベンが最大でイソプロピル、エチル、プロピル、イソブチル、ブチルの順であった。これらの順はパラベン類の種類の違いによる分解速度の差によると考えられた。なお、吸収・分解の早いものほど血中濃度は低くなっていると考えられ、メチルパラベンの分解が一番遅いと考えられた。(図3)

5)メチルパラベン入り局部麻酔剤の注射実験の結果、投与後5分で最大を示し、以後、

指数関数的に減少した。減衰率から算出されたメチルパラベンの半減期は 8.5 分であった。また、代謝物の p H B A も同様な傾向を示したが、メチルパラベンの代謝を経ているためか p H B A の半減期は 15 分程度であった。(図 4)

D. 考察

臍帯血からパラベン類が検出される原因を調査するため、産院で使用する医療用品を中心にパラベン類の使用実態とヒトの摂取量の調査及びヒトが医療用品を用いたときの生体内の挙動について検討を行った。

産院で使用する医療用品の中にパラベン類を含む浣腸液等の医療用品が数点含まれていた。薬剤の使用量から換算してヒトが摂取するパラベンの量は 4~20mg であった。

ラットを用いたパラベン類 6 種を含む浣腸液の実験で、測鎖の短いメチルパラベンが一番高濃度に検出された。最大濃度の現れる時間を比較するとメチルパラベンが 10 分でピークとなるなど代謝が遅いことから、分解の遅いパラベンほど高濃度に検出されると考えられた。

ラットを用いた局部麻酔剤の注入実験により血中のメチルパラベンは半減期 8.5 分で減少していた。ヒトでの半減期はその数倍と予想され、ヒト臍帯血からメチルパラベンを検出しやすい理由となっていると考えられた。

E. 学会発表

1) 寺澤, 月岡, 佐藤, 畑山, 中澤, 牧野:「パラベン類の血中濃度と皮膚吸収」, 日本環境化学会 10 回環境化学討論会,

56-57(2001). (2001 年 5 月松山)

2) 寺澤, 月岡, 佐藤, 畑山, 中澤, 牧野:「ヒト血清及び尿中のパラベン類の挙動」, 環境ホルモン学会第 4 回研究発表会, 391(2001). (2001 年 12 月つくば市)

3) 寺澤, 月岡, 佐藤, 畑山, 中澤, 牧野:「ヒト血清及び尿中の内分泌かく乱化学物質の挙動」, 第 17 回全国環境研究所交流シンポジウム, (2002 年 2 月).

F. 知的所有権の取得状況

なし

G. 健康危険情報

なし

生体試料(血清、尿、母乳等)中のパラベン類 (代謝物を含む)の分析フロー

母乳試料

試料分取(4ml) 10mlスクリューキャップ付き遠心管
↓
サロゲート:3-HBA添加
↓
10%炭酸ナトリウム溶液0.5ml(pH=10)
↓
n-ヘキサン:4ml
振とう抽出
遠心分離
↓
ヘキサン層除去(脂肪除去)
水層を血清試料と同様に処理

尿試料

試料分取(1ml)
↓
β-グルクロニダーゼ溶液 1μl
37°C1時間(抱合体の分解)
↓
水層を血清試料と同様に処理

血清試料

水層部分1ml分取
↓
サロゲート:3-HBA添加
concHCl:50μl
pH調整
↓
ケイソウ土カラム ExtreluteNT3
↓
溶媒抽出
酢酸エチル:20ml
↓
濃縮
酢酸エチル0.5ml程度
↓
シリル化
BSTFA:100μl
↓
定容
内標:フルオランテン-d10
1ml
↓
GC/MSによる定量

測定条件

JEOL:JMS-AUTOMASS50

カラム:HP-5: 0.32mmx30m df0.25um

昇温条件:60°C(2min)-20°C/min-120°C-10°C/min-220°C
-20°C/min-290°C(3min)

表3 産科使用医薬品類一覧表

	商品名	容量	表示の用途・成分	パラベン結果
1	糖液:5%:500ml	500ml	ブドウ糖5%	ND
2	糖液:5%:20ml	20ml	ブドウ糖5%	ND
3	糖液:5%:100ml	100ml	ブドウ糖5%	ND
4	糖液TN:5%:100ml	100ml	ブドウ糖5%	ND
5	ラクテック注(500ml)	500ml	電解質輸液	ND
6	生理食塩水:20ml	20ml	NaCl:0.9%	ND
7	生理食塩水:100ml	100ml	NaCl:0.9%	ND
8	生理食塩水TN:100ml	100ml	NaCl:0.9%	ND
9	マイリス注	粉末	プラスステロン硫酸Na	ND
10	ウテメリン注	5ml	塩酸リトリン50mg	ND
11	ウテメリン	錠剤	塩酸リトリン50mg	ND
12	ズファジラン	1mlアンプル	ズファジラン5mg/1ml	ND
13	ズファジラン錠	錠剤	ズファジラン	ND
14	マグネゾール	20ml	MgSO ₄ (10%)+10%ブドウ糖	ND
15	アトニンO	1mlアンプル	オキトシン	ND
16	プロスタルモンF	1mlアンプル	プロスタルモンF	ND
17	ブスコパン	1mlアンプル	ブスコパン20mg/ml	ND
18	メイロン(8.4%20ml)	20ml	NaHCO ₃ (8.4%)	ND
19	注射用ビクシリン	粉末	アンピシリンNa	ND
20	ヒビテン液(5%)	500ml	クロロヘキシジン	ND
21	イソジン液(250ml))	250ml	ホピドンヨード	ND
22	マスキン水(0.05%)	500ml	グルコンサンクロロヘキシジン	ND
23	滅菌ハイポアルコール	500ml	ハイポ+エタノール	ND
24	消毒エタノール	500ml	エタノール	ND
25	0.5%キシロカイン	20ml	塩酸リトカイン:麻酔剤	メチルパラベン:840ppm
26	キシロカイン(ゼリー)	30ml	塩酸リトカイン:麻酔剤	メチルパラベン:390ppm プロピルパラベン:310ppm
27	浣腸液	120ml	グリセリン浣腸	エチルパラベン130ppm、 ブチルパラベン:94ppm

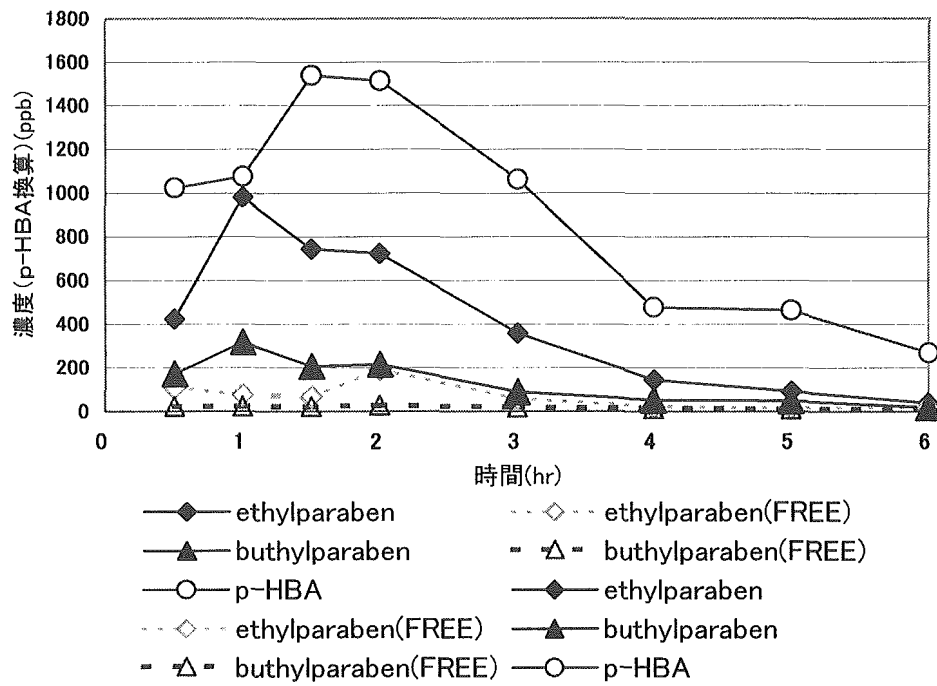


図 ドリンク剤飲用後の尿中パラベン濃度の経時変化

注)ドリンク剤100ml(エチルパラベン67ppm、ブチルパラベン43ppmを含む)を2本飲用後の尿試料を経時的に採取。

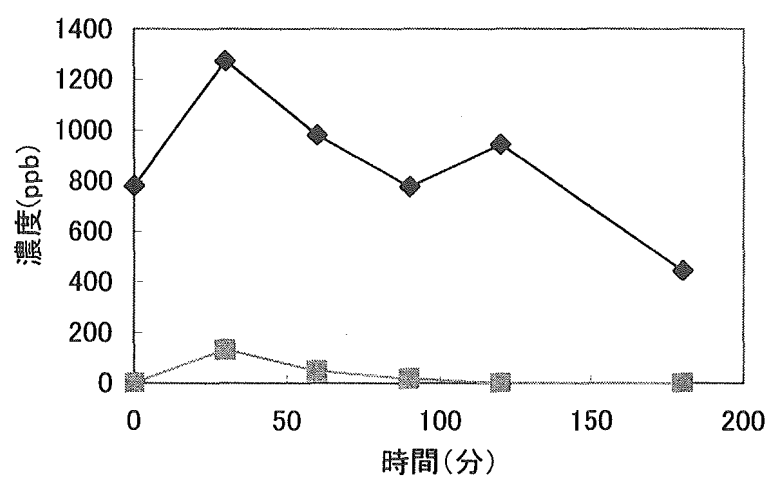


図2 浣腸後の尿中パラベン類濃度の経時変化

—■— ブチルパラベン —◆— pHBA

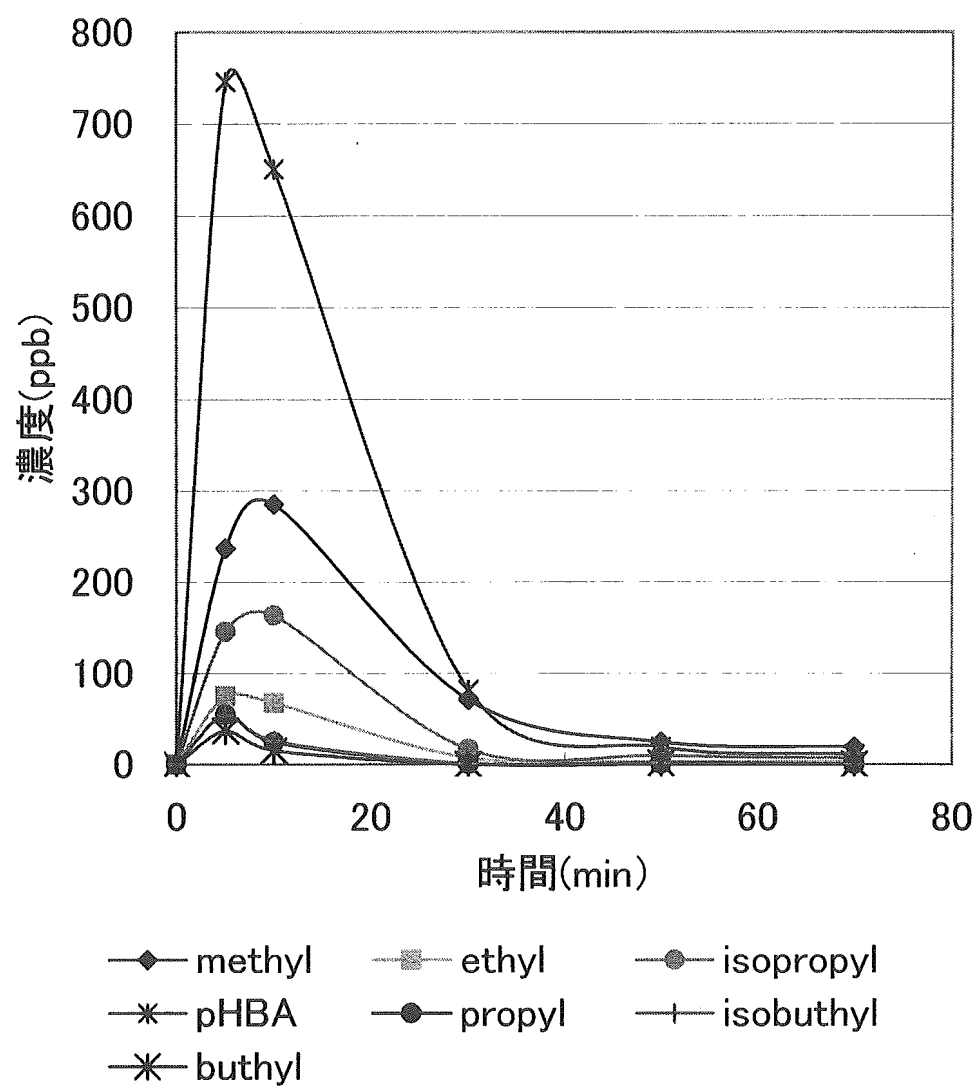


図3 ラットの浣腸実験に伴うパラベン類の経時変化

注)各パラベン類200ppmを含む浣腸液2ml注入

図4 局部麻酔注射でのラット血中濃度

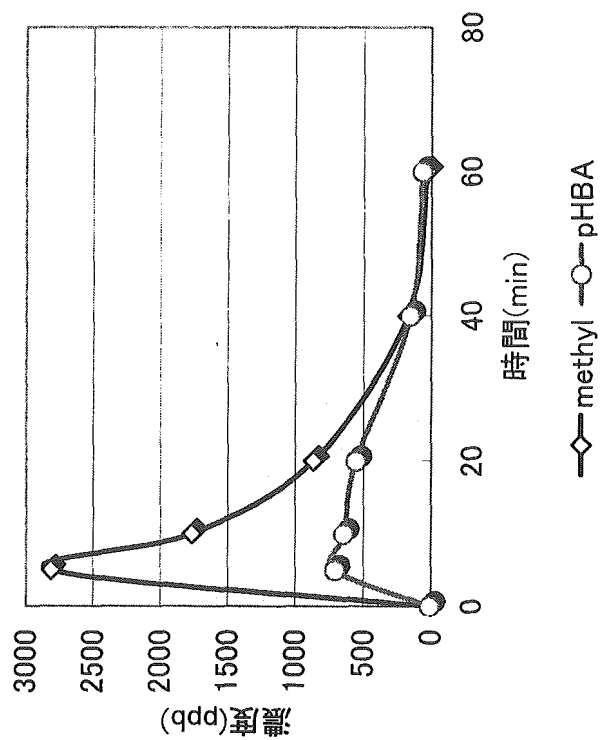
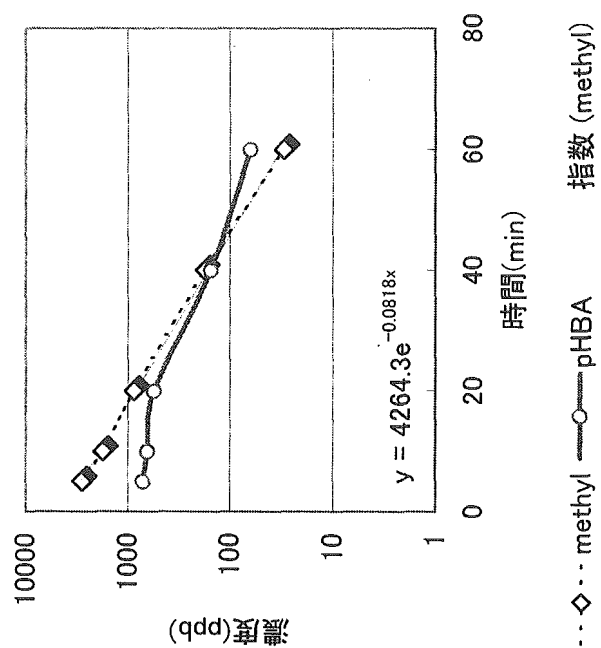


図5 局部麻酔注射でのラット血中濃度
(対数表示)



平成 13 年度 厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）

分担研究報告書

内分泌かく乱化学物質に関する生体試料（臍帯血等）分析法の開発とその実試料
分析結果に基づくヒト健康影響についての研究

生体試料中のブチルスズ化合物の分析法に関する研究

主任研究者 牧野恒久（東海大学）

分担研究者 織田 肇（大阪府立公衆衛生研究所）

研究協力者 益川邦彦，藤巻照久，渡邊裕子

（神奈川県衛生研究所）

研究要旨

トリブチルスズ化合物及びその分解代謝物（以下、ブチルスズ化合物）の人体暴露量の調査を目的として、毛髪及び妊婦生体試料を対象とした分析法の検討を行った。内標準物質としてトリペンチルスズ化合物を使用し、ガスクロマトグラフ誘導結合プラズマ分析計（GC/ICP-MS）で測定を行った。その結果、毛髪試料の分析からブチルスズ化合物による生体暴露が認められた。また、妊婦の生体試料の分析結果から母体側から胎児側に胎盤を通過してブチルスズ化合物移行の可能性が示唆された。また、母乳中からブチルスズ化合物の検出が認められたことから乳児の母乳からの暴露の可能性が示唆された。

A. 研究目的

内分泌かく乱物質として注目されているトリブチルスズ化合物（TBT）は船底防汚塗料や漁網防汚剤として長年使用されてきた。近年、法的規制などによって日本近海の環境レベルは横ばいまたは減少傾向にある。しかし、水生生物への毒性が強く、メスの巻き貝の不妊化を引き起こすことがわかっており、海産魚介類をタンパク質源として多く摂取している我が国としてはその人体曝露量の評価が求められている。そこで本研究では、ヒト毛髪、臍帯、母体血、臍帯血及び母乳を対象とし、ヒトの体内に残留するトリブチルスズ化合物及びその分

解代謝物（以下、ブチルスズ化合物）の分析法について検討した。

B. 実験方法

B・1 試料

毛髪 57 検体、臍帯 3 検体、母体血 4 検体（全血 3、血清 1）、臍帯血 4 検体（全血 3、血清 1）及び母乳 3 検体の内、毛髪 53 検体はボランティアから提供いただき、それ以外は東海大から提供いただいた試料を用いた。なお、検体提供に際してはインフォームドコンセントを得た。

B・2 試薬

標準品の塩化トリブチルスズ（TBT）、

二塩化ジブチルスズ (DBT)、三塩化ブチルスズ (MBT)、内標準物質の塩化トリペンチルスズ (TPenT) 及び有機スズ抽出用キレート剤のトロポロンはアルドリッチ社製を用いた。誘導化試薬のテトラエチルホウ酸ナトリウムは Strem 社製を用いた。試料の分解に用いた 25% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液は多摩化学工業社製超高純度分析用試薬を用いた。ケイソウ土カラムはバリアン社製のケムエルートを用い、精製にはウォターズ社製のフロリジルカートリッジカラムを用いた。

B・3 装置及び分析条件

装置：HP4500(ICP-MS)、HP6890(GC)

カラム：DB-1 30m×0.32mm×0.25 μ m

注入口：パルスドスプリットレス、温度 250°C

昇温プログラム：55°C－15°C/min－100°C－30°C/min－300°C (1.33min)

サンプル注入量：1 μ L

測定質量： ^{120}Sn

B・4 試験溶液調製法

B・4・1 検体試料の前処理

毛髪約 3g をメタノール中で 1 分間、超音波洗浄を 3 回繰り返し、さらにイオン交換水で 3 回、超音波洗浄をした。洗浄した毛髪は、乾燥後 3～5mm に細切し、さらに 15 時間乾燥後、試料とした。母体血、臍帯血、臍帯及び母乳は採取後、凍結保存した。母体血、臍帯血及び臍帯は分析時に解凍し、ホモジナイザーで均一化したのち試料とした。母乳は分析時に解凍して試料とした。

B・4・2 試験溶液の調製

試料 0.2g に内標準物質として TPenT を添加し、25% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でアルカリ分解後、酢酸及

び臭化水素酸を加え酸性とした。これに臭化ナトリウムを加え、ケイソウ土カラムに負荷した。負荷後トロポロン－ベンゼン溶液で溶出し、ベンゼン溶液を減圧濃縮した。濃縮液をヘッドスペース用バイアルチューブに入れ、イソオクタン、酢酸緩衝液、臭化ナトリウム及びテトラエチルホウ酸ナトリウム水溶液を加え、激しく振とうした。上層を分取し、n－ヘキサンでさらに 2 回抽出した。これを Sep-Pak Plus フロリジルカラムに負荷し、酢酸エチル－ヘキサン溶液で溶出した。遠心濃縮後 n－ヘキサンにて試験溶液 0.2mL とした。

C. 研究結果

C・1 毛髪試料中の分析結果

毛髪試料 57 検体についてブチルスズ化合物の測定をした (Table 1)。内訳は男性 12 検体、女性 45 検体であった。不検出であった検体は検出限界値を充て、平均値を算出した。全体及び男女の平均値、最大値、最小値及び検出率は Table 2 に示した。MBT、DBT 及び TBT の平均値はそれぞれ 0.145 μ g/g 以下、0.04 μ g/g 以下、0.065 μ g/g 以下であった。MBT、DBT 及び TBT の検出率についてはそれぞれ 80.7%、68.4%、14.0% となった。

C・2 妊婦生体試料中の分析結果

毛髪のほかに臍帯、母体血、臍帯血及び母乳の分析を行った (Table 4)。毛髪は 4 検体すべてから MBT (0.971～0.110 μ g/g) 及び DBT (0.41～0.01 μ g/g) が検出された。4 検体中 1 検体 (No.3) から TBT (0.084 μ g/g) が検出された。臍帯は 3 検体中 2 検体から MBT (0.008、0.023 μ g/g) が検出された。母体血及び臍帯血については血清試料

においていずれも不検出であったが、全血試料では母体血及び臍帯血はともに全ての検体から MBT ($0.012 \sim 0.067 \mu\text{g/g}$) が検出され、DBT は 6 検体中 2 検体から検出 (0.01 、 $0.02 \mu\text{g/g}$) された。母乳については 3 検体中 2 検体から MBT (0.073 、 $0.074 \mu\text{g/g}$) が検出され、3 検体中 1 検体 (No.1) から DBT ($0.06 \mu\text{g/g}$) が検出された。

D. 考察

ヒト毛髪 57 検体中の全ブチルスズ化合物の検出率が 86% (Table 2) となったことから有機スズ化合物のヒトへの暴露が大きいことが推察された。全体の TBT の平均値 ($0.065 \mu\text{g/g}$ 以下) は、男性の毛髪 1 検体 (No.20) から検出された異常に高い分析値 $3.332 \mu\text{g/g}$ を除くと $0.007 \mu\text{g/g}$ 以下となり、女性の平均値 ($0.007 \mu\text{g/g}$ 以下) と同じ値となった。ブチルスズ化合物は TBT から DBT 及び MBT へと分解、代謝が進むに従って検出率及び濃度が高くなる傾向があり (Table 2)、MBT の分析値が高い検体は DBT の濃度も高い傾向にあった (Fig. 1)。これらのことからヒトの多くは過去に環境中に存在する TBT 及び DBT の暴露を受けたものと思われる。

男性の毛髪である試料 No.20 から高い濃度の TBT が検出された。毛髪提供者は北海道在住の定置網等の漁具を取り扱う漁業従事者であった。家族の分析結果は Table 3 のグループ番号 1 の試料 No.9 と No.10 であるが、いずれも TBT の検出は認められず、代謝物である MBT、DBT が No.20 より高い濃度で検出された。検出された TBT は、No.20 の代謝物濃度が低いことから洗浄しきれず毛髪表面に残留したものと思われる。

従って船底塗料や漁網防汚剤として使用禁止、自粛がされているものの一部に使用実態の疑いが認められた。

毛髪試料 57 検体中 7 家族についてグループ化し Table 3 にまとめた。グループ番号 1 ～ 5 については家族性が認められるような傾向もあるがグループ番号 6 及び 7 の家族もあり今後の検討が必要と思われる。

妊婦の生体試料については Table 4 にまとめた。いずれも神奈川県在住で年齢は 27 ～ 39 才であった。血液は血清と全血を分析した。No.1 は毛髪濃度や母乳濃度が高いにもかかわらず、血清からはいずれのブチルスズ化合物も認められなかった。一方、全血の母体血及び臍帯血のおおの 3 検体、合計 6 検体からはいずれも MBT が検出され、その濃度については提供者ごとの母体血と臍帯血でほぼ同じ濃度であった。これらのことからブチルスズ化合物は血清成分以外の血液成分と結合している可能性が考えられた。また、臍帯の 3 検体中 2 検体から MBT が検出され、母体血及び臍帯血の分析結果を合わせると母体側から胎盤を通して胎児側にブチルスズ化合物が移行している可能性が示唆された。母乳については 3 検体中 2 検体から MBT が、1 検体から DBT が検出され、授乳によっても乳児への暴露が考えられた。また、毛髪濃度、血液濃度、臍帯濃度及び母乳濃度は相関性があるのではないかと思われた。今後、妊婦生体試料については統計処理を行うための例数を分析する必要があると思われた。

なお、毛髪中からブチルスズ化合物を高濃度に検出した No.9、10、20、22、23 のクロマトグラムを Fig.2 に、また No.3 の妊婦生体試料のクロマトグラムを Fig.3 に示し