

表3-5 PCB測定結果(血液サンプル)

Congeners	(BZ#)	TEF	Sample No.												
			M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	O01	O02	O03	O04	O05
2,4,4',5-TetraCB	#74	***	3.8	1.3	2.4	5.4	3.4	2.2	5.6	3.8	2.2	7.6	1.9	1.1	2.1
2,2',4,4',5-PentaCB	#118	0.0001	5.6	2.2	3.2	11.3	4.7	3.3	7.2	4.8	4.1	13.6	2.5	3.0	4.0
2,2',4,4',5-PentaCB	#99	***	1.9	0.9	1.4	6.8	2.1	0.9	2.9	1.8	2.8	6.2	2.2	1.6	1.6
2,2',3,4,4',5-HexaCB	#138	***	5.9	2.3	4.1	20.8	8.2	4.0	14.4	8.9	7.5	23.4	7.5	5.2	6.9
2,2',3,4',5,5'-HexaCB	#146	***	1.5	0.5	1.2	4.9	1.9	1.5	4.5	2.8	2.0	8.0	1.7	1.6	2.1
2,2',4,4',5,5'-HexaCB	#153	***	11.7	4.9	9.7	38.8	16.1	11.9	35.2	23.0	14.4	55.2	14.5	11.1	17.2
2,3,3',4',5,6-, 2,3,3',4',5',6-HexaCB	#163,164	***	2.2	0.8	1.8	7.7	3.3	3.0	8.5	5.2	2.8	13.1	3.1	2.4	4.2
2,3,3',4,4',5-HexaCB	#156	0.0005	0.9	0.4	0.6	3.4	1.7	1.6	3.8	2.7	1.3	5.8	1.6	1.1	2.0
2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB	#170	***	1.5	0.5	1.4	5.4	2.7	2.9	6.1	4.3	2.1	10.6	2.9	2.2	3.9
2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	#180	***	6.3	2.8	7.2	19.7	11.1	14.6	26.9	20.2	8.0	46.0	10.1	8.5	15.7
2,2',3,4,4',5,6-, 2,2',3,4',5,5',6-HeptaCB	#182,187	***	2.3	0.9	2.4	9.7	3.9	3.1	9.3	6.0	4.2	18.2	4.0	3.6	5.3
分析血液脂肪量(mg)			4.0	4.1	4.6	4.9	5.5	5.3	3.9	4.9	4.3	4.6	5.6	3.9	4.5

表3-6 PCB測定結果(血液サンプル)

Congeners	(BZ#)	TEF	Sample No.												
			O06	O07	O08	O09	O10	W01	W02	W03	W04	W05	W06	W07	W08
2,4,4',5-TetraCB	#74	***	1.8	0.8	1.4	1.9	6.3	1.4	5.7	2.4	5.9	4.3	5.8	2.6	1.8
2,2',4,4',5-PentaCB	#118	0.0001	3.6	1.9	2.4	3.7	10.4	3.4	10.0	4.7	10.9	2.4	9.8	5.3	4.0
2,2',4,4',5-PentaCB	#99	***	2.4	1.0	1.5	1.7	5.1	2.3	6.2	2.4	6.2	4.0	4.4	2.5	2.0
2,2',3,4,4',5-HexaCB	#138	***	8.2	3.4	5.2	7.1	15.7	5.3	19.9	5.7	15.2	9.8	13.8	6.7	5.6
2,2',3,4',5,5'-HexaCB	#146	***	2.1	0.7	1.5	2.0	5.2	1.7	7.2	1.6	6.2	3.9	5.9	2.5	1.7
2,2',4,4',5,5'-HexaCB	#153	***	16.2	6.4	10.8	16.3	34.6	12.3	50.6	11.8	38.9	24.9	37.6	18.2	12.9
2,3,3',4',5,6-, 2,3,3',4',5',6-HexaCB	#163,164	***	3.6	1.4	2.4	3.3	9.8	2.5	11.4	2.6	8.7	6.0	9.1	3.6	2.6
2,3,3',4,4',5-HexaCB	#156	0.0005	1.6	0.7	1.0	1.7	4.0	1.0	5.9	1.2	4.0	2.5	4.5	1.6	1.1
2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB	#170	***	2.9	1.2	1.8	3.1	6.1	1.5	9.0	1.8	5.5	3.1	5.8	2.4	1.7
2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	#180	***	11.3	4.2	6.6	13.2	20.0	6.0	28.9	5.4	18.7	12.2	22.4	8.2	6.2
2,2',3,4,4',5,6-, 2,2',3,4',5,5',6-HeptaCB	#182,187	***	4.7	1.7	3.0	4.9	9.8	4.0	14.9	3.2	13.2	7.4	11.0	4.8	3.5
分析血液脂肪量(mg)			4.3	3.9	3.8	3.9	4.2	6.5	7.6	8.9	6.3	5.8	5.9	6.3	5.0

表3-7 PCB測定結果(血液サンプル)

Congeners	(BZ#)	TEF	Sample No.											
			W09	W10	Y01	Y02	Y03	Y04	Y05	Y06	Y07	Y08	Y09	Y10
2,4,4',5-TetraCB	#74	***	2.6	1.1	6.3	2.7	1.2	1.9	4.4	2.0	2.8	7.9	6.0	29.1
2,2',4,4',5-PentaCB	#118	0.0001	5.1	3.1	6.1	5.8	4.0	5.4	7.6	5.7	7.6	11.8	18.5	56.0
2,2',4,4',5-PentaCB	#99	***	2.5	1.3	2.6	3.1	1.4	1.9	4.4	1.8	4.1	5.8	8.3	22.4
2,2',3,4,4',5-HexaCB	#138	***	8.0	4.6	9.3	8.6	4.6	6.8	15.6	6.0	12.3	16.6	20.6	63.9
2,2',3,4',5,5'-HexaCB	#146	***	2.6	1.4	4.5	2.3	1.9	2.5	5.7	3.0	4.1	5.6	5.8	22.4
2,2',4,4',5,5'-HexaCB	#153	***	19.3	10.2	27.5	19.2	12.4	18.1	38.5	18.7	30.3	37.5	41.2	152.3
2,3,3',4',5,6-, 2,3,3',4',5',6-HexaCB	#163,164	***	4.1	2.0	8.8	3.6	2.4	3.8	8.5	4.7	5.7	8.1	8.4	30.9
2,3,3',4,4',5-HexaCB	#156	0.0005	2.3	0.9	4.2	1.5	1.0	1.8	3.8	1.5	2.3	3.4	3.4	12.0
2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB	#170	***	2.7	1.6	6.4	2.4	2.0	3.1	6.3	3.4	5.4	5.5	5.6	21.6
2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	#180	***	9.4	6.0	25.1	9.9	9.2	13.5	26.5	14.3	23.6	23.8	21.3	101.3
2,2',3,4,4',5,6-, 2,2',3,4',5,5',6-HeptaCB	#182,187	***	5.2	2.8	9.2	5.6	4.5	6.1	12.5	7.6	11.6	12.9	13.8	57.8
分析血液脂肪量(mg)			6.2	4.9	4.7	3.8	4.8	4.2	5.4	5.1	6.8	5.4	7.4	7.4

厚生労働科学研究費補助金(化学物質リスク研究事業)  
分担研究報

微量な母乳試料に対するポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)  
の分析法に関する研究

分担研究者 太田 壮一 摂南大学助教授

研究要旨

全国12箇所より採取した母乳試料105検体について、微量な母乳試料中の臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)を、スモールスケール型の硝酸銀シリカゲウカラムクロマトグラフィーにより精製し、その精製試料を高分解能GC/MS(EI-SIM法)にて定量した。本検討における測定対象のPBDEs異性体としては、多くの生体試料中で主要異性体として知られている、TriBDE #28、TeBDEs#47、PeBDE#99、#100及びHxBDE#153、#154の計6種類の異性体について分析を行った。その結果、これら6種のPBDEs総濃度の範囲は、0.1~23 ng/g lipidであり、その汚染レベルはかなり広範囲であることが明らかとなった。また、総濃度に対する寄与率の高い異性体としては、TeBDE#47であり、次に、PeBDE#99、PeBDE#100の順であることが判明した。

A. 研究目的

京都大学大学院医学研究科 小泉昭夫教授より提供していただいた、全国各地 13 箇所から採取された 105 検体の母乳試料を用いて、その試料中のPBDEs を分析し、日本人の母乳の汚染レベルや地域差等についての解析データを提供することを目的とする。

B. 研究方法

(1) 分析試料

初産婦や経産婦別及び採取地域等が判明している母乳試料3mlを用いて分析に供した。

(2) 分析試薬

- ①10 臭素化ジフェニルエーテル:東京化成工業社製
- ②ヘキサブロモベンゼン:和光純薬工業社製

③ジクロロメタン、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル、アセトン:和光純薬工業社製の残留農薬・PCB分析用(それぞれ5000、5000、5000、3000、2000倍濃縮検定品)

④無水硫酸ナトリウム:和光純薬工業社製の残留農薬分析用

⑤トルエン及びn-ヘキサン:それぞれ、和光純薬工業社製、シグマ アルドリッチジャパン社製1級を蒸留により精製したもの

⑥硫酸:和光純薬工業社製の精密分析用

⑦硝酸銀:関東化学社製の特級

⑧水酸化カリウム:和光純薬工業社製の特級

⑨n-ノナン:和光純薬工業社製のダイオキシン分析用

⑩シリカゲル:MERCK社製 silica gel

60 (70~230 mesh、ASTM)

⑩10%硝酸銀シリカゲル：シリカゲルに対し、硝酸銀が10 (w/w) %の割合になるようにシリカゲルに40 (w/w) %硝酸銀水溶液を加え、よく攪拌し減圧下乾燥したもの

⑪PBDEs 標準物質

TriBDE; 2, 4, 4' - (#28)

TeBDE; 2, 2', 4, 4' - (#47)

PeBDE; 2, 2', 4, 4', 5- (#99)

2, 2', 4, 4', 6- (#100)

HxBDE; 2, 2', 4, 4', 5, 5' - (#153)

2, 2', 4, 4', 5, 6' - (#154)

以上、Cambridge Isotope Laboratories 製

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TriBDE; 2, 4, 4' - (#28)

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TeBDE; 2, 2', 4, 4' - (#47)

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PeBDE; 2, 2', 4, 4', 5- (#99)

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-HxBDE; 2, 2', 4, 4', 5, 5' - (#153)

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-HxBDE; 2, 2', 4, 4', 5, 6' - (#154)

以上、Wellington Laboratories 製

(3) 母乳試料中のPBDEsの前処理法

母乳試料の分析法としては、まず、図1に示す方法にて、脂肪を抽出後、その重量を測定した。次に、図2に示した手順に従って前処理を行い、PBDEsの精製を行った。すなわち、母乳試料3-4 mLを25 mLの共栓付試験管に取り、これに内標準物質として<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TriBDE 1種、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TeBDE 1種、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PeBDE 1種、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-HxBDE 2種の計5種を各2 ng および1 mol/L KOH/EtOH (10 %H<sub>2</sub>O) 溶液3 mLを加えた後、1時間振とうした。このアルカリ分解液に、n-ヘキサン3 mL及びヘキサン交換水6 mLを加え、30分振とうした。静置後ヘキサン層を分取して、水層に同僚のn-ヘキサンを加え同様の操作を3回行った。そして、このヘキサン抽出液を合わせ、5%塩化ナトリウム水溶液2 mLを加えて回転するように穏やかに振り動かし、静置後水層を取

り除いた。そして、同様の操作を2回繰り返した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮を行った後、ヘキサンに置換し抽出液とした。さらに、この抽出液試料は、予め調製しておいた硝酸銀シリカゲルカラムクロマトグラフィにより、以下に示す溶出液にて、第1、第2画分に分画精製を行った。第1画分として、n-ヘキサン75 mLにより夾雑物質を除去し、また、第2画分として10%ジクロロメタン/n-ヘキサン150 mLによりPBDEsを溶出させた。そして、この第2画分の溶出液をK.D.濃縮器により約1 mLにまで濃縮した。最後に、この試料を、減圧濃縮により濃縮してヘキサンに置換後、n-ノナン溶液を20 μL添加して、窒素を吹きつけながら濃縮し分析用試料(20 μL)とした。この分析用試料液はキャピラリーカラムを装着したHRGC-HRMSを用いて、EI-SIM法 (Electron Impact-Selected Ion Monitoring) によって定量を行った。

(4) PBDEsの定量方法

PBDEs等については、アイソトープ内標準法を基礎とした、GC/MSによる高精度な微量分析法の確立を試みた。具体的には、(2)の分析試薬に記載した標準品を用いて、キャピラリーカラムの種類、昇温条件、イオン過電圧及びモニタリングイオン、データ処理条件等を中心にPBDEsの最適定量条件の検討を行った。

①分析機器および分析条件

a) 分析機器: Hewlett-Packard 6890 ガスクロマトグラフ (GC) - JEOL JMS-700M 質量分析計 (MS)

b) カラムおよびカラム温度:

3~6 臭化 PBDEs 分析

カラム: J&W 社製 DB-17HT キャピラリーカラム

(30 m x 0.25 mm, 0.25 μm)  
 カラム温度 : 180°C (2 min) - 240°C  
 (3 °C /min) - 340 °C  
 (20°C/min, 10 min)  
 タイムグループ : 3, 4 臭素化体  
 (0 ~ 24.5 min), 5, 6  
 臭素化体 (24.5 ~ 37  
 min)

高分解能 GC/MS

キャリアーガス : He  
 イオン化法 : 電子衝撃型 (EI)  
 注入口、インターフェース及びチャンバー温度 : 260、260 及び 260°C  
 イオン化電圧 : 42 eV  
 イオン化電流 : 600 μA  
 イオン加速電圧 : 10 kV  
 分解能 : 10000

【実験フローシート; 図1, 2】

母乳試料 3~4 mL

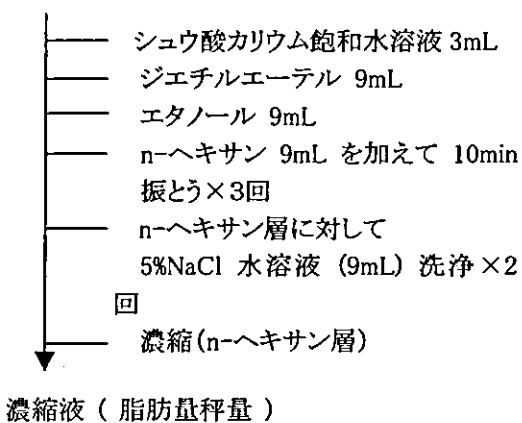
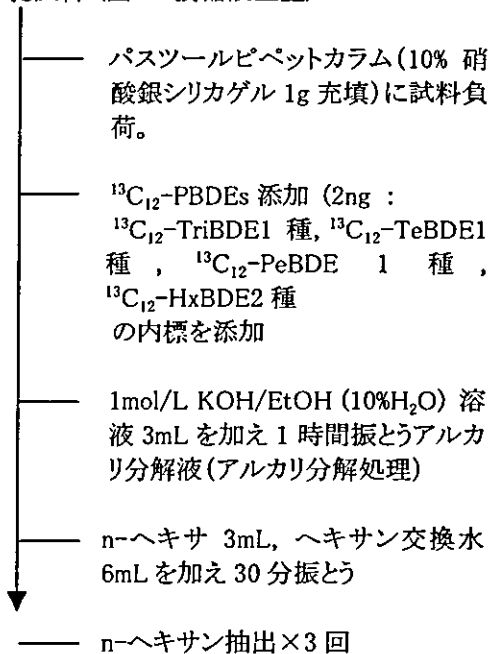


図1 母乳試料中の脂肪抽出法

母乳試料 (図1の濃縮液全量)



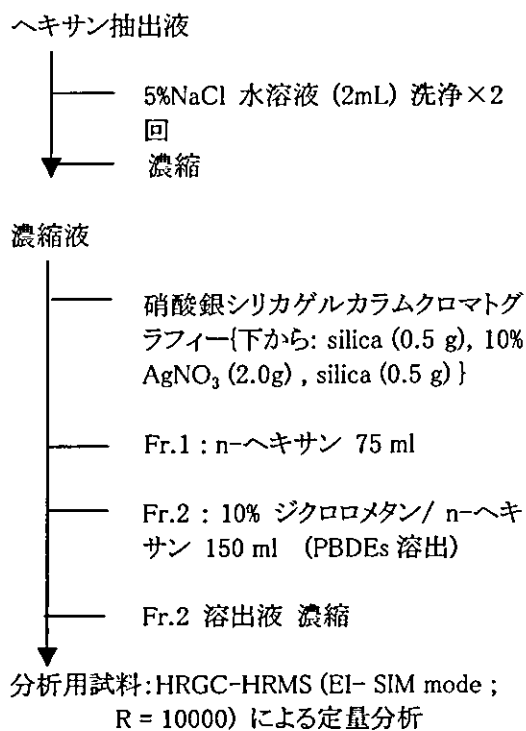


図2 母乳試料中のPBDEsの前処理  
(抽出・精製)法

### C. 研究結果

#### (1) 10%硝酸銀シリカゲルを充填したスモールスケールカラムによるPBDEsの精製法の検討

今回の検体量が著しく少ない(母乳 3 mL)ことより、より高精度な分析を目的として、従来型のカラムに対して、パスツールピペットを用いて改良したスモールスケール型のカラムを用いて検討を行った。すなわち、精製効果の高い微量検体用のPBDEsの分析法を開発するために、まず、充填剤の選択に関する検討を行った。従来からPBDEsの精製時に繁用されている多層シリカゲルカラムクロマトに用いられている、硫酸シリカゲル、水酸化カリウムシリカゲル及び硝酸銀シリカゲルをそれぞれ単独あるいは組合わ

た場合における、母乳試料中のPBDEsの精製度を、高分解能GC/MSのクロマト上で検討した。その結果、硝酸銀シリカゲル単独で使用した場合でも、極めて良好な分析データが得られることが観察された。次に、母乳試料 3 mLを精製するために、最適な充填剤量の検討を試みたところ、2.0gの充填量で十分な精製効果が認められたことより、本研究では、10%硝酸銀シリカゲル 2.0gの上下にシリカゲル 0.5gをサンドイッチ型に充填したスモールスケールカラムを駆使することによって、精製操作を進めることにした(図2)。

#### (2) 高分解能GC/MSにおけるPBDEsの最適なモニタリングイオンと検出・定量下限値の検討

ハロゲン化合物の特性として、イオン化される際に親イオン以外にも、種々の娘イオンピークが検出される。一般的には親イオンを検出してモニターしながら定量する機会が多いが、今回測定対象となるような臭素系化合物においては、しばしば臭素が脱離した娘イオンピークの強度の方が高く、その分子イオンピークを検出する場合の方が、高感度に測定できる場合が多いことがある。そこで、本検討では、TriBDE~HxBDEの標準品を用いて、最適なモニタリングイオンの選定を試みた。図3は、その時のTriBDE#28とTeBDE#47のマススペクトルの一例を示したものである。3及び4臭化ジフェニルエーテルについては、図3に示す様に、親イオンである $[M+2]^+$ 及び $[M+4]^+$ の強度が最も高いことが観察された。一方、5及び6臭素化ジフェニルエーテルのそれは親イオンから臭素原子が2個脱離したフラグメントイオン $[M+4-2Br]^+$ 、 $[M+6-2Br]^+$ 及び $[M+8-2Br]^+$ の強度が最も高い結果となった。しかし、5及び6臭素化体においても、

親イオンと娘イオンの強度比は比較的差が小さく、親イオンピークの測定でも、十分な高感度測定が可能であることが認められた。

従って、今回検討対象とした3~6臭素化体に関しては、全て親イオンピークを選択して定量することとした(表1)。

図3 TriBDE#28とTeBDE#47のマススペクトルにおけるモニタリングイオンの比較

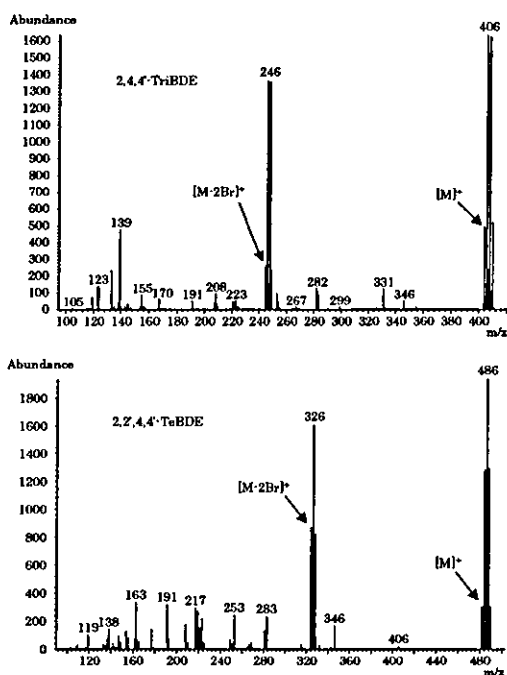


表1 PBDEsにおけるSIM測定法の設定精密質量数と相対強度比

PBDEs	精密質量数			相対強度比		
	[M+2] <sup>+</sup>	[M+4] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup>	[M+2] <sup>+</sup>	[M+4] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup>
TriBDE	405.8027	407.8007		1.0	0.98	
TeBDE	483.7132	485.7112		0.68	1.0	
PeBDE		563.6217	565.6197		1.0	0.98
HxPBDE		641.5322	643.5302		0.77	1.0

そして、このモニタリングイオンを選択して、HRGC/HRMSを用いて測定した場合における母乳試料中のPBDEsの検出下限値と定量下限値の比較を行った(表2)。その結果、検出下限値において、Tri/TetraBDE 2, PentaBDE 5, HexaBDE 10 pg/g lipid のレベルで観察された。

#### D. 考察

本研究の遂行には、微量の母乳試料に対するPBDEsの高精度分析法を確立する必要があった。すなわち、大量かつ種々の充填剤を用いて精製する場合、その精製効果は上がるものの、充填剤そのものに対して、測定対象化合物が非特異的な吸着現象を起こすことにより、回収率が著しく悪くなる恐れがある。また、繁用されている多層シリカゲルカラムクロマト法は、本研究室で考案したものであるが、このカラムの長所は、環境及び生体試料に対して、ほぼオールマイティーに対応できるものの、熟練した者による種々の充填剤を積層して調製するという煩雑な操作があるという短所も内包している。それ故に、今回、母乳を対象試料とした場合においては、必ずしも全ての充填剤を用いる必要がないことが推定されたことから、PBDEs精製のための種々の充填剤や量に関する検討を行ったところ、10% 硝酸銀シリカゲルを単独で用いた場合でも、十分な精製効果が得られることが判明した。

次に、測定時において問題となる、最適な測定用のモニタリングイオンに関する検討を行ったところ、今回、測定対象とした3~6臭素化体では、親イオンピークを中心に測定すれば、微量な母乳試料でも、PBDEsを高感度に測定することが可能であることが認められた。ただし、予試験的に行った、7臭素化体以上のPBDEs標準品の検討結果においては、娘イオ

ンピークの方が、高臭素化体になればなるほど、その強度は高いことが観察された。また、検出及び定量下限値の検討結果より、今回確立した分析法は微量な母乳試料中のPBDEsの定量に対しても、十分に適応可能であることが判明した。

#### E. 結論

以上の検討結果より、微量な母乳試料に対する、10% 硝酸銀シリカゲルを用いたスモールスケールカラムによる前処理法を基礎とした高分解能GC/MSによる高精度迅速分析法を確立することが可能となった。

#### F. 健康危険情報

なし

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表・その他

(1) S.Ohta, T.Okumura, H.Nishimura, T. Nakao, O. Aozasa, H. Miyata, Characterization of Japanese pollution by PBDEs, TBBPA, PCDDs/DFs, PBDDs/DFs AND PXDD/DFs observed in the long g-term stock-fishes and sediments. The Third International Workshop on Brominated Flame Retardants (BFR 2004, Toronto), pp66-69, 2004.

(2) S.Ohta, T.Okumura, H.Nishimura, T. Nakao, Y. Shimizu, F. Ochiai, O. Aozasa, H. Miyata, Levels of PBDEs, TBBPA, TBPs, PCDDs/DFs, PXDDs/DFs AND PBDDs/DFs in human milk of nursing women and daily milk products. Proceeding of 24th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and

POPs (Berlin), Organohalogen Compounds, Vol. 66, pp2857-2862, 2004.

3) 太田壮一、奥村尚志、西村肇、中尾晃幸、青笹治、清水嘉子、落合富美江、宮田秀明: 母乳及び乳製品中の臭素系難燃剤及び臭素系と臭素化ダイオキシンによる汚染実態、第13回環境化学討論会講演要旨集(静岡) pp552-553

#### H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

##### 1. 特許取得

なし

##### 2. 実用新案登録

なし

##### 3. その他

なし

表2 微量母乳試料用新規分析法におけるPBDEsの検出下限値および定量下限値の比較

pg/g lipid	Tri/TetraBDE	PentaBDE	HexaBDE
検出下限値 <sup>1)</sup>	2	5	10
定量下限値 <sup>2)</sup>	10	20	40

1); S/N=3, 2); S/N=10

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

食事試料のメチル水銀の分析に関する研究

分担研究者 蜂谷 紀之国立水俣病総合研究センター室長

研究要旨

メチル水銀は海洋中などで無機水銀の有機化によって生じ、一般水系環境の食物連鎖を通じて海産動物・魚介類に微量蓄積している。このような魚介類等の日常摂取を通じたメチル水銀曝露量を推定するため、2003年から2004年にかけて全国各地において生体試料バンクが収集した食事試料についてメチル水銀濃度の分析を行った。その結果、メチル水銀曝露の推定量に地域差が認められ、これは採取した食事試料中の魚介類の存在などに関連していた。

A. 研究目的

メチル水銀は強い神経毒性を有する環境化学物質である。メチル水銀は海洋など水系環境において、微生物などによる無機水銀のメチル化によって生じ、水系食物連鎖を通じて生態系に蓄積する。そのため、魚介類や海洋哺乳類には食物連鎖順位などと密接に関連して微量のメチル水銀が含まれている。人体のメチル水銀曝露のほとんどはこれら魚介類・海洋哺乳類摂取によるものであり、日本など海産物摂取量が多い場合には、メチル水銀曝露量も高くなる。メチル水銀のこのような日常的摂取レベルにおいても、胎児期曝露による軽微な発達影響の可能性が指摘されているが、このような低濃度メチル水銀のリスクに関しては、日本の集団における安全マージン

は必ずしも十分な状況にはない。したがって、集団におけるメチル水銀の曝露評価をおこなうことはそのリスクマネジメントにおいてきわめて重要な課題である。昨年度は、人体曝露評価のための生体・食事試料バンクを利用して、わが国における過去の推移を含む曝露量評価を行った。今年度は2003年から2004年に全国区各地で採取した食事試料についてメチル水銀濃度を測定した。

B. 研究方法

試料

メチル水銀の測定に用いた試料は全国8箇所から採取した食事80検体(各10検体)である。採取地および採取日は、秋田県秋田市(2004年2月)、宮城県仙台市(2004年2月)、東京都



(2004年2月), 岐阜県高山市(2004年10月), 兵庫県西宮市(2003年12月~2004年3月), 和歌山県和歌山市(2003年12月~2004年1月), 高知県高知市および南国市(2004年1~2月), 沖縄県(2004年2月~3月)であった。

#### メチル水銀の分析

##### 生体試料の可溶化と脱脂

50mlのプラスチック製遠心管に1~2gの食事試料を精秤採取し, 1mlの0.5%シスチンと2mlの5N NaOHを加え, 湯煎にて70°Cで60分間時々攪拌しながら加熱した。冷却後これに純水を加えて一定量(10.0ml)にし, 20mlのクロロホルムを加えて10分間振盪し, 10分間遠心したのちの下層のクロロホルムを吸引除去した。次に20mlのヘキサンを加えて10分間振盪し10分間遠心して上部のヘキサンを除去し, 残った水溶液をメチル水銀含有層として水銀測定に用いた。

##### メチル水銀の測定

食事試料の可溶化脱脂処理液の1.0ml又は2.0mlを15mlプラスチックチューブに移した。これをハロゲン酸酸性にする為に3.0mlの4N HBrを加え, メチル水銀遊離剤としての2M  $\text{CuCl}_2$ を0.5mlを加え, 更にトルエンの6.0mlを加えて振盪(10分間)遠心(10分間)し, 4.0mlトルエン層を別のプラスチックチューブに分取した。これにシスチン-アセテート(0.5% Cysteine-HCl-1.2%  $\text{CH}_3\text{COONa}$ )溶液の1.0mlを加えて振盪(10分間)後, 遠

心(10分間)し, 上層のトルエンを除去した。残ったシスチン-アセテート溶液を用いて加熱気化原子吸光法により水銀量を測定した。検量線はメチル水銀の標準品によりシスチン溶液調整し, 試料と同様に酸度や溶液量を調整し, 抽出分離してメチル水銀を測定して作成した。この方法は, 日本国のメチル水銀分析の公定法(旧厚生省)の一部を修正し適用したものである。

本報告書においては, メチル水銀量は慣例にしたがって水銀量で表す。

#### 倫理

本研究の遂行にあたっては, 国立水俣病総合研究センター研究倫理安全委員会の承認を受けた。

### C. 研究結果

#### 食事中水銀濃度

測定した80検体についてのメチル水銀濃度および総水銀濃度を表1に示す。この結果, 食事試料のメチル水銀濃度の算術平均±SDは $2.09 \pm 2.59$  ng/g, 幾何平均は1.25 ng/g, 範囲は0.12-15.50 ng/gであった。また, 総水銀濃度については, 算術平均±SDが $2.61 \pm 3.14$  ng/g, 幾何平均は1.63 ng/g, 範囲は0.20-19.93 ng/gで, 食事中の総水銀に対するメチル水銀の占める割合は平均79.1%(範囲38.4%-151.1%)であった。表1のデータから計算した地域別の食事中メチル水銀濃度および同総水銀濃度の幾何平均を表2に示した。この結果, 8地域

表1 検体別メチル水銀(MeHg)および総水銀(総 Hg)濃度

都県	No	MeHg (ng/g)	総 Hg (ng /g)	Me/総 (%)	左より続く				
秋田	AKT 1	1.01	1.11	91.3	HYG 3	0.60	0.74	80.7	
	AKT 2	5.05	6.22	81.2	HYG 4	1.38	1.58	87.3	
	AKT 3	2.53	2.68	94.3	HYG 5	1.91	2.70	70.6	
	AKT 4	3.55	5.06	70.1	HYG 6	4.60	4.05	113.4	
	AKT 5	0.52	0.86	60.7	HYG 7	1.05	1.11	94.9	
	AKT 6	5.00	4.83	103.6	HYG 8	1.37	1.25	109.9	
	AKT 7	0.12	0.20	60.5	HYG 9	1.84	2.17	84.7	
	AKT 8	4.21	2.79	151.1	HYG 10	1.99	1.68	118.7	
	AKT 9	2.62	2.39	109.7	和歌山	WKY 1	4.48	7.86	57.0
	AKT 10	0.50	0.47	105.7		WKY 2	0.66	1.53	42.8
宮城	MYG 1	0.96	1.01	95.0		WKY 3	2.72	4.18	65.1
	MYG 2	2.02	2.91	69.5		WKY 4	2.46	3.26	75.3
	MYG 3	1.72	1.70	100.9		WKY 5	0.63	1.17	54.0
	MYG 4	1.12	1.22	91.8		WKY 6	1.01	1.74	58.1
	MYG 5	0.42	0.53	78.1		WKY 7	0.95	1.71	55.8
	MYG 6	0.96	0.94	102.6		WKY 8	0.53	0.98	53.9
	MYG 7	1.88	2.61	72.3		WKY 9	0.87	1.16	75.5
	MYG 8	0.72	1.04	69.0		WKY 10	6.27	7.79	80.5
	MYG 9	0.67	0.84	80.4	高知	KCH 1	0.40	0.92	43.3
	MYG 10	2.57	2.72	94.7		KCH 2	7.21	13.18	54.7
東京	TKO 1	0.36	0.41	87.6		KCH 3	15.50	16.93	91.6
	TKO 2	1.90	2.33	81.5		KCH 4	12.32	14.12	87.3
	TKO 3	0.95	1.63	58.5		KCH 5	7.93	10.43	76.1
	TKO 4	0.44	0.54	80.4		KCH 6	2.94	3.57	82.2
	TKO 5	1.38	1.29	107.2		KCH 7	0.55	1.22	45.0
	TKO 6	0.98	1.20	81.7		KCH 8	2.36	3.21	73.6
	TKO 7	5.93	5.57	106.4		KCH 9	3.04	4.40	69.2
	TKO 8	0.40	0.81	49.9		KCH 10	4.56	5.68	80.3
	TKO 9	1.92	2.63	73.1	沖縄	OKN 1	0.35	0.90	38.4
	TKO 10	1.51	1.72	88.0		OKN 2	0.36	0.44	82.3
岐阜	TKY 1	0.95	0.85	111.8		OKN 3	0.87	1.11	78.4
	TKY 2	1.98	1.61	122.8		OKN 4	0.39	0.55	69.9
	TKY 3	0.35	0.33	105.7		OKN 5	0.58	0.74	78.2
	TKY 4	0.95	1.83	51.6		OKN 6	0.53	0.76	69.5
	TKY 5	5.52	7.30	75.7		OKN 7	0.57	0.97	58.4
	TKY 6	0.25	0.37	66.1		OKN 8	1.53	1.89	81.2
	TKY 7	0.36	0.45	79.6		OKN 9	0.53	0.80	65.9
	TKY 8	2.38	3.33	71.5		OKN 10	0.47	0.88	53.2
	TKY 9	0.67	0.73	92.2	全地域	算術平均	2.09	2.61	79.1
	TKY 10	0.43	0.64	66.0		SD	2.70	3.28	21.3
兵庫	HYG 1	1.10	1.33	82.3		幾何平均	1.25	1.63	
	HYG 2	0.34	0.74	46.6		min	0.12	0.20	38.4
						max	15.50	16.93	151.1

の中で平均メチル水銀濃度がもっとも高かったのは高知の 3.43 ng/g で、もっとも低かった沖縄の 0.55 ng/g と比較して 6.2 倍の開きがあった。

#### メチル水銀摂取量

食事重量とメチル水銀濃度からメチル水銀摂取量の推定値を求め、この地域別平均値を表 3 に示した。

表2 食事中メチル水銀濃度および総水銀濃度の地域別幾何平均

都県	n	メチル水銀濃度 (ng/g)			総水銀濃度 (ng/g)			MeHg/総Hg (%)
		幾何平均	最小	最大	幾何平均	最小	最大	
秋田	10	1.55	( 0.12 - 5.05)		1.73	( 0.20 - 6.22)		92.8
宮城	10	1.13	( 0.42 - 2.57)		1.34	( 0.53 - 2.91)		85.4
東京	10	1.10	( 0.36 - 5.93)		1.39	( 0.41 - 5.57)		81.4
岐阜	10	0.85	( 0.25 - 5.52)		1.05	( 0.33 - 7.30)		84.3
兵庫	10	1.31	( 0.34 - 4.60)		1.52	( 0.74 - 4.05)		88.9
和歌山	10	1.43	( 0.53 - 6.27)		2.35	( 0.98 - 7.86)		61.8
高知	10	3.43	( 0.40 - 15.50)		5.04	( 0.92 - 16.93)		70.3
沖縄	10	0.55	( 0.35 - 1.53)		0.84	( 0.44 - 1.89)		67.5
全地域	80	1.25	( 0.12 - 15.5)		1.63	( 0.20 - 16.93)		79.1

表3 地域別メチル水銀摂取推定値と献立中の魚介類

地域	n	食事重量 g/人/日	魚介類(特定魚種)献立		メチル水銀摂取量		安全摂取基準比(%)	
			品目数/人/日		μg/週	μg/kg/週	対厚労	対 JECFA
秋田	10	1964.3	2.4	(0.1) <sup>1)</sup>	21.0	0.42	12.4	26.3
宮城	6 <sup>2)</sup>	2376.0	1.5	(0)	20.9	0.42	12.3	26.2
東京	10	2019.3	2.1	(0.2)	15.3	0.31	9.0	19.1
岐阜	10	2304.3	1.7	(0)	13.8	0.28	8.1	17.2
兵庫	10	1610.2	1.6	(0)	8.0	0.16	4.7	10.0
和歌山	10	1937.7	3.2	(0.1)	19.2	0.38	11.3	24.0
高知	10	1926.3	2.7	(0.6)	45.9	0.92	27.0	57.4
沖縄	10	1199.3	0.9	(0)	4.4	0.09	2.6	5.5
全地域	76	1893.0	2.0	(0.13)	29.4	0.59	17.3	36.8
幾何平均					15.0	0.30	8.8	18.7

<sup>1)</sup> 特定魚種とはマグロ、カツオ、キンメダイの3種で内数

<sup>2)</sup> 食事重量が不明の4検体を除く

メチル水銀の摂取は魚介類別の摂取量に依存しているが、用いた食事検体のデータから魚介類別の摂取量を知ることが困難であったため、その代わ

りに献立の中の魚介類品目数を調べ、一人1日あたりの魚介類献立数として地域ごとの平均を表3に示した

この計数対象は、献立の中に含まれる魚介類（サケ、サバ、マグロ、白身フライ、エビ、シジミ、など）およびその加工品（筋子、たらこ、など）で、これにはツナマヨネーズおにぎり、シーチキンサンドイッチなどもそれぞれ1品目として数えた。また、マグロ、カツオ、キンメダイの3魚種についてはメチル水銀摂取との関連性がとくに強い特定魚介類として、同様に1日あたりの平均献立数を表3（魚介類献立数の内数）に示した。

この結果、メチル水銀摂取量をもっとも高かった高知で採取した食事試料が、魚介類の献立数、特定魚種献立数ともに最大であった。このほか、メチル水銀摂取量が比較的高かった地域のうち、秋田、和歌山なども、魚介類および特定魚種の献立数が比較的多くなる傾向があった。しかしながら、地域ごとのメチル水銀平均摂取量と魚介類献立数の関係を図1に示したが、相関係数  $r=0.63$  ( $v=7$ ) で、有意な相関性は検出できなかった。

つぎに、80 検体それぞれについて、

検体ごとに含まれる魚介類の献立数とメチル水銀濃度の関係を図2に示した。この結果においても、一般に食事中のメチル水銀濃度が魚介類の存在と関連する傾向がうかがわれた。さらに図3に示すように、食事中のメチル水銀濃度は、3種の特定魚種であるマグロ、カツオ、キンメダイの存在と関連している傾向がみられた。

得られたメチル水銀摂取推定値を国内外の安全摂取基準と比較すると、表3に示したように、一人あたりの週間メチル水銀摂取量の幾何平均は  $15.0 \mu\text{g}/\text{人}/\text{週}$  で、これは現行の厚生労働省の暫定的摂取量限度の  $8.8\%$  に相当した。また、メチル水銀摂取量をもっとも高かった高知についてのメチル水銀推定摂取量の幾何平均は  $45.9 \mu\text{g}/\text{人}/\text{週}$  で厚生労働省基準値の  $27\%$  であった。また、一人あたりの体重を  $50 \text{ kg}$  と仮定すると、体重あたりの週間摂取量は、全地域の幾何平均で  $0.59 \mu\text{g}/\text{kg-bw}/\text{週}$  と推定され、これは JECFA の暫定耐容週間摂取量 (PTWI) の  $18.7\%$  であった。

図1 地域別メチル水銀摂取量と献立中魚介類

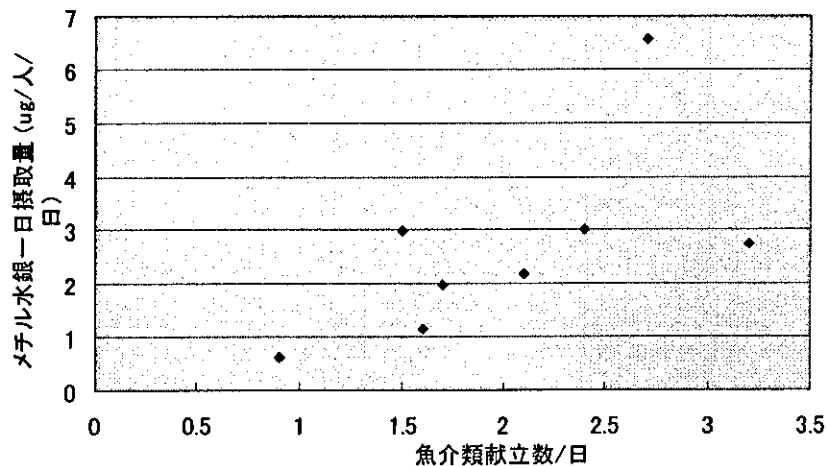


図2 食事中メチル水銀濃度と魚介類

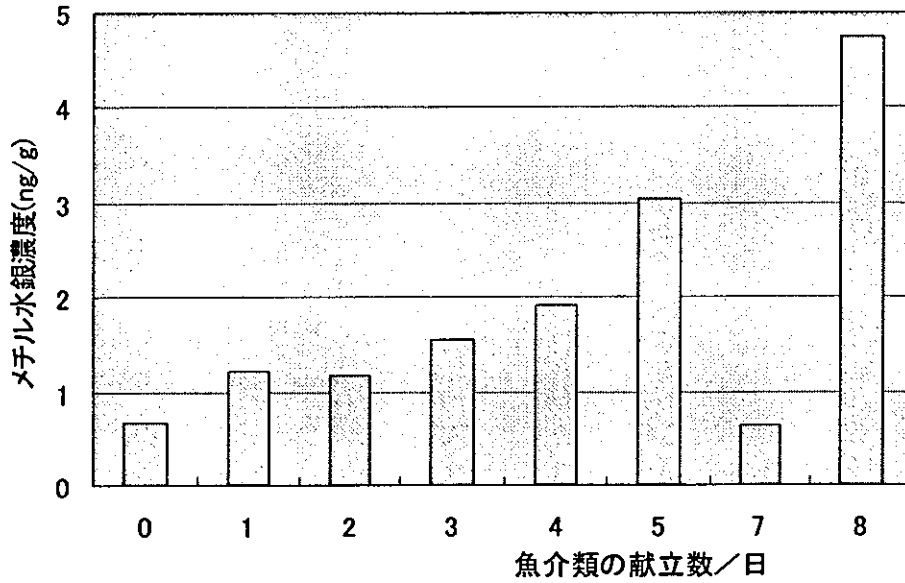
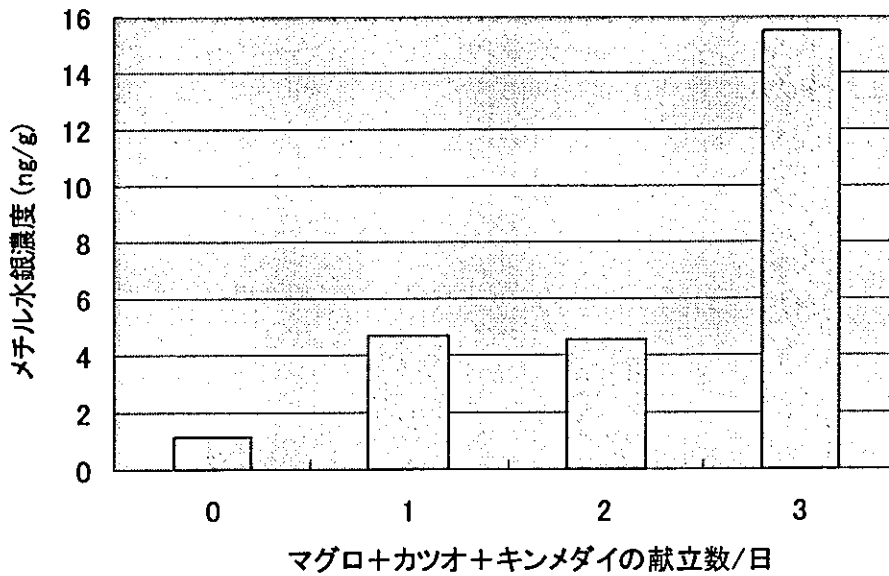


図3 食事中メチル水銀と特定魚種



D. 考察

メチル水銀は強い神経毒性を有する環境化学物質で、その曝露経路は魚介類等の摂食によるものが90%以上とされる。このような日常的な一般魚

介類等の摂取による曝露量レベル付近においても、胎児における軽微な発達影響が生じる可能性が大規模疫学調査によって指摘されている。日本では栄養素摂取における海産物・魚介類

の依存性が大きく、この集団におけるメチル水銀の曝露評価は、メチル水銀のリスクマネジメントにおいて必須で、生体試料バンクを利用したメチル水銀濃度の測定と集団曝露量の推定は、きわめて大きな意義を有する。

本分担研究では、2003年から2004年にかけて全国各地で採取した食事試料についてメチル水銀濃度等を測定し、メチル水銀曝露量を推定するとともに、食事内容との関連性を追究した。その結果、週間メチル水銀摂取量の幾何平均は15 µg/人/週であった。この値は、2000年から2004年にかけて国立水俣病総合研究センターが実施した全国毛髪水銀濃度調査の結果から推定される値67.9 µg/人/週（未発表データおよび文献1）ならびに、国立衛生試験所の食品中の有害物質等の評価に関する研究（平成13年度）によるマーケットバスケット法による推定水銀摂取量49 µg/人/週（文献2）と比較しても相当低かった。また、昨年の本分担研究において報告した1979年から1997年にかけてのメチル水銀摂取量の幾何平均100.1 µg/人/週と比べても低かった。このような差違が生じた原因はいくつか考えられる。ここでは、①メチル水銀を比較的多く含む食品はマグロ、カジキ、歯クジラ類などの特定の魚介類・海洋ほ乳に限られるため、サンプリングの誤差を受けやすい。②このような食品の摂取傾向は性、年齢、居住地によって異なり、これらの影響を強く受ける。③これらの魚介類等の摂取は、自家製の

食事か弁当かなど食事の形態によって影響される、などについて考慮する必要がある。

このうち、②のメチル水銀摂取量の地域差については、昨年度の調査で摂取量が高かった宮城が今年度の調査では食事中メチル水銀濃度・摂取量が低かったこと、また、毛髪水銀濃度の地域差ならびに全国の都道府県庁所在地ごとのマグロ摂取傾向などから予測されるメチル水銀曝露量地域差（文献3）が今年度の調査結果では必ずしも明瞭でないことなどから、今回得られた結果の特徴は、食事試料のサンプリング方法との関連性が強いものと考えられる。

今年度の調査でもっとも高いメチル水銀推定曝露量が得られた高知は、マグおよびカツオの消費量も大きく、住民の毛髪水銀濃度も比較的高い状況にあることが分かっている。さらに、今年度の調査においても、食事中メチル水銀濃度は魚介類の摂取、とくにマグロ、カツオ、キンメダイなどに関連することが認められた。このことは低濃度メチル水銀曝露における一部魚介類の摂取の重要性を裏付けるものである。

生体試料のメチル水銀測定においては、蛋白質からのメチル水銀の遊離と回収、脂肪成分など夾雑妨害物質の影響除去などが問題となる。また、公定法によっておこなわれた分析結果の中にも、たとえば、魚介類のメチル水銀：総水銀比が0.9～0.95に比較して低いなど、十分なメチル水銀の回収

が達成されていないと思われる例が少なくなかった。本分担研究で実施したメチル水銀の分別定量法は従来の公定法を改良した方法で、実施も比較的容易である。得られた食事試料中のメチル水銀：総水銀比は0.791で、既報（文献2）ともよく一致している。一方、試料によってはメチル水銀：総水銀比が1.0を外れる例も散見されており、この原因を明らかにするなど、分析法の一層の改良を行うことも重要であると考えられる。

謝辞 メチル水銀および総水銀の分析については、国立水俣病総合研究センター中野篤浩博士および安武章博士のご協力をいただいた。

#### 引用文献

- 1) Yasutake A, Matsumoto M, Ymaguchi M, Hachiya N, Current hair mercury levels in Japanese for estimation of mercury exposure, *Journal of Health Science*, 50, 120-125, 2004
- 2) 松田えり子, 食品中の有害物質の評価に関する研究, 厚生科学研究費補助金, 生活安全総合研究事業平成13年度総括・分担研究報告書
- 3) 蜂谷 紀之, 安武章, 山口雅子, 宮本清香, 衛藤光明, 魚介類を介したメチル水銀曝露のリスクについて(2)日本集団の曝露状況 日本リスク学会第16回研究発表会講演論文集, 16, 273-276, 2003

#### E. 結論

食事中メチル水銀濃度は食事中の魚介類の存在と密接に関連しており、これがメチル水銀曝露量の地域差などを生じる原因になっている。魚介類ごとの摂取パターンは、食事の供給形態によっても異なるため、食事試料の採取方法による影響を受けることがあった。

#### F. 健康危険情報

なし

#### G. 研究発表

##### 1 論文発表

- 1) 蜂谷紀之, リスクコミュニケーションツールとしての毛髪水銀, 公衆衛生, 68, 528, 2004

##### 2 学会発表

- 1) 蜂谷紀之, 中野篤浩, 安武章, 小泉昭夫 保存血液・食事試料を用いた1979年から1997年のメチル水銀曝露量の推定, 第77回日本衛生学会, 日衛誌 60, 244, 2005
- 2) 蜂谷紀之, 安武章, 黒木静香, 宮本清香, 永野匡昭, 衛藤光明, 魚介類を介したメチル水銀曝露のリスク問題(3)大都市部における曝露状況とリスク認知, 第63回日本公衆衛生学会, 日本公衛誌 51, 特別付録 929, 2004
- 3) Hachiya N, M Yamaguchi, M Matsumoto, A Yasutake, Methylmercury exposure level in current Japanese population

through ordinal fish consumption,  
International Workshop on Health  
Effects of Mercury, Dec 2003,  
Belem, Brazil, Rev Paraense de  
Medicina 17, 72-73, 2003

- 4) Hachiya N, A Yasutake, K Miyamoto,  
S Kuroki, M Yamaguchi, K Eto,  
Attitudes about low level  
methylmercury risk problems  
among Japanese consumers,  
International Conference on  
Mercury as a Global Pollutant,  
Jun 2004, Ljubljana, Slovenia,  
RMZ Materials and Geoenvironment,  
51, 610-612, 2004.
- 5) Hachiya N, safety margin and risk  
perception is insufficient on  
exposure to methylmercury among  
Japanese consumers, Agenda and  
Abstract of NIMD Forum 2005 26-27,  
2005.

#### H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

1. 特許取得  
なし
2. 実用新案登録  
なし
3. その他  
なし



厚生労働科学研究費補助金(化学物質リスク研究事業)  
分担研究報告書

難分解性有機フッ素化合物へのヒト曝露に関する研究

分担研究者 小泉 昭夫 京都大学大学院教授

研究要旨

本研究では血清試料中のPFOS類の経年変化、地域差、その他要因を明らかにした。昨年度の研究により、宮城県における過去の血清試料によりPFOS・PFOA濃度がこれまでの25年にわたって、それぞれ、3、14倍に増加したことが明らかになったが、他地域でも同様であるのか、また採集時点を十分にするため、京都における保存血清試料により評価を行った。83年以降、2003年までにPFOAは4倍ほどの上昇が見られ、増加傾向が続いていると考えられた。PFOSでは明らかな増加傾向は見られなかった。現在の国内11地域での比較ではPFOSは郊外の地域で低いものの全国的に大きな違いは見られなかった。一方、PFOAについては近畿で全国的に突出して高い曝露が生じていることが明らかになった。曝露に関する要因では、これまで男女差があることが明らかにされてきたが、PFOA・PFOSの尿中クリアランスの評価を行い、いずれも極めて排泄が乏しく、月経血による排泄と同程度であり、女性に特有の排泄経路であると考えられ、高齢女性で血清中濃度が上昇することも確認された

A. 研究目的

ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)の主要な生産者であった3M社は2000年に、環境中、野生生物への蓄積を理由に、2002年の終わりまでにPFOS・PFOAの生産を停止することを発表し、それらの化学物質の曝露と有害性について注目されるようになった[1]。

PFOS、PFOAによる地球規模での海生哺乳類、鳥類の汚染が報告されている[2, 3]。ヒトへの曝露に関する情報は米国での報告が多く、国内各地域ごとの違い、今後の汚染動向は本研究班の昨年度のパイロットスタディに限られる[4-6]。

本研究では日本におけるPFOS・PFOA曝露の地域的多様性、最近20年間での詳細な経時傾向を調査し、今後のリスク評価・管理のための基礎的情報を提供することを目的とした。また血清中濃度に影響を及ぼす因子として明らかにされた性別についてもより詳細なメカニズムの検討を行った。

B. 研究方法

生物試料中PFOS・PFOAの測定のために高速液体クロマトグラフィ・質量分析法LC/MSを用いた。血清試料では対イオン添加有機溶媒抽出を行い、前処理を行い、LC/MSで分析した[6, 7]。

表1. 研究対象地域と研究対象者の人口特性

Sampling site	Time	Male		female			
		N	Age	N	Age		
(Historical)							
Kyoto	1983	10	37.3±9.0	10	36.8±10.2		
	1987	10	37.1±9.3	10	33.3±9.9		
	1991	10	40.5±11.7	10	34.8±13.6		
	1995	10	38.5±10.1	10	37.5±10.5		
	1999	10	40.6±11.8	10	38.2±12.7		
	2003a	28	36.6±11.7	26	37.1±10.9		
(Geographic)							
Akita city	2004	10	41.7±11.3	BCD	10	37.9±11.8	BC
Sendai city (Miyagi)	2003	10	41.4±12.0	BCD	10	35.1±10.8	ABC
Takayama city	2003-4	10	44.9±8.8	D	10	35.9±10.1	BC
Yoshida county (Fukui)	2004	10	38.9±9.8	BCD	10	39.8±10.2	C
Kyoto city	2003-4a	10	40.0±12.5	BCD	10	36.2±11.9	BC
Nishinomiya city	2003-4a	12	33.9±12.9	AB	15	38.7±8.1	C
Shimonoseki city	2004	10	34.4±10.2	ABC	10	39±10.7	C
Kochi city	2004	10	39.7±10.7	BCD	10	39.2±11.8	C
Naha city	2004	10	35.9±9.1	ABCD	10	33.9±8.9	ABC

1983年から2003年にかけての長期傾向を明らかにするため、生体試料バンクから京都における血清試料を4年間隔で5時点について男女10名ずつ計100検体を無作為に抽出した。

また現在のヒト曝露を国内各地域について評価するため、秋田、宮城、岐阜、福井、京都、兵庫、山口、高知、沖縄の9地域で居住歴があり、20代から50代の男女各10名、計180名について、生体試料バンクから無作為に抽出した。

表1に研究対象集団の特性を掲げる。いくつかの地域で年齢に有意差があるが、これまでの研究から血清中濃

度に影響を及ぼすものではないと判断した。

血清中濃度の男女差の原因の一つとして腎排泄の違いがラットで見られるため、尿中クリアランスを測定するため、20代男女5名ずつ、70代男女5名ずつの血清および尿試料の提供を受けた。

表1に研究対象集団の特性を掲げる。いくつかの地域で年齢に有意差があるが、これまでの研究から血清中濃度に影響を及ぼすものではないと判断した。

血清中濃度の男女差の原因の一つとして腎排泄の違いがラットで見られ

るため、尿中クリアランスを測定するため、20代男女5名ずつ、70代男女5名ずつの血清および尿試料の提供を受けた。

(倫理的配慮)

生体試料の取得のため、京都大学大学院医学研究科・医学部医の倫理委員会に研究計画を申請し、承認を得、文書による説明を行い、文書による同意を得て行った。

### C. 研究結果

京都における血清中PFOA濃度の経年的傾向調査の結果を図1に示す。昨年度の研究では宮城、秋田の保存血清試料を用いた評価で血清中PFOA濃度の増加が見られていたが、京都においてもPFOAの増加が見られ、80年代初め

からの指数関数的に増加し続けていた。

これに対して血清中PFOS濃度の経年変化はPFOAに比べれば緩やかなものであった(図2)。1983年と1999年の間では男女全体の平均に有意差がみられた。

血清中PFOA・PFOS濃度の地域的な傾向を図3に示す。PFOSについて地域間での差は横手市、大和町、仙台市が低いグループを、京都、兵庫、高知で高いグループを作っていた。

PFOAでは京都、兵庫で突出して高い結果となった。

昨年度の研究で明らかになった男女差は本研本研究でもほぼ一貫して確認された。

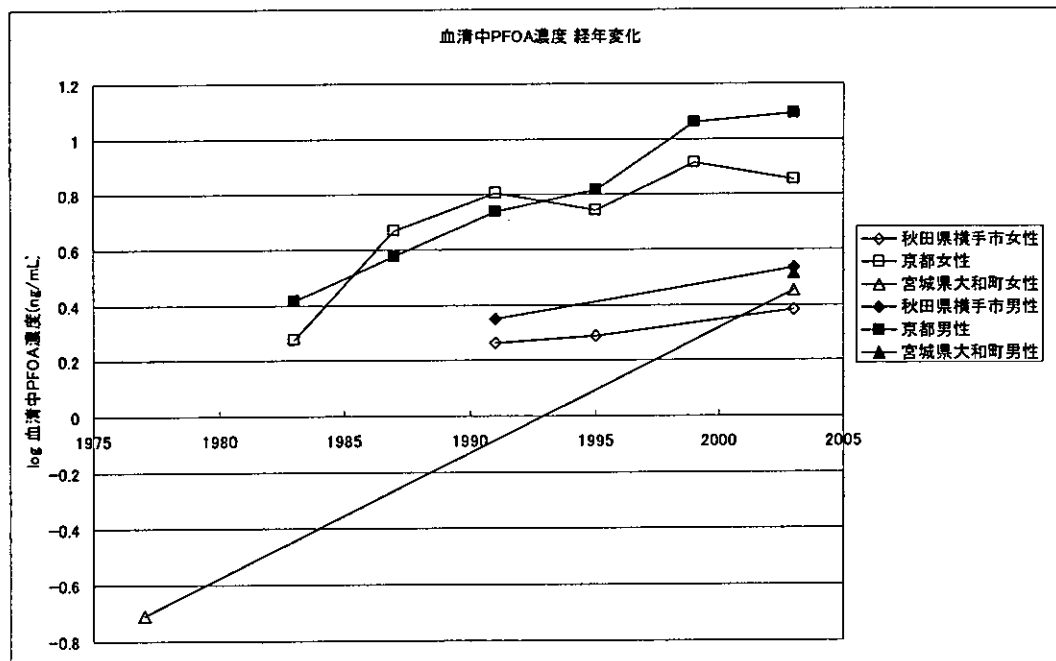


図1. 血清中PFOA濃度の経年変化

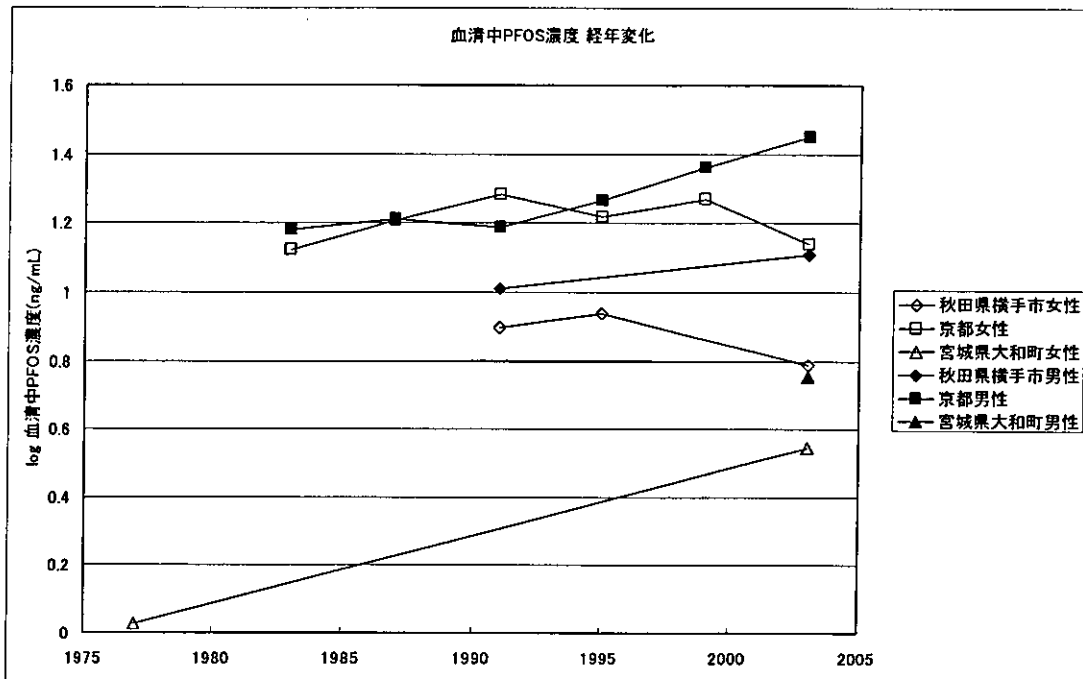


図2. 血清中PFOS濃度の経年変化

男女差のメカニズムの一つとして腎クリアランスの比較を行ったが、PFOA・PFOSともに男女で差がなかった。しかしながらPFOA・PFOSの腎クリアランスは糸球体濾過量の10万分の1程度であり、極めて尿中へ排泄されにくいことが示された。一方、女性で月経血によるクリアランスは0.87mL/kg/monthであり、腎クリアランスに匹敵するものであった。

さらに閉経後女性のグループでは血清中PFOA・PFOS濃度は閉経前女性のグループより高い値を示し、月経血による排泄を組み込んだ1-コンパートメントモデルでもよく再現された(図4)。

#### D. 考察

米国での研究では1974年と1989年の間でヒト血清中PFOS・PFOAの有意な増加が見られたが、2003年との間には有意な差がないとする報告がなされ

たが[8]、京都においては83年から99年にかけてPFOA・PFOSともに上昇してきており、特にPFOAは急激な増加を示している。この傾向は昨年度の東北地方での経年変化とも合致し、日本におけるPFOA曝露がこの20年で増加傾向にあることが強く示唆される。

地域差の点ではPFOSは採取地域、自治体規模による明確な差は見られなかった。個々の曝露についての評価が現時点で行われていないため今回認められた有意差の原因までは到達しなかった。一方でPFOAは京都、兵庫において他地域より有意に高い血清中濃度を示した。これに関連して、京都、大阪、兵庫での飲料水中PFOA濃度は東京都、東北地方に比べて高いものであった[7]。また京都国道沿線における大気粉塵中PFOA濃度の調査ではPFOSに比べて100倍ほど高い濃度を示し、一方東北地方ではわずかしか検出さ