

23.4%であった。上述したように、両者のレベルが一致しないことには重要な問題提起が含まれる、第3期試料でみられる差違はとくに大きかった。また、第3期食事試料から得られたレベルは、第1・2期（1979年～1997年）の食事試料と比べてもかなり低く、松田ら（文献10）によるマーケットバスケット法によるものよりも相当低かった。

食事中的水銀濃度などいくつかの金属の摂取量推定は調査法による影響を受けることが知られている（文献9）。このような差違が生じる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メチル水銀濃度の高い特定魚介類等の摂取状況とくに摂取量は、自宅で作った献立か、出来合いの弁当などかなど食事の形態によって影響されることが考えられる。

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協力を実施した。

引用文献)

- 7) Yasutake, A., Nagano, M. and Nakano, A. Simple method for methylmercury estimation in biological samples using atomic absorption spectroscopy. *J. Health Sci.*, in press. 2005
- 8) Ohkawa, T., Uenoyama, H., Tanida, K. and Ohmae, T. Ultra trace mercury analysis by dry thermal

decomposition in alumina porcelain tube. *J. Hyg. Chem.*, 23, 13-22., 1987

- 9) WHO, Evaluation of certain food additives and contaminants, Sixty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (2003), WHO, Geneva, 2004
- 10) National Research Council, Toxicological Effects of Methylmercury, National Academy Press, Washington DC, 2000
- 11) Yasutake, A., Matsumoto, M, Yamaguchi M, Hachiya, N., Current hair mercury levels in Japanese: Survey in Five Districts, *Tohoku J Exp Med.* 199, 161-169, 2003
- 12) Yasutake A, Matsumoto M, Yamaguchi M, Hachiya N, Current hair mercury levels in Japanese for estimation of mercury exposure, *J Health Sci*, 50, 1-6, 2004
- 13) 国立水俣病総合研究センター毛髪水銀調査グループ, 毛髪水銀濃度調査集計概要, 2005
- 14) 池田克彦, 田中之雄, 田中涼一, 陰膳方式による15金属元素の一日摂取量について, *食衛誌*, 29, 52-57, 1988
- 15) 池田克彦, 田中之雄, 西宗高弘, 田中涼一, 陰膳方式による15金属元素の一日摂取量の地域差の検討, *食衛誌*, 30, 444-226, 1989
- 16) 松田えり子, 日常食の汚染物質摂取量及び汚染物モニタリング調査研究, 厚生科学研究補助金(生活安全総合研究事業)平成13年度分担研究報告書, 9-23, 2002
- 17) Lindberg A, Björnberg KA, Vahter

M, M Berblund, Exposure to methylmercury in non-fish-eating people in Sweden, *Environ Res*, 96, 28-33, 2004

- 18) 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 (5) 耐容摂取基準見直しと問題点, 日本リスク学研究会第18回研究発表会, 講演論文集, 18, 139-144, 2005
- 19) 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.
- 20) Grandjean P, White R, Weihe P, Jørgensen PJ, Neurotoxic risk caused by stable and variable exposure to methylmercury from sea food, *Ambul Pediatr*, 3, 18-23, 2003

E 結論

生体試料バンクの血液および食事試料を用いて, わが国における一般集団のメチル水銀曝露状況の推定を行った。1979年から2005年の試料について調べたところ, メチル水銀曝露量には, 顕著な地域差などが認められ, これらは魚介類, 特にいくつかの特定魚種の摂取状況と関連していた。一人あたりのメチル水銀曝露量の集団での分布範囲は広く, メチル水銀の暫定的耐容摂取量を超える曝露者が少なからず存在していた。メチル水銀の摂取量については, 血液中メチル水銀濃度から推定した摂取量と, 食事試料で測定した摂取量に相違が認められた。メチル水銀レベルは食事試料の採取方法の影響を受けた。

F 研究発表

論文発表

- 1) Yasutake A, Matsumoto M, Yamaguchi M, Hachiya N, Current hair mercury levels in Japanese: Survey in Five Districts, *Tohoku J Exp Med*. 199, 161-169, 2003
- 2) Yasutake A, Matsumoto M, Yamaguchi M, Hachiya N, Current hair mercury levels in Japanese for estimation of mercury exposure, *J Health Sci*. 50, 1-6, 2004
- 3) 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

学会発表

- 4) 蜂谷紀之, 安武章, 山口雅子, 宮本静香, 衛藤光明, 魚介類を介してメチル水銀曝露のリスクについて (2) 日本人集団の曝露状況 日本リスク学会第16回研究発表会講演論文集, 16, 273-276, 2003
- 5) 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, Suppl, 929, 2004
- 6) 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
- 7) 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.
- 8) Hachiya N, A Yasutake, K Miyamoto, S Kuroki, M Nagano, K Eto Safety margin and risk perception is insufficient on exposure to methylmercury among Japanese consumers, Agenda and Abstract of NIMD Forum 2005, 79-83, 2005.
- 9) 蜂谷紀之, 安武章, 中野篤浩, 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 75 回日本衛生学会総会, 日衛誌, 60, 244, 2005
- 10) 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 (4) 出産年齢女性の曝露とリスクコミュニケーション, 第 63 回日本公衆衛生学会, 日本公衛誌 52, suppl 641, 2005
- 11) 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 (5) 耐容摂取基準見直しと問題点, 日本リスク学研究会第 18 回研究発表会, 講演論文集, 18, 139-144, 2005
- G. 知的財産権の出願・登録状況
なし

表1 試料数および提供者の平均年齢

都道府県	1979-1981		1994-1997		2003-2005		
	食事・血液		食事・血液		食事	血液	
	n	平均年齢	n	平均年齢	n	n	平均年齢
北海道	5	42.8	5	52.2			
秋田					10	10	42.2
宮城	5	49.8	5	63.4	10	10	44.1
群馬	5	47.2	5	43.2			
東京					10		
岐阜					10	10	44.2
石川	5	34.4	5	46.2			
和歌山					10	10	39.9
兵庫					10	10	40.4
島根	5	49.2	5	48.6			
愛媛	5	44.4	5	57.0			
高知					10	10	41.7
鹿児島	5	45.4	5	57.6			
沖縄	5	41.2	5	48.4	10	10	38.1
計	40	44.3	40	52.1	80	70	41.5

表2 第1期および第2期の食事試料によるメチル水銀週間摂取量の推定値

地域	1979-1981		1994-1997		計	
	µg/kg/週	年次比	µg/kg/週	年次比	µg/kg/週	地域別比
北海道	0.61	1.00	0.38	0.62	0.48	0.57
宮城	3.35	1.00	3.27	0.98	3.31	3.98
群馬	2.10	1.00	0.43	0.20	0.95	1.14
石川	0.89	1.00	0.58	0.66	0.72	0.87
島根	0.69	1.00	0.63	0.91	0.66	0.79
愛媛	0.91	1.00	0.75	0.82	0.83	0.99
鹿児島	0.84	1.00	0.69	0.82	0.76	0.91
沖縄	0.20	1.00	1.32	6.66	0.51	0.61
総計	0.89	1.00	0.78	0.88	0.83	1.00

年次比は1979-1981を1として、地域別比は総計値を1として表したものの

表3 第1期および第2期の血液試料についてのメチル水銀濃度

地域	1979-1981		1994-1997		計	
	μg/L	年次比	μg/L	年次比	μg/L	地域別比
北海道	11.79	1.00	7.30	0.62	9.28	0.80
宮城	24.88	1.00	28.07	1.13	26.43	2.28
群馬	14.16	1.00	21.82	1.54	17.58	1.52
石川	10.80	1.00	17.49	1.62	13.74	1.18
島根	6.10	1.00	7.56	1.24	6.79	0.59
愛媛	7.97	1.00	7.48	0.94	7.72	0.67
鹿児島	7.91	1.00	9.07	1.15	8.47	0.73
沖縄	10.52	1.00	14.73	1.40	12.45	1.07
総計	10.77	1.00	12.49	1.16	11.60	1.00

年次比は1979-1981を1として、地域別比は総計値を1として表したもの

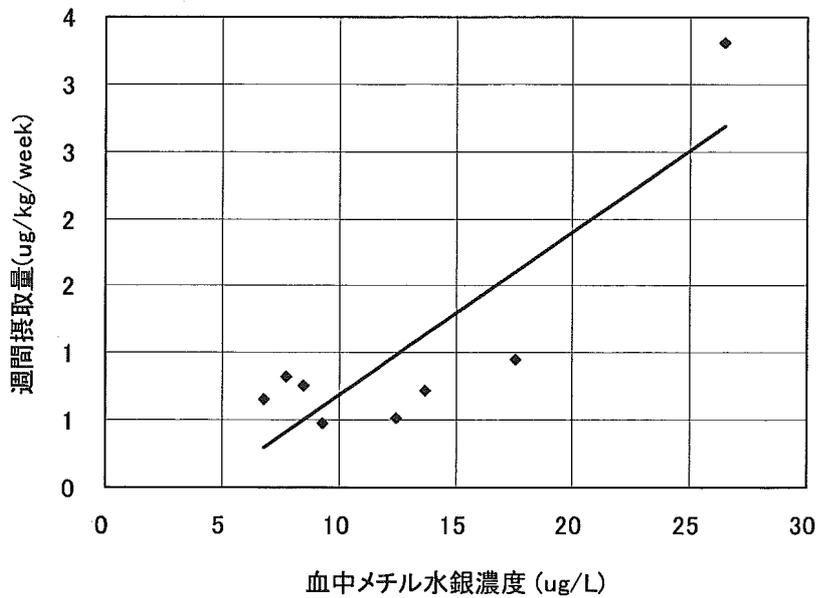


図1 地域別血中メチル水銀濃度と摂取量

表4 第1・2期食事試料のメチル水銀年齢別週間摂取量($\mu\text{g}/\text{kw}\cdot\text{bw}/\text{週}$)の幾何平均

地域	年齢階級					総計
	20-29	30-39	40-49	50-59	60-	
北海道		0.43	0.88	0.42	0.32	0.48
宮城			2.13	5.58	2.45	3.31
群馬		2.41	0.57	1.73		0.95
石川	0.33	0.82	0.74	0.75		0.72
島根			0.61	0.68		0.66
愛媛	0.84	0.85	1.03	0.75	0.90	0.83
鹿児島		0.77	0.41	1.12	0.88	0.76
沖縄	0.30	0.08	1.85	0.38	0.34	0.51
総計	0.44	0.60	0.83	0.95	1.10	0.83

表5 第1・2期血液試料のメチル水銀の年齢別血中濃度($\mu\text{g}/\text{L}$)の幾何平均

地域	年齢階級					総計
	20-29	30-39	40-49	50-59	60-	
北海道		8.7	10.7	9.9	6.4	9.3
宮城			16.6	33.9	25.9	26.4
群馬		17.6	19.1	13.7		17.6
石川	11.3	13.4	13.3	16.5		13.7
島根			6.0	7.2		6.8
愛媛	8.4	8.9	7.5	7.7	7.0	7.7
鹿児島		8.8	6.9	10.1	7.9	8.5
沖縄	12.4	9.4	14.9	8.3	24.1	12.4
総計	10.6	11.4	12.0	10.9	13.6	11.6

表6 地域別平均魚介類摂取量

地域	$\text{g}/\text{日}$
北海道	49.1
宮城	157.6
群馬	87.3
石川	93.3
島根	85.5
愛媛	104.4
鹿児島	70.2
沖縄	31.9
総計	84.9

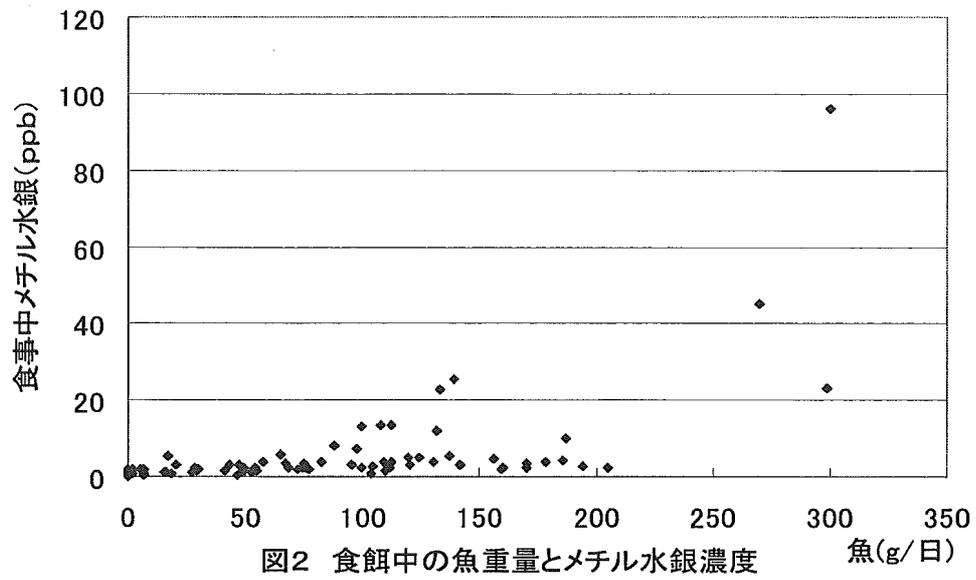


図2 食餌中の魚重量とメチル水銀濃度

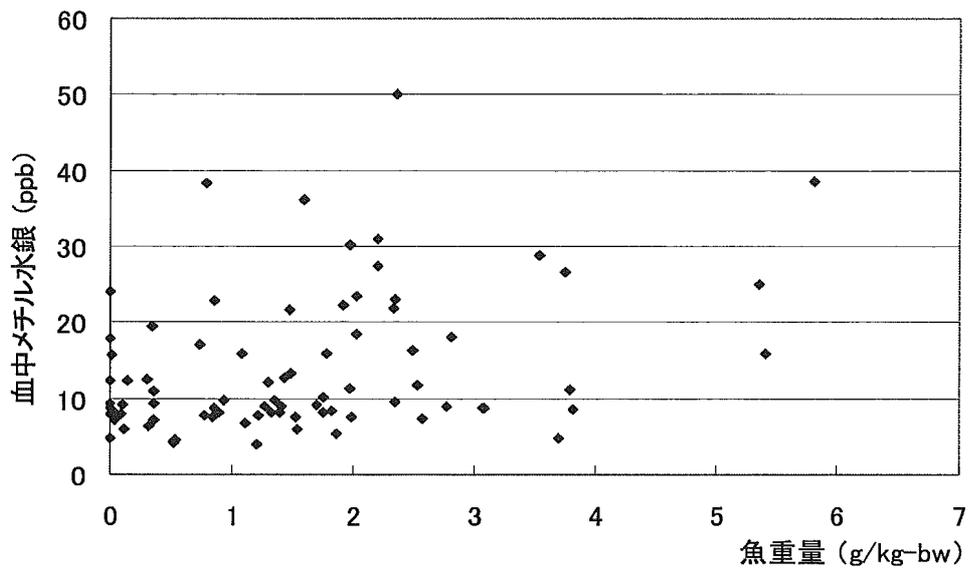


図3 魚介類摂取量と血中メチル水銀濃度

表7 第1・2期試料の血中メチル水銀濃度別の魚介類摂取量(g/日)

地域	血中メチル水銀レベル (µg/L)									総計
	0	5	10	15	20	25	30	35	50	
北海道		42.0		67.0	88.0					49.1
宮城		108.3			132.1	188.9	113.1	298.6	112.0	157.6
群馬			84.5	89.8	123.8			41.4		87.3
石川		90.5	45.3	156.0	91.5	186.8				93.3
島根	95.9	82.0	75.2							85.5
愛媛	29.0	109.1	141.8							104.4
鹿児島	28.0	59.0	130.3							70.2
沖縄	0.3	2.5	8.0	98.2				98.9		31.9
総計	57.5	69.5	72.6	95.8	94.1	188.4	113.1	146.3	112.0	84.9

表8 第3期全年齢試料の血中メチル水銀濃度および摂取量・毛髪水銀濃度の推定値

地域	N	平均 年齢	血中メチル水銀 (ppb)				摂取量推定値 (ug/kg-bw/週)				毛髪水銀換算値 (ppm)
			GM	min	max	AM	GM	min	max	AM	GM
秋田	10	42.2	10.35	3.04	24.60	12.29	1.92	0.57	4.58	2.29	2.59
宮城	10	44.1	8.43	2.54	15.75	9.68	1.57	0.47	2.93	1.80	2.11
岐阜	10	44.2	7.46	3.37	23.95	8.63	1.39	0.63	4.45	1.60	1.86
和歌山	10	39.9	7.18	3.25	29.55	9.27	1.33	0.60	5.50	1.72	1.79
兵庫	10	40.4	5.42	3.43	7.02	5.54	1.01	0.64	1.31	1.03	1.36
高知	10	41.7	11.82	5.80	40.08	14.28	2.20	1.08	7.45	2.66	2.96
沖縄	10	38.1	7.76	3.72	15.13	8.41	1.44	0.69	2.81	1.57	1.94
総計	70	41.5	8.12	2.54	40.08	9.73	1.51	0.47	7.45	1.81	2.03

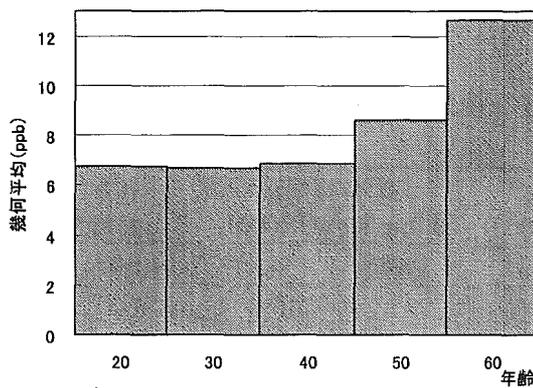


図4 年齢別血中メチル水銀濃度

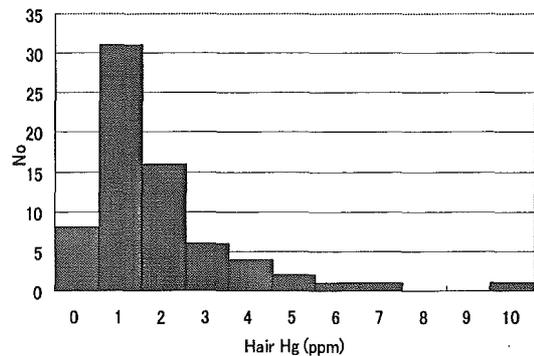


図5 毛髪水銀濃度推定値の分布

表9 第3期出産年齢試料の血中メチル水銀濃度および摂取量・毛髪水銀濃度の推定値

地域	N	平均 年齢	血中メチル水銀 (ppb)				摂取量推定値 (ug/kg-bw/週)				毛髪水銀換算値 (ppm)
			GM	min	max	AM	GM	min	max	AM	GM
秋田	6	34.5	9.77	3.04	24.60	12.16	1.82	0.57	4.58	2.26	2.44
宮城	6	36.2	7.16	2.54	14.65	8.38	1.33	0.47	2.72	1.56	1.79
岐阜	6	34.7	7.62	5.41	10.92	7.87	1.42	1.01	2.03	1.46	1.91
和歌山	8	34.4	5.34	3.25	7.90	5.59	0.99	0.60	1.47	1.04	1.34
兵庫	9	39.2	5.33	3.43	7.02	5.45	0.99	0.64	1.31	1.01	1.33
高知	6	33.5	8.55	5.80	19.62	9.42	1.59	1.08	3.65	1.75	2.14
沖縄	7	30.4	6.83	3.72	11.69	7.37	1.27	0.69	2.17	1.37	1.71
総計	48	34.9	6.86	2.54	24.60	7.76	1.28	0.47	4.58	1.44	1.72

表10 第3期全年齢血液試料における各種耐容摂取基準量に対する超過者頻度

地域	N	EPA 0.7µg/kg/週(2000)		JECFA 1.6µg/kg/週(2003)		日本(妊婦) 2.0µg/kg/週(2005)		日本(一般) 3.4µg/kg/週(1973)	
		超過数	%	超過数	%	超過数	%	超過数	%
		秋田	10	9	90%	6	60%	5	50%
宮城	10	9	90%	6	60%	4	40%	0	0%
岐阜	10	9	90%	3	30%	2	20%	1	10%
和歌山	10	8	80%	2	20%	2	20%	2	20%
兵庫	10	9	90%	0	0%	0	0%	0	0%
高知	10	10	100%	6	60%	5	50%	3	30%
沖縄	10	9	90%	5	50%	3	30%	0	0%
総計	70	63	90%	28	40%	21	30%	8	11%

表11 第3期出産年齢血液試料における各種耐容摂取基準量に対する超過者頻度

地域	N	EPA 0.7µg/kg/週(2000)		JECFA 1.6µg/kg/w (2003)		日本(妊婦) 2.0µg/kg/w (2005)		日本(一般) 3.4µg/kg/w (1973)	
		超過数	%	超過数	%	超過数	%	超過数	%
		秋田	6	5	83%	3	50%	3	50%
宮城	6	5	83%	3	50%	2	33%	0	0%
岐阜	6	6	100%	2	33%	1	17%	0	0%
和歌山	8	6	75%	0	0%	0	0%	0	0%
兵庫	9	8	89%	0	0%	0	0%	0	0%
高知	6	6	100%	2	33%	1	17%	1	17%
沖縄	7	6	86%	3	43%	2	29%	0	0%
総計	48	42	88%	13	27%	9	19%	2	4%

表 12 第3期食事中メチル水銀濃度および総水銀濃度幾何平均

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 13 第3期食事試料による地域別メチル水銀摂取と献立中の魚介類

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 μg/kg/週	耐容摂取量比(%)	
			品目数/人/日			一般集団	妊娠時
秋田	10	1964.3	2.4	(0.1) ¹⁾	0.42	12.4	21.0
宮城	6 ²⁾	2376.0	1.5	(0)	0.42	12.3	21.0
東京	10	2019.3	2.1	(0.2)	0.31	9.1	15.0
岐阜	10	2304.3	1.7	(0)	0.28	8.2	14.0
兵庫	10	1610.2	1.6	(0)	0.16	4.7	8.0
和歌山	10	1937.7	3.2	(0.1)	0.38	11.5	19.0
高知	10	1926.3	2.7	(0.6)	0.92	27.1	46.0
沖縄	10	1199.3	0.9	(0)	0.09	2.6	4.5
全地域	76	1893.0	2.0	(0.13)	0.59	17.4	29.5
幾何平均					0.30	8.8	15.0

¹⁾ 特定魚種とはマグロ、カツオ、キンメダイの3種で内数

²⁾ 食事重量が不明の4検体を除く

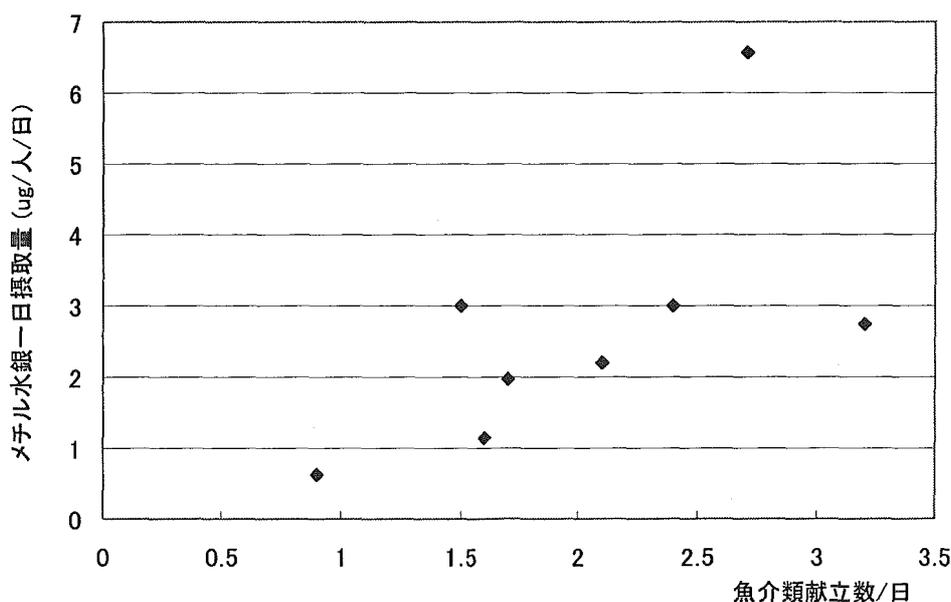


図6 地域別の平均魚介類献立数と平均メチル水銀摂取量

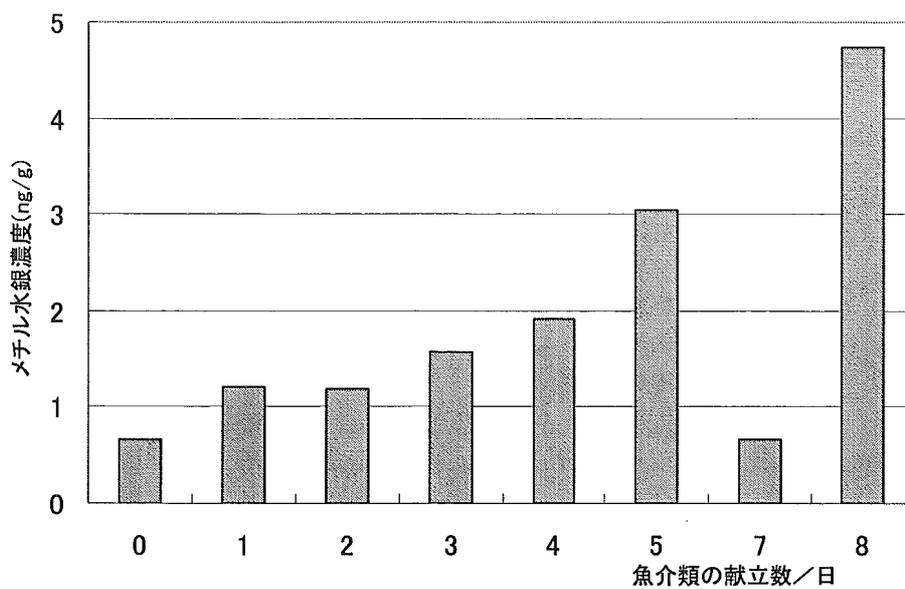


図7 食事中メチル水銀濃度と魚介類献立数

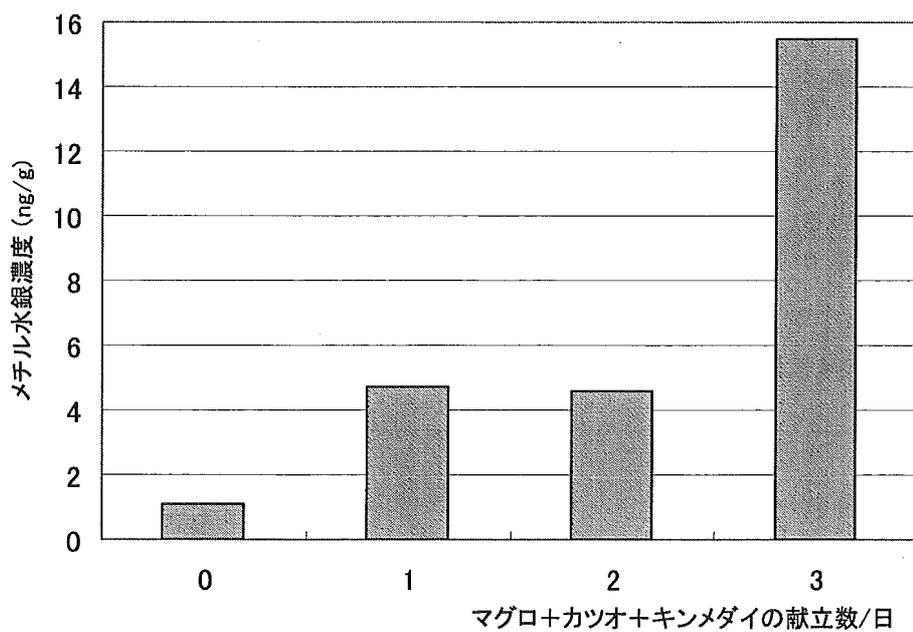


図8 食事中メチル水銀濃度と特定魚種数

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
（総合）研究報告書

試料バンクを用いたリスクコミュニケーションに関する研究
—メチル水銀高摂取地域における現状とリスクコミュニケーション—
（平成16-17年度）

主任研究者 小泉 昭夫 京都大学大学院教授
分担研究者 井上佳代子 京都大学大学院講師

研究要旨

我々が構築した生体試料バンクに貯蔵されている1980年、1995年の試料を用いたメチル水銀の長期曝露評価の結果、宮城県唐桑町の人々の試料において、メチル水銀高濃度汚染地域として知られているSeychellesあるいはFaroe諸島の住民に匹敵する曝露があることが示唆された。この結果をもとに地域住民とリスクコミュニケーションを試み、町と町民の協力を得て、2004年12月から2005年1月にかけて予備調査として、食事、血液、毛髪を用いた曝露評価を行い、1980年、1995年と比較して減少していることを確認した。しかし、まだ全国レベルと比較して高値にあるため、地域住民に結果報告とともにリスクコミュニケーションを行ない、希望者には個別に結果説明を行なった。そして「上手に魚を食べてメチル水銀を減らそう」という共通の目標を設定し、2005年7月に毛髪中のメチル水銀濃度の測定を行なった結果、地域全体としてさらに減少を認めた。個人的にはまだ高値の人を認め、結果報告とともに再度リスクコミュニケーションを行なった。さらに12月にもう一度結果、毛髪中のメチル水銀濃度の測定し、地域全体としてさらに減少傾向を認めた。この結果も個人に報告と説明行なった。地域と密接にリスクコミュニケーションを行うことにより、生活習慣を改善し、化学物質の曝露を低減できることを実証できた。

A. 研究目的

水銀は、太古より用いられてきた金属であり19世紀以降大量に環境中に放出されてきた。近年、先進国は排出の削減に努めて来たが、電力需要の増加により化石燃料である石炭の使用や、工業プロセスでの使用で環境中へ放出されている。環境中に放出された水銀は、生態系で主として深海に生息する嫌気性の硫酸還元菌によりメチル化され、食物連鎖により上位に位置する生物内で濃縮されていく。

ヒトにおけるメチル水銀曝露は、主として食事として摂取される海産物である。特にマグロやカジキ、カツオなどの大型魚および海洋性の哺乳類の摂取により曝露が生じることが報告されてきた。

メチル水銀の高濃度曝露により中枢神経障害が生じることが、わが国の1950年代に発生した水俣病、および1971-72年にイラクで生じた大量中毒事件で証明されている。さらに、食事を介する低濃度曝露による健康影響

についてセイシェル諸島およびフェロー諸島で子供の発達について大規模な研究が行われた。セイシェル諸島では、胎児期のメチル水銀曝露による子供の発達への影響は検出されなかったが、フェロー諸島ではメチル水銀曝露量と子供の発達の遅れに相関が認められた。鯨など大型哺乳類を多食するとともにPCBの同時汚染があったことが判明し、PCBの作用で子供への影響が出たのではないかとの評価もあった。

わが国では魚類の摂取頻度が高く、特に沿岸部ではマグロやカジキなど大型魚類の摂取頻度が高いことが知られてきた。従ってわが国の沿岸部の住民は2つの大規模研究に匹敵する曝露の可能性が考えられたため、1980年代、1995年に全国で集められた生体バンクの試料を用いて食事および血液中のメチル水銀濃度を評価した。その結果、宮城県唐桑町で曝露濃度が高いことが判明し、本バンクの趣旨である地域への情報還元の一環として地域住民にリスクコミュニケーションを行い2004年12月から2005年1月にかけて予備調査を行った。食事、血液、毛髪を用いた曝露評価を行い、1980年、1995年と比較して減少していることを確認した。しかし、まだ全国レベルと比較して高値にあるため、地域住民に結果報告とともにリスクコミュニケーションを行ない、希望者には個別に結果説明を行なった。そして「上手に魚を食べてメチル水銀を減らそう」という共通の目標を設定し、2005年7月と12月に毛髪中のメチル水銀濃度の測定し、これまでの値との比較を行い、試料バンクの試料を用いた調査におけるリスクコミュニケーションの効果を研究する。

B. 研究方法

1. 2005年7月調査：2004年12月から2005年1月にかけての予備調査において毛髪中の水銀濃度の測定に参加していただいた方々、および子供の発達に関心を持っていると思われる園児をもつ家庭を対象とするため、唐桑町にある保育園、幼稚園（全4施設）を対象に母子での参加を募った。共同研究者の宮城教育大学渡辺教授が町の職員とともに4施設を回り調査の趣旨を説明し、施設の職員から父兄への依頼をお願いした。封書の中に、趣旨説明書、毛髪を入れる袋、問診票、料金受取人払いの返信用封筒を入れ、希望父兄に配布していただいた。毛髪、問診票を入れた返信用封筒は直接、当方に送付していただき（送付期間は、7月11日～7月31日とした）、まとめて環境省国立水俣病総合研究センター社会科学研究室へ送付、蜂谷紀之室長の元に測定依頼した。結果は、参加者個人に封書で送付し、結果報告会と学習会（10月11日）への参加要請書を同封した。内容は下記の通りである。

1) 日時 平成 17 年 10 月 11 日
(火)

午前の部 午前
9 時 30 分より
午後の部 午後
13 時 30 分より

2) 場所 唐桑町 燦々館

3) 実施内容 「メチル水銀について」および「水銀を減らす食べ方」の講演

環境省国立水俣病総合研究センター
蜂谷紀之

個人面談 結果についての説明と食事指導

宮城教育大学教育学部 渡辺孝男

京都大学大学院医学研究科 小泉昭夫

京都大学大学院医学研究科 井上佳代子

京都大学大学院医学研究科 浅川明弘

当日、参加できない人には、個人ごとに電話で結果の説明と「水銀を減らす食べ方」を話し、質問に対して返答した。

2. 2005年12月調査：2005年7月調査に参加していただいた方々、および2004年12月から2005年1月にかけての予備調査において毛髪中の水銀濃度の測定に参加していただいた方々に参加を募った。7月調査と同様の方法で行い、当方への毛髪送付期間は11月20日～12月20日とした。同様に環境省国立水俣病総合研究センター社会科学研究室へ送付、蜂谷紀之室長の元に測定依頼した。結果は、参加者個人に封書で送付し、個人ごとに電話で結果の説明を行い、質問に対して返答した。

(倫理面での配慮)

本研究は疫学の倫理指針に基づき行われており、京都大学大学院医学研究科・医学部医の倫理委員会で承認されている。

C. 研究結果

1. 参加者数：3回の調査において延べ263人（男性99人、女性164人）が参加した。年齢別に見れば、1～14歳 100人（男性56人、女性44人）、15～49歳 98人（男性32人、女性66人）、50～83歳 65人（男性11人、女性54人）であった。

2. 年齢別毛髪中メチル水銀濃度（延べ参加者263人の結果）：表1に示す

3. 毛髪中メチル水銀濃度の変移

3-1. 本調査（2005年7月から2005年12月）の変移（50人）：表2に示す

(paired t test: $p=0.11$)

3-2. 同時期（2004年12月から2005年12月）の変移（31人）：表3に示す (paired t test: $p=0.13$)

4. 唐桑地域のメチル水銀曝露の現況

4-1. 全体のメチル水銀曝露の現況

宮城県唐桑地区は、1980、1995年と過去2回の調査で全国的にみて曝露が高いため、唐桑地区で住民を対象として、2004年12月に①毛髪水銀の水銀濃度、②問診票による魚摂取の頻度と種類について予備調査を行った。食事、血液、毛髪を用いた曝露評価を行い、1980年、1995年と比較して減少していることを確認した。しかし、まだ全国レベルと比較して高値にあるため、地域住民に結果報告とともにリスクコミュニケーションを行ない、希望者には個別に結果説明を行なった。そして「上手に魚を食べてメチル水銀を減らそう」という共通の目標を設定し、2005年7月と12月に毛髪中のメチル水銀濃度を測定した。

環境省国立水俣病総合研究センター蜂谷紀之らの報告によると、日本男性の平均的毛髪水銀濃度は、2.5ppmであり、14%が5.0ppmを超え、日本女性の平均的毛髪水銀濃度は、1.7ppmであり、5%が5.0ppmを超えるとのことである。唐桑町の男性の平均的毛髪水銀濃度は、5.3ppmであり、44%が5.0ppmを超え、女性の平均的毛髪水銀濃度は、4.1ppmであり、27%が5.0ppmを超えていた。

4-2. 妊娠可能年齢におけるメチル水銀曝露の現況

メチル水銀の重大な影響が発達中の中枢神経系に関わるものであり、胎児期の曝露が最も感受性が高いとの科学的知見に基づき、2005年8月、厚生労働省は、妊娠可能年齢女性における新基準案を公表した。ハイリスクグ

ループを曝露が高い集団として評価するのが適切と考えた結果であり、基準値は毛髪中水銀濃度に換算すると2.8ppmに相当する。上記蜂谷紀之らの報告によると日本の妊娠可能年齢（15～49歳）女性の19%はこの値を超えているとのことである。しかし、唐桑町では妊娠可能年齢（15～49歳）女性の平均値は4.44+3.50ppm（幾何平均値3.69ppm）であり、73%がこの値を超えていた。

D. 考察

唐桑町は、遠洋漁業が盛んであり、マグロなどの高級魚が一年を通じて入手可能である。そのこうした魚を食物として日常の食卓に乗せることが地域の特色ある食文化を形成してきた。

個人面接、あるいは電話による聞き取り調査において、多くの参加者がマグロやカツオの大量摂取を控え、摂取する魚の種類を増やす努力をしていた。しかし、調査期間中に値の高くなった参加者は一応にその間マグロやカツオを多く食べていた。7月以降に遠洋漁業のご主人が帰ってきた主婦は、「毎日マグロの刺身三昧であった」と言い、5ヶ月間に約9ppmの上昇を示していた。妊娠中に6.1ppmを示した主婦は、「つわりを抑えるためにカツオばかり食べていた」と言った。このような魚文化が地域全体にいきわたっており、唐桑町の栄養士が以前に実施した食生活調査票の内容も同様であった。

今回、全体として学習会の効果が認められ、2005年7月から12月にかけての全体結果は統計的には有意でないが減少しており、魚の季節性を考えて2004年12月と2005年12月の結果を比較しても減少していた。

日本全体としては、我々の生体試料バンクの試料を用いて測定した経年変化から、メチル水銀の曝露の減少傾向が認められている。これは、遠洋漁業の資源の減少による衰退の外、広域な食物流通産業の影響があると考えられる。所謂コンビニをはじめとする流通産業の隆盛は、マーケットのGlobal化をもたらし、地方特有の食文化を失わせてきた。しかし、唐桑町においては、その地域性により流通産業の影響が非常に少なく、そのため従来よりの食文化が根強く残っている。このような環境下において、簡便におこなえる毛髪中のメチル水銀濃度の測定、その結果の説明会、学習会、リスクコミュニケーションを通じて、メチル水銀濃度の減少を見たことは有意義であった。

今回のリスクコミュニケーションにより、毛髪中のメチル水銀濃度の低下が実際に認められたことから、唐桑町では、今後妊娠可能年齢を中心に魚の食べ方について指導・助言を行ない、さらに低減を図るための取り組みが予定されている。

E. 結論

我々の生体試料バンクの試料を用いた経年変化調査の結果、1980年、1995年のメチル水銀濃度が全国に比して高値であった唐桑町において昨年度予備調査をおこない、地域住民に結果報告とともにリスクコミュニケーションを行ない、「上手に魚を食べてメチル水銀を減らそう」という共通の目標を設定し、2005年7月に毛髪中のメチル水銀濃度の測定を行なった結果、地域としてさらに減少を認めた。個人的にはまだ高値の人を認め、結果報告とともに再度リスクコミュニケーションを行ない、説明会、学習会、

個別指導を行なった。さらに12月にもう一度結果、毛髪中のメチル水銀濃度の測定し、地域としてさらに減少傾向を認めた。地域と密接にリスクコミュニケーションを行うことにより、生活習慣を改善し、化学物質の曝露を低減できることを実証できた。

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

なし

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1. 唐桑町年齢別毛髪中メチル水銀濃度(ppm) (2004年12月～2005年12月)

	年齢区分	人数	平均値+標準偏差	幾何平均値	中央値	範囲
男性	2～14歳	56	4.06+3.29	2.89	3.06	0.6 - 12.8
	15～49歳	32	7.59+4.42	5.99	8.31	1.3 - 15.0
	50～63歳	11	5.02+1.15	4.88	5.17	2.6 - 6.9
女性	1～14歳	44	2.79+1.85	2.28	2.35	0.6 - 8.7
	15～49歳	66	4.44+3.50	3.69	3.39	1.1 - 22.7
	50～83歳	54	4.69+2.26	4.14	4.79	1.1 - 10.8
男性計	2～63歳	99	5.31+3.87	3.88	4.51	0.6 - 15.0
女性計	1～83歳	164	4.08+2.84	3.37	3.34	0.6 - 22.7
計	1～83歳	263	4.54+3.31	3.55	3.64	0.6 - 22.7

表2. 唐桑町年齢別毛髪中メチル水銀濃度の変移 (2005年7月～2005年12月)

毛髪メチル水銀濃度	2005年7月	2005年12月
平均値 (標準偏差) (ppm)	5.16 (4.0)	4.75 (4.1)
幾何平均値 (ppm)	3.80	3.59
75パーセンタイル (ppm)	6.83	5.91
中央値 (ppm)	4.21	3.61
25パーセンタイル (ppm)	2.14	2.14
5.0ppm 以上の人の数 (人)	21	17

表3. 唐桑町年齢別毛髪中メチル水銀濃度の変移 (2004年12月から2005年12月)

毛髪メチル水銀濃度	2004年12月	2005年12月
平均値 (標準偏差) (ppm)	5.27 (3.0)	4.85 (3.5)
幾何平均値 (ppm)	4.39	3.80
75パーセンタイル (ppm)	6.61	6.58
中央値 (ppm)	4.90	3.70
25パーセンタイル (ppm)	2.65	2.16
5.0ppm 以上の人の数 (人)	15	13

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
（総合）研究報告書

少量試料を用いたヒト血液試料および食事試料中の残留性有機汚染物質としてのポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）ならびにポリ塩素化ビフェニル（PCBs）の分析法の開発（平成 15-16 年度）

分担研究者 藤峰慶徳 大塚製薬(株)大塚ライフサイエンス事業部
研究協力者 平井哲也 大塚製薬(株)大塚ライフサイエンス事業部

バンク試料（生体・食事試料）は貴重なサンプルであるため、これらを用いてより多くの情報を得るには、分析サンプル量を少量化し、かつ、正確な分析を実施することが重要な課題となる。我々はバンク試料において、ポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）、ポリ塩素化ビフェニル（PCBs）の主要な異性体濃度を迅速高感度にて測定する少量化分析法を開発し、試料バンクサンプルの分析を行った。

A. 目的

これまで我々は 15 g から 30 g の血液や人体組織等の生体試料を用い、臭素系難燃剤としてのポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）およびポリ塩素化ビフェニル（PCBs）の各異性体濃度を測定する測定系を開発した^{1,2)}。この測定系では、PBDEs および PCBs に存在する、それぞれ 209 種異性体を区別して定量する事が可能であり、PBDEs および PCBs による人体汚染の解明に極めて重要な情報を与える反面、貴重な生体試料を多量に必要とすることから、PBDEs や PCBs による人体汚染の疫学調査等のマス・スクリーニングに使用することは困難である。今回、我々が協力した試料バンク形成では、取り扱われる試料量は血液および食事試料における採取や保管の問題より、各試料の取扱量は数 g と考えられ、さらにその試料量において分析を実施するために消費が許容される試料量は 1 g から 2 g 程度と想定される。このような背景より、既に我々が開発した生体試料中 PBDEs と PCBs 測

定系を基礎として、試料バンクへの応用を目的に分析対象試料の少量化の検討を行った。なお、この検討においては今後バンクを形成する試料の多検体同時測定なども想定され、さらにはバンクから提供する情報の有用性を考慮して、結果報告の迅速性を目的とした簡易化への検討も重要であると判断した。

B. 材料及び方法

B-1. 材料

B-1.1. 試料

血液試料：試料バンクより提供された全血試料を用いた。

食事試料：試料バンクより提出された検討用試料を用いた。

B-1.2. 試薬

PCBs の検量線作成には CIL (Cambridge Isotope Laboratories) 社製 EPA Method 1668 A PCB Calibration Solutions CS0.2-CS4 を用い、PBDEs の検量線作成には CIL 社製 Brominated Diphenyl Ether Calibration

Solutions CS1-CS6 を用いて作成した。クリーンアップスパイク溶液には $^{13}\text{C}_{12}$ 標識 PBDEs (6 種類) および $^{13}\text{C}_{12}$ 標識 PCBs (4-7 塩素化体 PCBs; 16 種類) (CIL 社製) を用いた。シリンジスパイクには $^3\text{C}_{12}$ 標識 PBDEs (2 種類) および $^3\text{C}_{12}$ 標識 PCBs (4-6 塩素化体 PCBs; 3 種類) (CIL 社製) を用いた。

ヘキサン等の各種有機溶媒は和光純薬工業(株)社製のダイオキシン類分析用を用いた。なお、n-ヘキサンをヘキサンと表記する。

全操作ブランクおよびアルカリ分解用水溶液の作製に用いたヘキサン洗浄水はミリポア社製グラジェントより得た超純水にヘキサンを加え 60 分間激しく振とうした後、これを一夜放置して得た。

アルカリ分解用の水酸化カリウム水溶液は Merck 社製の水酸化カリウムをヘキサン洗浄水に溶解して作製した。

食品からの抽出過程では、ソックスレー抽出装置 (BUCHI B-811 型) を用いて熱還流抽出を実施した。

多層カラムシリカゲルカラムクロマトグラフィーに用いる各種充填剤はシリカゲル類を和光純薬工業(株)社製のダイオキシン類分析用を用い、無水硫酸ナトリウムは関東化学社製残留農薬試験・PCB 試験用を用いた。

B-2. 方法

B. 2. 1. 血液試料

B. 2. 1. 1. アルカリ分解

試料を解凍後、ガラス製メスピペットを用い正確に試料量を測定しながら、ガラス製遠沈管へ分注した。これに分析対象物質に対応する内部標準溶液をマイクロシリンジにて正確に添加し、続いて 2 M-KOH を 1 mL 加え共詮により密閉して、2 時間振とう器

にて振とうすることによりアルカリ分解を行った。

B. 2. 1. 2 抽出および分取

アルカリ分解後の溶液にエタノール/ヘキサン洗浄水 (1/2) 溶液 1.5 mL とヘキサン 1 mL を加え、共詮により密閉して、30 分間振とう器にて振とうした。振とう後、2000 r. p. m. にて 3 分間遠心分離を行い、有機層を分離した。分離した有機層はパスツールピペットを用いて別の遠沈管へ分取した。残渣にはヘキサン 1 mL を加え、共詮により密閉して、30 分間振とう抽出を行い、振とう後、2000 r. p. m. にて 3 分間遠心分離によりヘキサン層を分離した。得られたヘキサン層はパスツールピペットにて分取して先の有機層と合わせた。この抽出および分取過程をさらにもう一度繰り返し、合計 3 回の抽出を実施した。

B. 2. 1. 3. 洗浄

得られたヘキサン相にヘキサン洗浄水 1 mL を加え、2 分間振とう器にて振とうすることにより洗浄を行った。次に 2000 r. p. m. にて 3 分間遠心分離を行い、分離後、下部の水層をパスツールピペットにて分取し、除去した。この洗浄過程を合計 3 回行った後、ヘキサン相に無水硫酸ナトリウムを加え、5 分間放置して脱水した。

B. 2. 2. 多層カラムクロマトグラフィーによる精製

精製に用いる多層カラムクロマト管を次の手順にて作成した。内径約 15 mm、長さ約 300 mm のガラス製カラムクロマト管にシリカゲル 0.9 g、2%水酸化カリウムシリカゲル 3.0 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 4.5 g、22%硫酸シリカゲル 6.0 g、シリカゲル 0.9 g、10%硝酸銀-シリカゲル 3.0 g を順次ヘキサンで充填し、その上部に無水硫酸ナトリウム 1.5 g を積

層した。これにヘキサン 100 mL を流速 2.5 mL/min で流し、充填物を洗浄した。洗浄後のカラムクロマト管に先の脱水済みのヘキサン溶液をパスツールピペットにてアプライした。なお、ヘキサン溶液の入っていた容器はおよそ 2 mL のヘキサンで 2 回洗い出し、これを先のヘキサン溶液同様にクロマト管へアプライした。試料のアプライが終わった後、50 mL のヘキサンを流速 2.5 mL/min で流しこの溶出成分は廃棄した。続いて、ジクロロメタン/ヘキサン (1/9) 150 mL を流速 2.5 mL/min で流しこの溶出成分をナスフラスコにて捕集し PBDEs 測定溶液とした。なお、PCB 測定の場合には試料のアプライが終わった後、ジクロロメタン/ヘキサン (1/9) 100 mL を流速 2.5 mL/min で流しこの溶出成分をナスフラスコにて捕集し PCBs 測定溶液とした。

カラムクロマトグラフィーによる溶出液は減圧ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、これを測定用のバイアルへ移し測定対象物質に対応したシリンジスパイクを加え窒素気流下にて濃縮した。測定用最終検液はノナン溶液として、およそ 20 μ L とした。

B. 2. 2. 食事試料

B. 2. 2. 1. 試料の前処理および抽出

試料解凍後、予備洗浄をしたガラス製の遠沈管へ試料を移し重量を秤量した後、内部標準物質を加え、既報の陰膳食事中ダイオキシン類分析の前処理法³⁾を参考としアルカリ分解と抽出操作を行った。

B. 2. 2. 2. 硫酸処理

PCBs 用のサンプル抽出液を分液ロートへ移し濃硫酸を 3 mL 加え、軽く振とうした。振とう後静置して分離させ、硫酸層を除去した。この硫酸処理

過程を合計 3 回程度行った。さらに、ヘキサン相にヘキサン洗浄水 1 mL を加え、2 分間振とう器にて振とうすることにより洗浄を行った。次に 2000 r. p. m. にて 3 分間遠心分離を行い、分離後、下部の水層をパスツールピペットにて分取し、除去した。この洗浄過程を合計 3 回行った後、ヘキサン相に無水硫酸ナトリウムを加え、5 分間放置して脱水した。なお、PBDEs 測定の場合には硫酸処理を行わないものとした。

B. 2. 2. 多層カラムクロマトグラフィーによる精製

精製に用いる多層カラムクロマト管を次の手順にて作成した。内径約 15 mm、長さ約 300 mm のガラス製カラムクロマト管にシリカゲル 0.9 g、2%水酸化カリウムシリカゲル 3.0 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 4.5 g、22%硫酸シリカゲル 6.0 g、シリカゲル 0.9 g、10%硝酸銀-シリカゲル 3.0 g を順次ヘキサンで充填し、その上部に無水硫酸ナトリウム 1.5 g を積層した。これにヘキサン 200 mL を流速 2.5 mL/min で流し、充填物を洗浄した。洗浄後のカラムクロマト管に先のヘキサン溶液をパスツールピペットにてアプライした。なお、ヘキサン溶液の入っていた容器はおよそ 2 mL のヘキサンで 2 回洗い出し、これを先のヘキサン溶液同様にクロマト管へアプライした。試料のアプライが終わった後、50 mL のヘキサンを流速 2.5 mL/min で流しこの溶出成分は廃棄した。続いて、ジクロロメタン/ヘキサン (1/9) 150 mL を流速 2.5 mL/min で流しこの溶出成分をナスフラスコにて捕集し PBDEs 測定溶液とした。なお、PCB 測定の場合には試料のアプライが終わった後、ジクロロメタン/ヘキサン (1/9) 100 mL を流速 2.5 mL/min

で流しこの溶出成分をナスフラスコにて捕集し PCBs 測定溶液とした。カラムクロマトグラフィーによる溶出液は減圧ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、これを測定用のバイアルへ移し測定対象物質に対応したシリンジスパイクを加え窒素気流下にて濃縮した。測定用最終検液はノナン溶液として、およそ 20 μ L とした。

B-3. GC/MS 測定条件

B-3. 1. PBDEs 測定

B-3. 1. 1. 測定機器

ガスクロマトグラフ: HP6890 (Hewlett Packard)、オートインジェクター付き。
質量分析計: Autospec-Ultima (Micromass)

B-4. 1. 2. 操作条件

ガスクロマトグラフ

カラム: DB17HT キャピラリーカラム
長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.15 μ m
(J&W 社)

カラム温度: 180°C (2 分間保持) 3°C/分で 240°C まで昇温、20°C/分で 320°C (10 分間保持)、キャリアーガス: He 1.0 mL/min

注入量: 1 μ L

注入口温度: 290°C

注入方法: スプリットレス (20 秒)

インターフェイス温度: 290°C

質量分析

加速電圧: 8 kV

分解能: 10000

イオン化電圧: 40 eV

トラップ電流: 600 μ A

マルチプライヤー電圧: 400 V

イオン源温度: 290°C

B-4. 2. PCBs 測定

B-4. 2. 1. 測定機器

ガスクロマトグラフ: HP6890 (Hewlett Packard)、オートインジェクター付き。
質量分析計: Autospec-Ultima (Micromass)

B-4. 2. 2. 操作条件

ガスクロマトグラフ

カラム: HT-8PCB キャピラリーカラム、長さ 60 m、内径 0.25 mm (関東化学)

カラム温度: 120°C 20°C/分で 180°C まで昇温、2°C/分で 270°C まで昇温、50°C/分で 310°C (6 分間保持)

キャリアーガス: He 1.0 mL/分

注入量: 1 μ L

注入口温度: 290°C

注入方法: スプリットレス (60 秒)

インターフェイス温度: 290°C

質量分析

加速電圧: 8 kV

分解能: 11000

イオン化電圧: 40 eV

トラップ電流: 600 μ A

マルチプライヤー電圧: 400 V

イオン源温度: 290°C

C. 結果及び考察

C-1. 装置の定量下限

検量線作成に使用する標準溶液の最低濃度溶液を用い、これを複数回繰り返し測定を行うことによってその標準偏差の 3 倍を検出下限とした。得られた PBDEs および PCBs の検出下限を表 1 に示す。得られた検出下限値より、試料 1 mL における理論定量下限値を以下のような過程に基づき算出した。分析対象の試料を血液脂肪 5 mg もしくは食事 0.5 g として、これを前処理した後におよそ 0.02 mL まで濃縮し、このうち 1 μ L を装置に注入する。したがって、試料の 1/20 を装置に注入することとなり、上記の検出下限値のおよそ 20 倍以上を理論的な試料に