

第6部 報文

目 次

1. 京都市における母乳中の残留性有機塩素化合物汚染の年次推移(1971年～2001年) - (生活衛生)	--	77
2. GC/MS/MS を用いた魚介類及び母乳中 PCBs の分析 ----- (生活衛生)	--	84
3. LC/MS/MS による農産物中残留農薬の一斉分析法 ----- (生活衛生)	--	90
4. 平成13年京都市感染症発生動向調査事業における病原体検査成績 ----- (微生物)	--	101
5. 平成13年京都市日本脳炎流行予測調査成績 ----- (微生物)	--	112
6. 削瘦を呈した黒毛和種牛における尿細管形成不全症 ----- (病 理)	--	116
7. 京都市における酸性雨調査に対する三宅島噴火の影響 ----- (環 境)	--	119
8. 広沢池におけるアオコ形成藻類の消長 - 4年間の調査報告 - ----- (環 境)	--	126

Chapter 6 Reports

Contents

1. Yearly shift pattern of residual Organochlorine Compounds in Mother's Milk of determined in Kyoto City from 1971 to 2001 ----- (Food) -- 77
2. Analysis of Polychlorinated Biphenyls in sea food and mother's milk by Tandem Mass Spectrometry ----- (Food) -- 84
3. Simultaneous Determination of Multiple Pesticide Residues in Agricultural Products by LC/MS/MS ----- (Food) -- 90
4. Isolation of pathogenic agents in the Kyoto City Epidemiological Surveillance of Infectious Diseases in 2001 ----- (Micr) -- 101
5. Epidemiological survey of Japanese encephalitis in Kyoto City in 2001 ----- (Micr) -- 112
6. Renal tubular dysplasia in Japanese Black cattle which showed emaciation ----- (Path) -- 116
7. Influence of The Eruption of Miyake Island in The Monitoring of Acid Rain in Kyoto City ----- (Envir) -- 119
8. Waterbloom of blue-green algae in the Hirosawanoike pond
— Four years' survey — ----- (Envir) -- 126

京都市における母乳中の残留性有機塩素化合物汚染の年次推移 (1971年～2001年)

伴埜行則¹, 筒井達也¹, 橋本貴弘¹, 羽室夫美子¹, 米田昌裕¹,
小谷野貴文¹, 川勝剛志¹, 稲田眞之助¹, 森田正和¹

Yearly shift pattern of residual Organochlorine Compounds in Mother's Milk of determined in Kyoto City from 1971 to 2001

Yukinori BANNO, Tatsuya TSUTSUI, Takahiro HASHIMOTO, Fumiko HAMURO,
Masahiro KOMEDA, Takafumi KOYANO, Tsuyoshi KAWAKATSU,
Shinnosuke INADA, Masakazu MORITA

Abstract : The monitoring studies on mother's milk contaminants have been carried out in Kyoto City over a period of 30 years. The compounds tested were PCB, HCH, DDT and Dieldrin. PCB was banned in 1974. The concentration of PCB started to decline from 1983. HCH was banned in 1971. The concentration of HCH was consistently declined since then. DDT and Dieldrin were banned in 1981. The concentrations of these compounds also decreasing. The concentrating of contaminants in mother's milk were correlated well with the quantity of contaminants derived from the various meals. The quantity of these contaminants in mother's milk is still higher than the quantity that an adult takes in from meals. Therefore, it is necessary to continue this investigation until when mother's milk become safer for infants.

Key Words : 母乳 mother's milk, Human Milk, 残留性有機塩素化合物 Persistent Organochlorine Compounds, PCB Polychlorinated biphenyls, 有機塩素系殺虫剤 organochlorines

I はじめに

京都市では1971年（昭和46年）から PCB などの残留性有機塩素化合物の母乳汚染状況を継続して調査している。この残留性有機塩素化合物は、化審法の制定などの対策が取られ、環境中濃度は年々減少傾向にあるが、人体に入ると脂肪組織内に蓄積され、人体から除去される速度は非常に緩慢である。女性の場合、授乳がこれらの物質最大の排出経路となり、母乳で育つ幼児は強く暴露される結果となる。また最近、これらの物質は内分泌攪乱物質として低濃度での人体への影響が懸念されている。

平成9～10年の厚生科学研究「母乳中のダイオキシン類に関する調査」で平成10年度における全国の母乳の汚染状況が公表され、日本人の母乳は PCB、有機塩素化合物のみならずダイオキシン類にも汚染されていることが明らかにされた。しかし、同時に調査された母乳で育てられた幼児の健康影響については、重大なものは認められないと報告されている。

一方、厚生労働省の母性、乳幼児に対する保健指導においては、母乳で育てることは母性、児の栄養面、情緒面の発達に大きな影響を与えるとし、母乳保育の重要性が強調されている。

いずれにせよ、母子にとって大切な母乳が汚染されていることは大変憂慮すべきことで、残留性有機塩素化合物の更なる低減化が求められる。

そこで京都市における母乳中の残留性有機塩素化合物汚染の推移、現在の汚染状況、汚染の程度を明らかにし評価する目的で、1971年から2001年にわたる30年間の測定結果を取りまとめた。

II 方法

1. 調査対象者

京都市内の保健所において、出産後4ヶ月前後の授乳中産婦の協力を得て、原則として80ml以上の母乳を提供してもらい検査に供した。その際簡単な母子の健康調査を実施した（1992年以降）。調査内容は下記のとおりである。

¹ 京都市衛生公害研究所 生活衛生部門

母の状況

- ・生育地：都道府県名
- ・生育地の環境：農村，漁村，商業地などの別
- ・既往歴：有無
- ・現在の健康状態：食欲，睡眠，便通，体重変化
- ・食事状況：魚，肉，牛乳，野菜の食べる頻度

児の健康

- ・4ヶ月健康診査の結果

2. 分析対象項目

- ・PCB
- ・HCH (α , β , γ , δ - HCH の4種)
- ・DDT (o,p' -DDE, o,p' -DDD, o,p' -DDT, p,p' -DDE, p,p' -DDD, p,p' -DDT の6種)
- ・アルドリン，ディルドリン，エンドリン

3. 分析方法

旧厚生省の「母乳中の残留有機塩素剤の検査法」に基づき前処理を行った。得られた試験溶液を ECD-GC で測定した。測定条件の一例を表1に示す。塩素系農薬については検出分を GC-MS で確認，再定量した。

表1 ECD-GC測定条件

装置	島津 GC17A
カラム	液相 5%ジフェニルポリシロキサン+95%ジメチルポリシロキサン (SPD-5: 内径0.32mm, 長さ30m, 膜厚0.15 μ m)
カラム温度	60℃(1分)-(10℃/分)-140℃(1℃/分)-210℃(3℃/分)-260℃
注入口温度	250℃
検出器温度	290℃ (ECD 検出器)
キャリアガス	ヘリウム 1 ml/分
メイクアップガス	窒素ガス50kPa
注入方法	スプリットレス注入法, 注入量 2 μ l, サンプル時間: 1.5分

III 結果

1. 母乳提供者の基礎統計量および健康調査結果

1) 検体数

市内11箇所ある各保健所に，採取依頼を行い，1971年来総数で800検体について調査した。

1984年の検体数が突出しているが，この年市内産婦人科病院の協力を得て，授乳時期による各化合物の検出量の違いを検討した。

出産後1週目，1ヵ月後，3ヵ月後について比較した。結果は表2のとおりである。

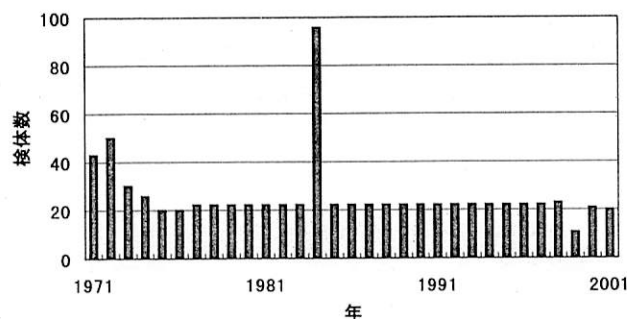


図1 検体数の年次推移

表2 母乳の採取時期による残留性有機塩素化合物の推移

	1週目	1ヵ月後	3ヵ月後
件数	23	23	8
脂肪(%)	3.0	3.4	2.9
PCB(ppm)	0.020	0.019	0.024
HCH(ppm)	0.054	0.042	0.034
DDT(ppm)	0.049	0.053	0.036
ディルドリン(ppm)	0.0006	0.0004	0.0009

HCH, DDT については出産後の時間が経過するほど減少する傾向が見られた。PCB については経過時間との相関は見られなかった。

2) 母乳提供者の年齢構成

健康調査の開始は1992年で，この項以降のデータはすべて1992～2001年のものである。

母乳提供者の年齢構成は20歳～42歳にわたり，平均は28.85歳であった。

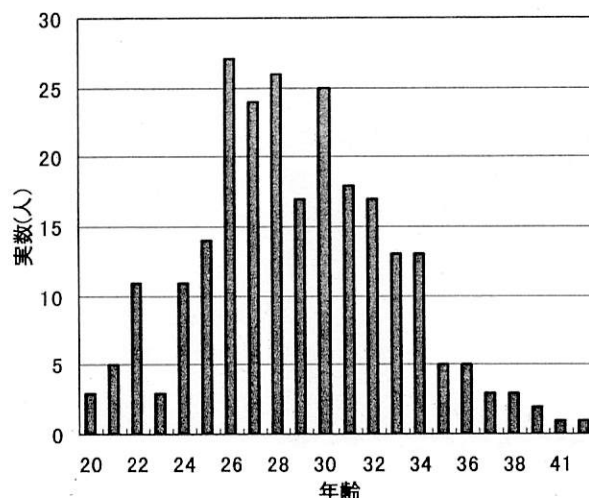


図2 母乳提供者の年齢構成 (1992～2001年)

3) 母乳提供者の出身地

母乳提供者の出身地は京都が65%，大阪12%，滋賀6%，その他17%であった。実数は図3のとおりである。

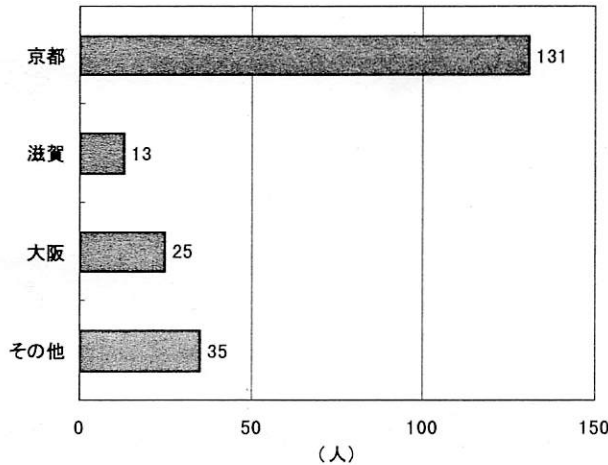


図3 母乳提供者の出身地

4) 母乳提供者の生育環境

母乳提供者の生育環境は住宅地が71%，農村14%，商業地7%，漁村4%であった。具体的な実数は図4のとおりである。

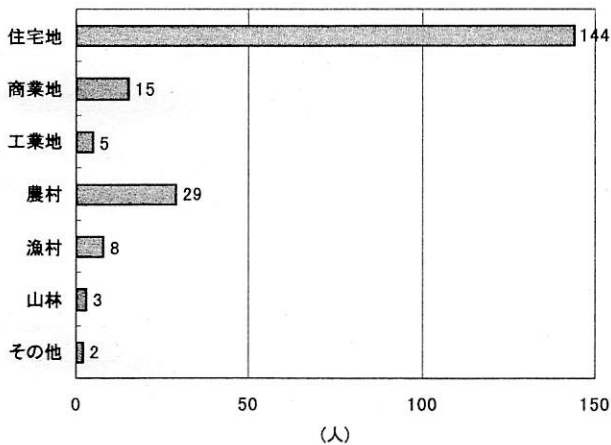


図4 母乳提供者の生育環境

5) 母親の食事状況

母親の食事状況として魚、肉、牛乳、野菜について「毎日食べる」、「週3～4回」、「ほとんど食べない」の選択肢で調査した。野菜、牛乳は毎日摂取する人が多く、野菜を食べないと回答した人はいなかった。肉、魚については週3～4回食べると回答した人が大部分であった。比率は図5のとおりである。なお、食事の傾向は年別に見ても大きな変動はなかった。

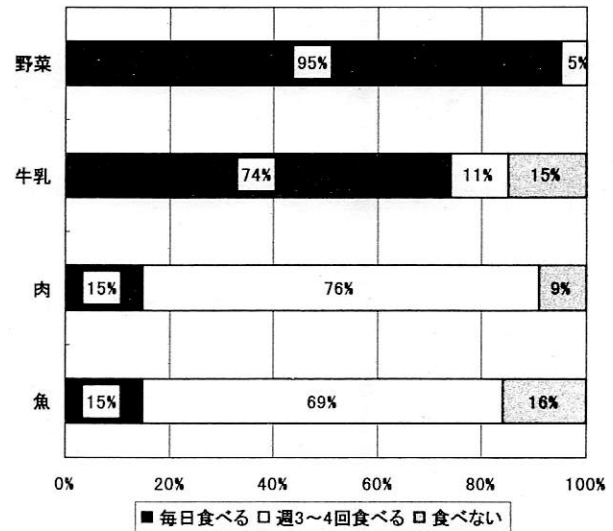


図5 母親の食事状況

2. 残留性有機塩素化合物の母乳中濃度の年別推移

1) 母乳中 PCB 濃度の推移

母乳中 PCB の検出率（検出限界以上）は80.3%であった。母乳中 PCB 平均濃度の年別推移は図6に示すとおり1971年～1981年の10年間はほぼ横ばいであったが、その後の10年間で減少し始め、1991年からまた横ばい状態に移している。

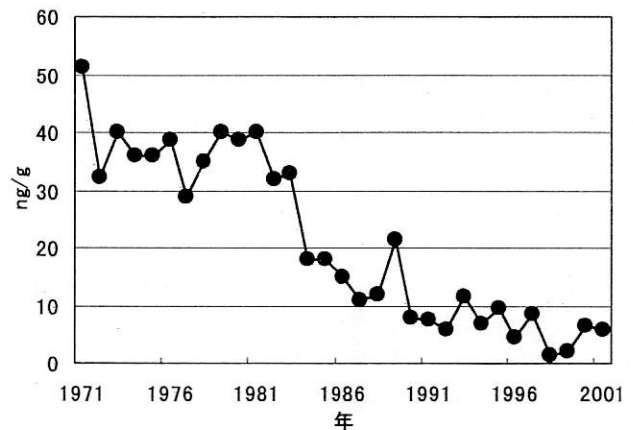


図6 母乳中PCB濃度の年次推移

2) 母乳中 HCH 濃度の推移

各異性体の検出率は α -HCH15.8%， β -HCH72.6%， γ -HCH0.0%， δ -HCH0.3%であった。検出量は β -HCHが99.80%を占めた。

母乳中 HCH 類合計値平均濃度の年別推移は図7に示すとおりで、測定当初から減少傾向にあり、測定対象化合物の中では比較的蓄積性が低いといえる。

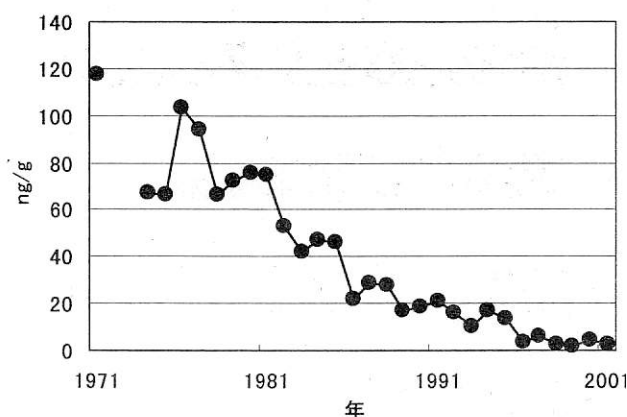


図7 母乳中HCH濃度の年次推移

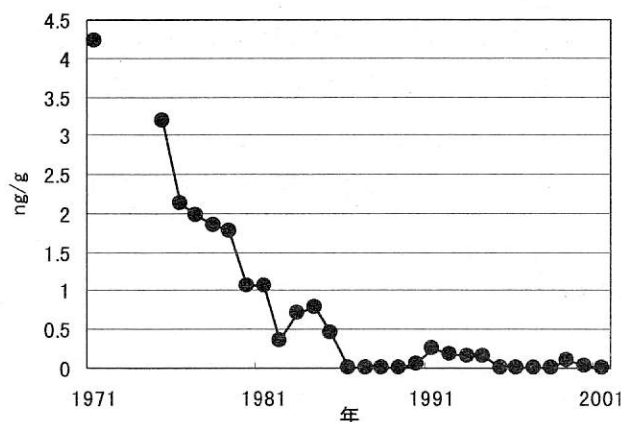


図9 母乳中ドリノ剤濃度の年次推移

3) 母乳中 DDT 濃度の推移

各異性体の検出率は、p, p'-DDE 80.0%, p, p'-DDD 11.3%, p, p'-DDT 39.7%, o, p'-DDE 1.3%, o, p'-DDD 0.0%, o, p'-DDT 3.9%であった。検出量は p, p'-DDE が 98.2%を占めた。

母乳中 DDT 類合計値平均濃度の年別推移は図8に示すとおり1987年までは減少傾向を示したが、その後はほぼ横ばい状態に推移した。

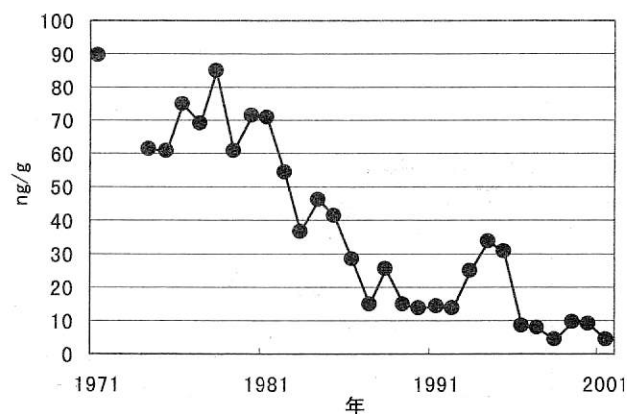


図8 母乳中DDT濃度の年次推移

4) 母乳中ディルドリン等濃度の推移

各異性体の検出率はアルドリノ6.8%, ディルドリン 29.1%, エンドリン1.0%であった。検出量としてはディルドリンが99.3%を占めた。

母乳中ドリノ剤合計値平均濃度の年別推移は図9に示したとおり HCH 類に似て、測定開始当初より減少傾向を示し、1985年以降低レベルを維持している。

IV 考察

1. 全国平均値との比較

京都市の母乳中残留性有機塩素化合物濃度の傾向として、ここ5年間はほぼ横ばい状態が続いている。

そこで、平成10年度に発表された旧厚生省の厚生科学研究「母乳中のダイオキシン類に関する調査」に記載の全国21地研の平均値と京都市のここ5年間の平均値との比較を行った。(表3参照)

表3 各汚染物の全国平均と京都市の比較

	全国 (平成10年, 21地研平均)	京都市 (過去5年平均)
検体数	415	97
脂肪濃度%	3.88	3.92
HCH	5.06ng/g	3.31ng/g
DDT	7.38ng/g	6.76ng/g
ディルドリン	0.18ng/g	0.03ng/g

一般的に初産婦の残留性有機塩素化合物の母乳中濃度は経産婦に比較して高いといわれている。全国平均値に比べ京都市の平均値が低い値を示したのも、全国平均が初産婦に限ったデータであるのに対し、京都市のデータは初産婦、経産婦の混合したデータであったことがひとつの要因と推察される。

いずれにせよ、京都市の母乳の汚染レベルは全国レベルもしくはそれ以下であるといえる。

2. 母乳中濃度と食事との関係

1) 日本人の一日平均摂取量と母乳中濃度

残留性有機塩素化合物の人体への汚染経路は空気、水等もあるがほとんどが食事由来と考えられている。

食事中の残留性有機塩素化合物のデータとして、国立医薬品食品衛生研究所食品部が取りまとめた「日本における

トータルダイエツ調査(食品汚染物質の一日摂取量)」³⁾がある。そこで、これらのデータの年別推移と京都市の母乳中濃度の年度別推移を比較した。年別増減の比較がしやすいように母乳中濃度にそれぞれ PCB は100, HCH は25, DDT は50の係数を乗じた。(図10, 11, 12参照)

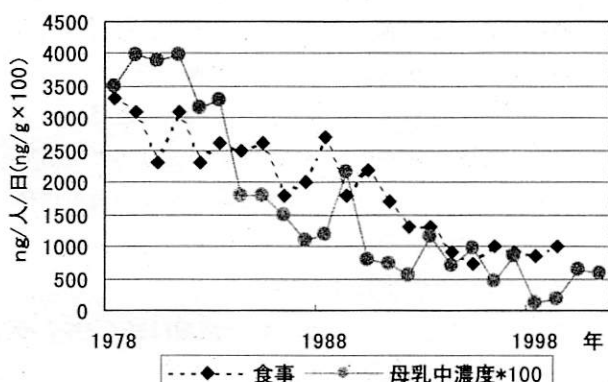


図10 PCBの摂取量と母乳中濃度の年次推移

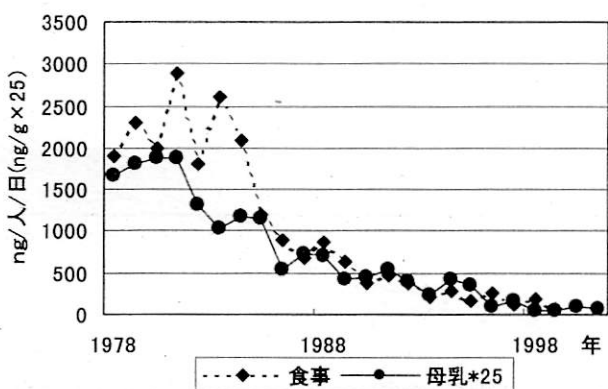


図11 HCHの摂取量と母乳中濃度の年次推移

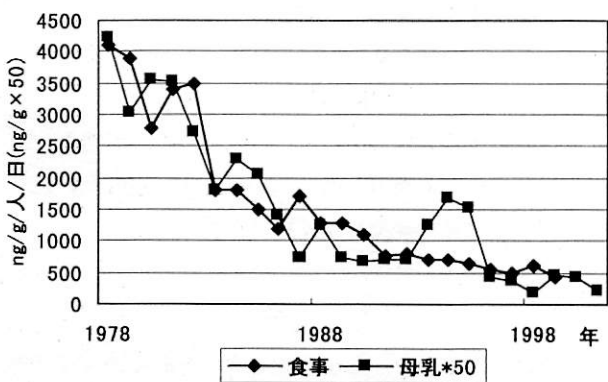


図12 DDTの摂取量と母乳中濃度の年次推移

残留性有機塩素化合物の食事由来摂取量の減少と共に母乳中濃度も減少しており、食事由来摂取量の年別推移と母乳中濃度の推移はほぼ一致した。食事由来摂取量と母乳中濃度の相関係数は PCB が0.7973, HCH 類が0.9144, DDT 類が0.8917であった。

2) HCH 類の異性体別摂取量と母乳中濃度

過去10年間の平均値で、HCH 類の異性体別摂取量の比率と母乳中濃度の比率を比較すると図13のように、食事の割合は α -HCH が43%, β -HCH が33%, γ -HCH が24%の割合なのに対し、母乳中では β -HCH が99.8%とほとんどを占めた。 α -HCH の水に対する溶解度は1.21~2.00 $\mu\text{g/ml}$ (25°C)で β -HCH は0.13~0.7 $\mu\text{g/ml}$ (25°C)とかなりの差があり、 β -HCH の方が脂肪組織に取り込まれやすい。そのことが母乳中濃度で β -HCH がほとんどを占めた主な理由と考えられる。

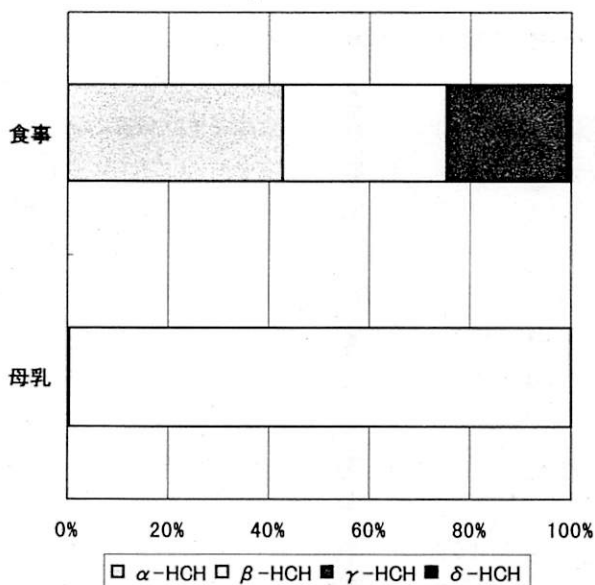


図13 食事中と母乳中のHCH類濃度の割合

3) DDT 類の異性体別摂取量と母乳中濃度

同様に DDT 類の異性体別摂取量の比率と母乳中濃度の比率を比較すると図14のように、食事の割合は p, p'-DDT が15%, p, p'-DDD が11%, p, p'-DDE が69%, o, p'-DDT が5%の割合なのに対し、母乳中では p, p'-DDE が97%を占めた。

その原因として、DDT は体内で DDE に代謝されること、また DDE の方が DDT より脂肪組織への蓄積性も高いことが上げられる。

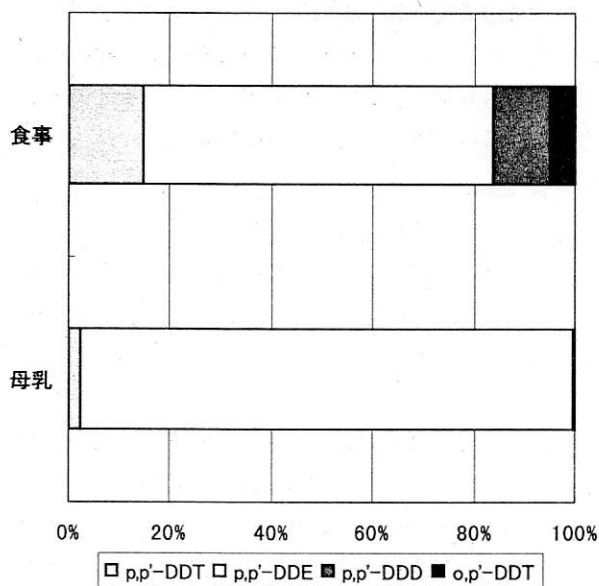


図14 食事中と母乳中のDDT類濃度の割合

3. 残留性有機塩素化合物の毒性と母乳による乳児のリスク

残留性有機塩素化合物は、動物実験では肝腫瘍の発生が見られるものが多い。職業的高濃度暴露では体内に吸収されやすい形態だと危険であるが、それ以外では直接的影響が見られたケースは意外と少ない⁸⁾。国際ガン研究所での発がん性の評価では PCB が2A（恐らくあるもの）、HCH, DDT 等は2B（あるかもしれない）、ディルドリンが3（評価できない）とされている⁷⁾。

表4 大人と乳児の1日摂取量の対ADI比(1995-1999)

	$\mu\text{g/kg/日}$ *	総 HCH	総 DDT	PCB
	ADI	12.5	5	5
食事	平均摂取量 (対 ADL 比)	0.0032 (0.026%)	0.011 (0.22%)	0.018 (0.36%)
母乳	平均摂取量 (対 ADL 比)	0.65 (5.2%)	1.44 (28.8%)	0.62 (12.4%)

* 大人体重50kg, 母乳平均120ml/日/kg 摂取, 乳児平均体重7 kg として計算

表4に示すように、ADI 値との比較においても、現在の汚染レベルでは慢性毒性等の危険性は少ないといえる。しかしながら、最近では低濃度での内分泌系への影響を論ずる意見が多く出され、そのことを考慮すると現在のレベルでも安全とは言いきれない。特に大人と比較して、高い暴露を受ける上、高い感受性が見られる胎児、幼児はハイリスクグループと見なされる。

しかし、現在の知見ではそのリスクを評価するのは難しい。たとえば、DDT 類においても、その異性体により異

なった作用機構による異なった効果を示し、毒性学的評価も異なってくる。o, p'-DDT はエストロゲンレセプターに結合することによりエストロゲン作用が惹起される。DDT の主要代謝物である p, p'-DDE には抗アンドロジェン的な性質を有することが示されている。

エストロゲン作用を示す物質は残留性有機塩素化合物以外にも見られ、食品の豆類に含まれるイソフラボンのように天然の食品中にも存在する⁹⁾。このように残留性有機塩素化合物の毒性は構造により毒性の機構が異なり、しかも、同一の機構で影響を及ぼす天然物を摂取した時、ヒトへの影響は付加的、相乗的又は拮抗的に作用することも考えられる。従って、ヒトへの真の影響を見るには毒性機構の解明をさらに進め、それぞれの機構での作用を評価した上で、改めて総合的に評価する必要がある。

残留性有機塩素化合物の生物学的半減期は長く(表5参照)、今後も新しい知見に基づいたリスクの見直し、継続した監視が必要である。

表5 残留性有機塩素化合物の推定生物学的半減期と内分泌学的分類

化合物名	生物学的半減期	内分泌攪乱作用
PCB	15年	エストロゲン類似作用
o, p'-DDT	0.5年	エストロゲン類似作用
p, p'-DDE	DDT の約10倍?	抗アンドロジェン作用
β -HCH	7.2年	エストロゲン類似作用
ディルドリン	0.75~1年	エストロゲン類似作用

V まとめ

・PCB は1974年の使用禁止以降ほぼ10年後の1983年より減少傾向に転じた。

・HCH は1971年の使用禁止以降ほぼ減少傾向にある。

・DDT, ディルドリンは1981年の使用禁止以降減少傾向にあるが現在はほぼ横ばいである。

・いずれの汚染物質も食事由来といわれており、食事よりの摂取量の推移とよく相関した。

・母乳よりの摂取量は ADI を下回るものの、依然として成人の食事由来の暴露量に比べ数10倍~数100倍高い値となっており、今後も継続した監視が必要である。

VI 文献

- 1) 平成10年度厚生省, 厚生科学研究「母乳中のダイオキシン類に関する調査」(1999)

- 2) 小西良昌他：母乳の有機塩素系化合物汚染調査（第15, 16, 17報），大阪府立公衛所報，食品衛生編，第20号 35-42，第25号15-20，第36号87-92
- 3) 国立医薬品食品衛生研究所食品部編：日本におけるトータルダイエツト調査(1977～1999)
- 4) 榎本隆：有機塩素化合物の食品・人体汚染，環境技術 vol. 13 (No. 5) 51-56(1984)
- 5) 堀伸二郎：私たちの暮らしと外因性内分泌かく乱物質，大阪府立公衛所報，第39号157-168(2001)
- 6) (財) 日本環境協会：化学物質要覧作成調査
- 7) 中澤裕之他：生活関連化学物質データブック1999年版
- 8) 中澤泰男：薬毒物と生体との相互作用，南山堂
- 9) J. A. Timbrell, 藤田正一監訳：毒性学入門，技報堂出版
- 10) 安藤満他：HCB の母児移行，国立公害研究所研究報告，第67号347-360(1984)
- 11) IUPAC 編：塩素白書 2000，化学工業日報社