

皮脂を用いたクロルデンの人体汚染モニタリングの試み

保健化学室 大城善昇

Contamination Monitoring of chlordanes in Man with skin surface Lipids.

Zensho OSHIRO

目的

白蟻防除剤として使用されているクロルデンが最近環境汚染物質の一つとして注目されて来ている。昭和50年代に入って他の有機塩素剤が使用禁止になったこともあって、クロルデンが白蟻防除剤の主流となった。そのために全国的に使用量が増え、河川底質、淡水魚類、沿岸魚介類の汚染が広がる傾向にある¹⁾²⁾。特に沖縄県にとっては白蟻防除が県民の重要な課題であるだけに、クロルデンの取扱いについての注意が必要なことは勿論であるが、環境や人体汚染防止の面から防除方法についても再検討を要する点があると考えられる。

環境汚染が進むにつれて人体汚染が懸念されることは過去のBHC、DDT、PCBなどの有機塩素剤の例から明らかである。人体汚染モニタリングの材料として、従来から血液と母乳がよく使用され、たまに死体の臓器等が使用されて来た。

クロルデンについての人体汚染モニタリングの報告例は国内では少なく、そのなかでは大阪府立公衆衛生研究所が行った過去10年間の保存母乳の分析データが際だっている³⁾。血液や母乳は貴重なモニタリング試料であるが、その入手は必ずしも容易ではない。また血液はクロルデンのような脂溶性物質の含有量が少ないという欠点もある。今回、より簡単に生体から採取できる皮脂⁴⁾を用いたクロルデンのモニタリングを試みたところ、血液、母乳、皮下脂肪中の残留組成とレベルの相違、各試料間の相関性等について若干の知見を得るとともに汚染モニタリング試料としての皮脂の有用性が期待できるので報告する。

方法

1 材料

(1) 血液；産婦及び一般男女から採血した全血

を5~6g使用した。直ちに処理出来ない血液については凝固防止剤としてシュウ酸カリウムの粉末を加えて振り混ぜ、分析着手まで冷蔵保存した。

(2) 母乳；30mlを使用した。分析着手まで冷蔵保存し、乳脂肪が分離したものはげしく振り混ぜて均一にしてから使用した。

(3) 皮下脂肪；外科的手術時に病理検査用として採取された試料の一部を病院から入手し、ヘキサン抽出して得た脂肪100~200mgを使用した。採取部位はほとんど腹部である。

(4) 皮脂；血液、母乳、皮下脂肪採取時に顔面の皮脂も同時に採取した。採取方法は、原則として洗顔後2~4時間程度経過した顔面を予め70%アルコールを浸ませた3×3cm大の脱脂綿数片で拭き取り、用意されたポリエチレン袋に入れて提出させた。病院に採取を依頼したものについても、第三者による採取者の指からの汚染を防ぐために本人に採取させるようにした。また女性の場合は化粧品の混入を防止させるため事前に採取用具を配布し、家庭で採取させた。

2 試薬

溶媒、試薬類は残留農薬用として市販されているものはすべてそれを使用し、市販品のないものは試薬特級を使用した。

3 標品

シス-クロルデン(c-C)、トランス-クロルデン(t-C)、シス-ノナクロル(c-N)、トランス-ノナクロル(t-N)、オキシクロルデン(oxy-C)及びpp'-DDE(DDE)。

4 前処理

図-1のとおり。ただし血液の一部と脂肪量の少ない皮脂についてはアセトニトリル分配の操作を省略した。

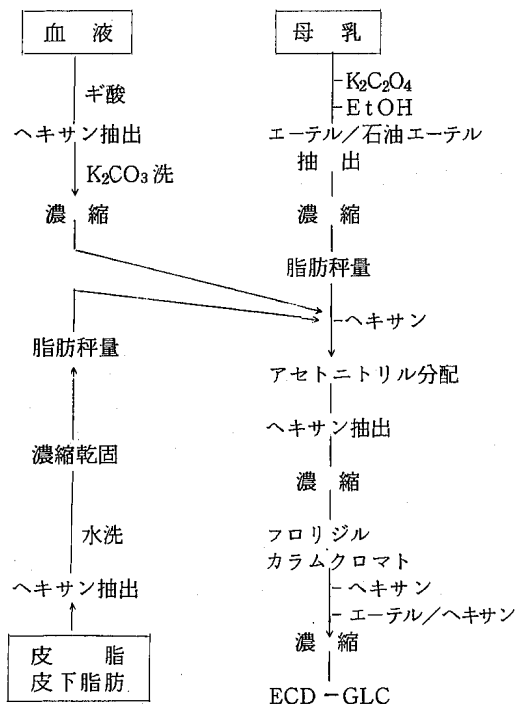


図 - 1

5 ガスクロマトグラフ

島津ガスクロマトグラフ 4CM-ECD

カラム

(1) 2%OV-1 2.5 m Gaschrom Q 60/80

(2) 3%QF-1+3%OV-17 (5:1) 2 m

Varaport 30 100/120

分析条件 (通常)

カラム温度 210°C、注入口及び検出器温度 250°C、N₂ガス 40 ml/分

結果と考察

1 皮脂の採取量について

採取された皮脂 28 例から得られた脂肪量は 1.7 ~ 122 mg、平均 21.8 mg であった。その中には病院に採取をお願いしたものの、採取法を充分説明しなかったために脂肪量が数 mg 以下と少ないものが 8 例も含まれている。その他の 20 例については脂肪量の平均値が 29.3 mg となっていて、1 回の採取で 10 ~ 30 mg の脂肪分の採取が期待できる。皮脂は洗顔後 4 ~ 5 時間でもとにもどり、気温によっても排泄量が変わると言われている⁹⁾。今回の調査は 2 ~ 3 月に実施したので夏場は

もっと多くの脂肪分が採取できるものと思う。

2 クロルデンの残留組成

これまでに調査した血液、母乳、皮下脂肪及び皮脂中のクロルデンの残留組成を表-1 に示す。血液中のクロルデンは、クロルデン剤の中で最も残留性が高いと言われている t-N が大半を占め、次に代謝産物である oxy-C が多い。その他の成分は少なく検出下限値 (0.1 ppb) 以下の試料が多かった。表-1 では 0.1 ppb 以下のものはその 1/2 値として計算してあるので t-N の占める割合が相対的に低く 50 % 台となっている。

母乳中のクロルデンは血液の場合と同じく t-N が圧倒的に多く、oxy-C がそれに次ぎ他の成分が極端に低い。また代謝物である oxy-C の割合は 4 試料中で最も高い。

皮下脂肪の場合も t-N、oxy-C の優位は変わらず、そのパターンは血液と母乳の間に位置している。

しかしながら皮脂は明らかに他試料とは異なっていて、血液や母乳中では極度に少ない成分である t-C が最も多く、t-N、c-C がほぼ同程度であり、その 3 成分で全クロルデンの 9 割を占めている。この組成は Technical Chlordane と比較しても t-C の割合が多い。また皮脂中の oxy-C はどの試料よりも少ない。この 4 試料を残留組成の特徴で分類すれば、皮下脂肪が貯蔵型、母乳が代謝型、血液が貯蔵と代謝の中間型、そして皮脂が排泄型と言えるのではないだろうか。

3 試料間の相関性

全クロルデン (T-C) と DDE のデータを表-2 ~ 表-5、試料相互間の相関を表-6 に示す。T-C では血液 - 母乳間に 5 % 危険率でかろうじて相関があるだけでそれ以外には相関は見られない。しかし DDE の場合は血液 - 母乳間、血液 - 皮脂間においても 1 % の危険率で相関があり、母

表-1 生体試料中のクロルデンの残留組成 (%)

試料	例数	c-C	t-C	t-N	c-N	oxy-C
全血(男)	20	15.5	8.2	55.5	7.3	13.6
"(女)	19	16.1	8.0	52.9	6.9	16.1
母乳(fat)	21	0.6	1.3	67.7	8.6	21.7
皮下脂肪(")	10	3.9	7.6	62.1	5.9	19.5
皮脂(")	28	24.0	40.9	25.7	3.1	6.3

乳一皮脂間、皮下脂肪一皮脂間においても T-C の場合よりも高い相関係数を示している。試料相互間の相関についてはクロルデンと DDE の物理的特性や試料の人体における機能等が影響していることも考えられるが、単純に取り込みと排泄の度合で見た場合に DDE のように過去に使用禁止になっていて現在では人体の汚染レベルも下降期にあるものでは高い相関があるということは、皮脂が人体汚染レベルを反映している試料であるということが言える。しかしながら T-C の場合は DDE のような相関性がないということは次のような要因が複雑に関与しているからではないだろうか。

(1) クロルデンは現在汚染が進行中で、蓄積と排泄が平衡状態にないためではないか。

(2) クロルデンは食物を介しての経口摂取以外に処理住宅からの経皮吸収あるいは呼吸器を介しての摂取等その取り込み経路が多岐であると考えられること。

(3) クロルデン成分は物理的、生化学的性質が各々異なるために生体中での分解や代謝の難易、

表-2 血液・母乳中のクロルデンとDDE

試料	血液 ppb		母乳 (fat) ppm	
	クロルデン	DDE	クロルデン	DDE
1	1.5	3.7	0.098	0.94
2	1.1		0.39	2.6
3	1.3	4.6	0.14	1.2
4	0.93	3.6	0.091	0.85
5	0.92		0.23	0.45
6	1.5	8.5	0.15	1.4
7	1.6	7.8	0.33	2.4
8	0.45		0.14	3.2
9	1.6	3.8	0.29	1.0
10	1.4	6.2	0.19	2.0
11	1.2	3.7	0.21	1.1
12	2.2	3.5	0.40	0.82
13	0.48		0.15	0.81
14	0.70		0.19	0.75
15	0.54		0.19	1.6
16	1.1	2.5	0.094	0.64
17	1.4	9.3	0.19	2.8
18	0.83	4.2	0.066	1.1
19	1.4	6.6	0.20	2.0
\bar{x}	1.2	5.2	0.24	1.5

表-3 血液・皮脂中のクロルデンとDDE

試料	血液 ppb		皮脂 ppm	
	クロルデン	DDE	クロルデン	DDE
1	3.2	6.2	2.9	1.7
2	0.97	7.3	0.48	2.3
3	1.0	3.8	4.5	2.5
4	0.73	9.7	5.9	3.0
5	3.4	2.1	5.7	1.3
6	2.2	22	14	4.9
7	1.4	5.7	4.9	1.4
8	0.62	5.9	1.3	0.8
9	1.6	7.8	8.3	2.7
10	1.6	3.8	15	3.2
11	2.2	3.5	8.4	2.4
12	1.4	6.2	2.8	1.4
13	1.1		18	6.5
14	0.92		8.6	2.0
15	0.45		16	3.9
16	0.48		15	3.5
17	0.70		3.0	0.87
18	0.54		3.0	1.6
\bar{x}	1.4	5.4	7.7	2.6

表-4 母乳・皮脂中のクロルデンとDDE

試料	母乳 (fat) ppm		皮脂 ppm	
	クロルデン	DDE	クロルデン	DDE
1	0.39	2.6	18	6.5
2	0.23	0.45	8.6	2.0
3	0.14	3.2	16	3.9
4	0.15	0.81	15	3.5
5	0.19	0.75	3.0	0.87
6	0.19	1.6	3.0	1.6
7	0.33	2.4	8.3	2.7
8	0.29	1.0	15	3.2
9	0.40	0.82	8.4	2.4
10	0.19	2.0	2.8	1.4
\bar{x}	0.25	1.6	9.8	2.8

排泄速度等に差があるのではないかと。

4 試料中のレベル

試料相互間の T-C と DDE の濃度比を表-7 に示す。母乳/血液では T-C も DDE もほぼ同程度の濃度比である。しかし皮脂中の T-C は血液、皮下脂肪や母乳に対し DDE の濃度比の 5~20 倍の高い値を示している。

5 皮脂中濃度の変動

参考までに著者の皮脂を昭和58年11月から昭和59年8月までの間に7回採取した結果を表-8に示す。クロルデンによる防蟻処理の経歴は昭和

表-5 皮下脂肪・皮脂中のクロルデンとDDE

試料	皮下脂肪 ppm		皮 脂 ppm	
	クロルデン	DDE	クロルデン	DDE
1	0.21	1.8	2.7	6.0
2	0.94	1.9	5.9	5.5
3	0.49	5.5	6.0	6.7
4	0.35	1.1	12	5.2
5	0.61	1.5	3.1	2.1
6	0.45	2.6	4.3	3.6
7	0.26	1.3	1.9	1.6
8	0.32	5.9	8.1	8.0
9	1.8	4.2	2.5	2.9
10	0.14	0.67	14	5.5
\bar{x}	0.56	2.6	6.1	4.7

表-6 各試料間の相関性

	全クロルデン		ppf-DDE	
	例数	相関係数	例数	相関係数
血液-母乳	19	0.492*	13	0.836***
血液-皮脂	18	-0.067	12	0.736***
母乳-皮脂	10	0.214	10	0.504
皮下脂肪-皮脂	10	-0.382	10	0.477

* 5%危険率で相関 *** 1%危険率で相関

表-7 各試料中の濃度比

	全クロルデン		DDE	
	例数 n ₁ /n ₂	濃度比	例数 n ₁ /n ₂	濃度比
母乳/血液 (fat)/血液	19/19	200	19/13	290
皮脂/血液	19/19	5,500	12/19	480
皮脂/皮下脂肪	10/10	11	10/10	2
皮脂/母乳 (fat)	10/10	39	10/10	2

表-8 同一人の皮脂中の濃度変動

回数	全クロルデン						DDE		CV%
	1	2	3	4	5	6	7	平均	
採取年月日	58 11/4	59 7/17	7/18	7/30	8/1	8/3	8/9		
洗顔後の時間	8	8	4	8	2	4	3		
皮脂量 (mg)	95.4	95.6	60.6	91.7	35.6	55.3	40.0	67.7	
DDE (ppm)	1.7	1.7	1.7	1.6	1.7	1.6	1.8	1.7	3.8
T-C (ppm)	2.9	2.9	2.9	3.6	2.8	3.1	3.6	3.1	10.3

和53年5月と昭和58年7月の増築部分 20 m²の処理の2回であり、その後の居住環境と食生活に特に変わった点はない。ここでもDDEの変動はT-Cより小さく T-Cの10.3%の変動も生体試料としては許容される範囲ではないかと考えるが、今後例数を増やして検討したい。

まとめ

従来残留性の強い有機塩素系殺虫剤等の汚染モニタリングの試料として母乳や血液が使用されて来たが、その入手は必ずしも容易ではない。著者は生体から簡単に採取できる皮脂がクロルデンを高いレベルで含有していることに着目し、人体汚染モニタリングの試料としての利用の可能性を検討した。DDEで見た場合、皮脂は血液や母乳との相関性が高く人体汚染を反映している試料と言える。しかしクロルデンでは他の試料との間に必ずしも相関性を示さない。その原因として種々考えられるが、その一つはクロルデンが食物を介しての経口摂取、処理住宅からの経皮吸収や呼吸器からの取り込み等その摂取経路が単純でないことが大きな要因のようにも思われる。皮脂は採取が容易で、レベルが高く、処理も簡単であり、人体汚染モニタリング試料として多くの可能性を秘めているものと考えられ、今後検討を続けたい。

この研究に対し、生体試料の提供と採取にご協力いただきました県立那覇病院の真喜屋副院長と金城産婦人科医長の両先生に深謝します。

なおこの概要は第21回全国衛生化学技術協議会年会(59.9、山口市)で発表した。

文献

- 1) 環境庁. "化学物質と環境" 昭58. 12.
- 2) 大城善昇他. "クロルデンと環境汚染" 沖縄県公害衛生研究所報. 16号, p. 58~63 (昭57)
- 3) 河野他. "日本農芸化学会誌" 56-10. p. 923~929 (1982)
- 4) 櫻本. "環境技術" 13- (5) p. 389~394 (1984)
- 5) 安部. "香粧会誌" 7- (2) (1983)
- 6) 安田. "美容のヒフ科学" 南山堂