

香川県における汚染物質の体内蓄積に関する研究 (第3報)

生体試料中の重金属について

西岡 千鶴・毛利 孝明・黒田 弘之

I 諸 言

人体に危害をおよぼす金属は数多くあり、生体内にどの程度の重金属が存在しているかという報告は全国的な規模においては数多くみられるが香川県における調査は皆無である。第1報¹⁾、第2報²⁾において生体試料中に蓄積する総水銀、有機塩素系化合物の調査分析をおこなったが、ひき続き現時点における重金属の汚染レベルを把握する目的で本調査を実施し若干の知見を得たので報告する。

II 実験方法

1. 試料

1969~1976年の間に県立中央病院で病理解剖されホルマリン保存された肝臓、皮下組織を試料とした。

2. 試薬

鉛、鉄、銅、亜鉛、マンガン、ニッケル、カドミウム標準は和光純薬原子吸光分析用の標準液を使用した。硫酸、硝酸は和光純薬有害金属用試薬、クエン酸アンモニウム、硫酸アンモニウムは和光純薬原子吸光分析用試薬、その他の試薬はいずれも和光純薬工業製のものを使用した。

3. 装置

パーキンエルマー原子吸光分析器370型
島津原子吸光分析器AA-670型

4. 分析方法

試料10gを採り硫酸、硝酸で加熱分解後100mlとし試

験溶液とする。各金属により適量を取りクエン酸アンモニウム10mlを加えBTBを加えてアンモニウム水で中和後、一定容とし硫酸アンモニウム10mlを加え、10%DDTC5ml、酢酸-n-ブチル10mlで溶媒抽出し、Cd、Pd、Zn、Cu、Fe、Ni、Mnを原子吸光分析器で測定した。

III 実験結果及び考察

1969~1976年までに香川県立中央病院で病理解剖したものから17例について重金属(Cd、Pb、Zn、Ni、Fe、Cu、Mn)を分析した結果を表1に示した。表2はその総括、表3は性別、表4は年齢別に分類して表にしたものである。

前報²⁾で有機塩素化合物の分析結果を報告したが一般的にいずれの汚染物も肝臓より皮下組織に多く蓄積が認められていた。重金属においては反対で一般的に皮下組織よりも肝臓に多く蓄積が認められた。これらは金属元素が酵素活性に関与しているため肝臓の方に多く検出したのであろう。前報で報告した有機塩素化合物と重金属との相関は認められなかった。

性別では有機塩素化合物では男性の方が女性よりも低い傾向がみられたが、重金属ではPb、Ni、Fe、Hgは男性の方が高く、Cd、Zn、Mnは女性の方が高かった。重金属と年齢別、病歴との関係は例数も少なくほとんど見出しなかった。同金属の臓器間の相関は全国的には認められているが、臓器でなく皮下組織であったためか認められなかった。

表 1 生体試料中の重金属濃度

(ppm, wet base)

| 番号 | 年齢 | 性別 | 死亡年月 | 測定部位 | Cd | Pb | Zn | Ni | Fe | Cu | Mn | Total Hg | 備考 (死因) |
|----|----|----|-------|------|------|-----|-------|------|------|------|------|----------|----------------|
| 1 | 39 | F | 51・10 | 肝臓 | 3.3 | 0.7 | 57.3 | 0.2 | 169 | ND | 1.0 | 0.02 | 全身性紅斑性 ループス |
| | | | | 皮下組織 | 3.2 | ND | 4.2 | 0.2 | 4.6 | ND | 0.09 | 0.01 | |
| 2 | 42 | F | 48・2 | 肝臓 | ND | ND | 2.9 | ND | 81 | 5.4 | 0.4 | 0.31 | 心臓弁膜症 |
| | | | | 皮下組織 | 0.8 | ND | 5.0 | ND | 10.5 | 1.7 | ND | 0.01 | |
| 3 | 42 | M | 44・8 | 肝臓 | 3.3 | ND | 1.0 | 0.34 | 129 | 6.5 | ND | 0.70 | 急性心不全 |
| | | | | 皮下組織 | 1.9 | ND | 0.9 | 0.18 | 47 | 1.8 | 0.16 | 0.06 | |
| 4 | 42 | M | 49・2 | 肝臓 | 2.4 | 1.0 | 44.8 | 0.6 | 188 | 16.6 | 2.6 | 0.73 | 僧帽弁狭 穿孔腫 |
| | | | | 皮下組織 | - | 1.0 | - | 1.4 | - | 4.8 | 0.2 | 0.30 | |
| 5 | 47 | M | 50・7 | 肝臓 | 2.0 | 0.5 | 24.4 | 1.0 | 53 | 10.4 | 0.4 | 0.73 | 総腸骨動脈 瘤破 |
| | | | | 皮下組織 | ND | ND | 6.1 | 0.5 | 20 | ND | 0.1 | 0.01 | |
| 6 | 51 | M | 49・1 | 肝臓 | 2.0 | 0.5 | 70.8 | 0.6 | 104 | ND | 0.4 | 0.51 | 後頭蓋窩腫瘍 |
| | | | | 皮下組織 | ND | 0.5 | 22.9 | 0.8 | 20 | ND | 0.1 | 0.02 | |
| 7 | 51 | M | 51・6 | 肝臓 | 3.6 | ND | 112.5 | 0.2 | 39 | 5.5 | 1.4 | 0.18 | 急性心停止 心症 |
| | | | | 皮下組織 | 2.9 | ND | 11.0 | 0.3 | 7 | ND | 0.2 | 0.01 | |
| 8 | 57 | M | 45・3 | 肝臓 | 0.6 | ND | 27.8 | 0.3 | 136 | 8.0 | ND | 1.74 | 胃 痛 |
| | | | | 皮下組織 | ND | ND | 0.7 | 0.1 | 49 | 2.3 | 0.19 | 0.05 | |
| 9 | 60 | F | 46・9 | 肝臓 | 2.0 | ND | 1.0 | 0.3 | 139 | 11.9 | ND | 0.17 | 肝硬変 肝臓骨転位 |
| | | | | 皮下組織 | ND | ND | 0.5 | 0.15 | 22 | 1.6 | 0.09 | - | |
| 10 | 61 | F | 51・8 | 肝臓 | 14.0 | 0.8 | 126.5 | 0.4 | 182 | 2.6 | 1.9 | 0.19 | 慢性腎不全 |
| | | | | 皮下組織 | ND | 3.0 | 36.4 | 0.7 | 10 | ND | 0.1 | ND | |
| 11 | 61 | M | 46・9 | 肝臓 | 1.8 | 0.5 | 3.9 | ND | 368 | ND | ND | 0.13 | 慢性骨髄性 白血病 |
| | | | | 皮下組織 | 2.0 | ND | 6.1 | 0.7 | 31.5 | 3.6 | ND | 0.02 | |
| 12 | 68 | M | 48・2 | 肝臓 | 9.7 | ND | 9.7 | 1.2 | 151 | 1.9 | ND | 0.34 | 脳挫傷 |
| | | | | 皮下組織 | ND | ND | 2.0 | ND | 25 | 2.0 | 0.1 | 0.01 | |
| 13 | 68 | M | 51・4 | 肝臓 | 2.1 | ND | 48.5 | 0.4 | 105 | 2.1 | 2.2 | 0.28 | 肺結核 気管支炎 |
| | | | | 皮下組織 | ND | 0.5 | 8.8 | 0.5 | 16 | ND | 0.09 | ND | |
| 14 | 69 | M | 50・2 | 肝臓 | 3.8 | 2.7 | 50.0 | 0.2 | 108 | ND | ND | 0.12 | 再生不良 貧血 |
| | | | | 皮下組織 | ND | 5.7 | 3.3 | 0.2 | 52 | ND | ND | ND | |
| 15 | 72 | M | 45・7 | 肝臓 | 1.6 | 2.2 | 5.2 | 0.2 | 190 | 5.4 | ND | 0.53 | 肺結核 |
| | | | | 皮下組織 | 0.5 | ND | 5.6 | 0.2 | 47 | 3.1 | 0.2 | ND | |
| 16 | 74 | M | 47・6 | 肝臓 | 4.5 | ND | 12.3 | 4.5 | 68 | 5.0 | ND | 1.44 | 肺癌 |
| | | | | 皮下組織 | 1.3 | ND | 5.2 | 0.5 | 13 | 2.2 | ND | 0.05 | |
| 17 | 76 | M | 47・3 | 肝臓 | 0.4 | ND | 1.7 | 0.4 | 532 | 1.9 | ND | 0.28 | 前立腺癌 |
| | | | | 皮下組織 | ND | ND | ND | 0.1 | 46 | 1.0 | 0.1 | 0.05 | |

表 2 生体試料中の各金属の濃度分布

(ppm, wet base)

| | | | | Cd | Pb | Zn | Ni | Fe | Cu | Mn | T-Hg |
|------|----|---|---|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 肝臓 | 最平 | 高 | 均 | 14.0 | 2.7 | 126.5 | 4.5 | 532 | 16.6 | 2.6 | 1.74 |
| | 最 | 均 | 最 | 3.36 | 0.54 | 35.3 | 0.63 | 152 | 4.89 | 0.60 | 0.49 |
| | 最 | 低 | | ND | ND | 1.0 | ND | 39 | ND | ND | 0.02 |
| 皮下組織 | 最平 | 高 | 均 | 3.2 | 5.7 | 36.4 | 0.8 | 52 | 4.8 | 0.20 | 0.30 |
| | 最 | 均 | 最 | 0.91 | 0.66 | 6.6 | 0.38 | 26.9 | 1.4 | 0.10 | 0.04 |
| | 最 | 低 | | ND | ND | ND | ND | 4.6 | ND | ND | ND |

表 3 性別による生体試料中の金属濃度

(ppm, wet base)

| | | | Cd | Pb | Zn | Ni | Fe | Cu | Mn | T-Hg |
|----|------|--|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 男性 | 肝臓 | | 2.91 | 0.61 | 31.7 | 0.76 | 167 | 4.86 | 0.52 | 0.59 |
| | 皮下組織 | | 0.18 | 0.62 | 5.6 | 0.42 | 31.1 | 1.60 | 0.11 | 0.04 |
| 女性 | 肝臓 | | 4.82 | 0.39 | 46.9 | 0.23 | 105 | 5.0 | 0.83 | 0.17 |
| | 皮下組織 | | 1.00 | 0.77 | 11.5 | 0.26 | 11.8 | 0.83 | 0.07 | 0.008 |

表 4 年代別生体試料中の金属濃度

(ppm, wet base)

| | Cd | | Pb | | Zn | | Ni | | Fe | | Cu | | Mn | | Hg | |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 肝臓 | 皮下組織 | 肝臓 | 皮下組織 | 肝臓 | 皮下組織 | 肝臓 | 皮下組織 | 肝臓 | 皮下組織 | 肝臓 | 皮下組織 | 肝臓 | 皮下組織 | | |
| 30~39 | 3.3 | 3.2 | 0.7 | ND | 57.3 | 4.2 | 0.19 | 0.18 | 16.9 | 4.6 | ND | ND | 1.0 | 0.01 | 0.02 | 0.02 |
| 40~49 | 1.93 | 0.90 | 0.40 | 0.25 | 18.3 | 2.0 | 0.49 | 0.52 | 113 | 25.8 | 9.73 | 2.08 | 0.86 | 0.12 | 0.62 | 0.10 |
| 50~59 | 2.06 | 0.97 | 0.18 | 0.30 | 70.4 | 11.5 | 0.36 | 0.41 | 93.0 | 25.3 | 4.50 | 0.77 | 0.51 | 0.16 | 0.81 | 0.03 |
| 60~69 | 5.57 | 0.67 | 0.73 | 1.55 | 39.8 | 9.5 | 0.42 | 0.37 | 166 | 26.1 | 3.08 | 1.20 | 0.69 | 0.06 | 0.20 | ND |
| 70~79 | 2.17 | 0.6 | 0.77 | ND | 6.4 | 3.6 | 1.68 | 0.26 | 263 | 35.3 | 4.10 | 2.10 | 0.02 | 0.11 | 0.75 | 0.03 |

1) Cd

人体には全く不必要な元素であり、生体内にはほとんど存在しないとされているが肝臓で3.36 ppm、皮下組織で0.91 ppm³⁾検出されている。性別でみると、肝臓で男性2.91 ppm、女性4.82 ppm、全国平均では男性3.04 ppm、女性4.79 ppm、平均3.91 ppmとほぼ等しい結果が得られた。肝臓、皮下組織ともに女性の方が高かった。Cdは女性の方が男性より蓄積しやすい傾向があり、分析結果とよく一致した結果が得られた。Cdは生物学的半減期が20年⁴⁾と長いので生体内に蓄積され年令とともに高くなるはずであるが0才児などの低年令層の試料が得られず、例数も少ないためか年令別のCd濃度変化は認められなかった。

2) Zn

人体の代謝に必須の元素であり、広く生物界に分布していて食物としてもいろいろな濃度で摂取している。今回の調査では、肝臓で35.3 ppm、皮下組織6.6 ppm³⁾検出された。男女別では肝臓で男性31.7 ppm、皮下組織5.6 ppm、女性の肝臓46.9 ppm、皮下組織11.5 ppmで全国平均肝臓男性73.7 ppm³⁾女性72.3 ppm、平均73.0 ppmよりかなり低い値であった。亜鉛は組織の修復に効果があると言われていたが慢性の疾患を組織の損傷と考えると亜鉛の欠乏とアテローム性動脈硬化症、肝硬変、肺癌、心筋梗塞などが関連がある⁴⁾。全国平均と比べて肝臓のZnが低い値であるのは、やはり試料を病理解剖というケースから得たのでこの中に肝硬変、肺癌等の患者を多く含むためであろう。

またZnはCu、Cdに対して蓄積部位における濃度の拮抗作用があるということであるが肝臓、皮下組織ともにZn-Cdの相関関係は例数も少なく見い出せなかった。

3) Pb

人体生理に関与しない元素であり、肝臓では0.54 ppm、皮下組織では0.66 ppm³⁾と他の金属と異なり皮下組織に多かった。男女差では肝臓男性0.61 ppm、全国平均は肝臓男性0.42 ppm、女性0.37 ppmで若干全国平均より高い傾向にあった。また男性の方が女性より高い値を示しているのは同じであった。

4) Cu

生体に必須な元素であり、細胞呼吸のための酸化分解の活性化に必要な元素でもある。肝臓4.89 ppm、皮下組織1.4 ppm³⁾で肝臓に貯えられたFeがヘモグロビンに変化する際Cuを必要とするためかやはり肝臓の方が3倍ほど高い。男女差では肝臓で男性4.86 ppm、女性8.0 ppm、女性8.0 ppm³⁾で全国平均男性12.6 ppm、女性13.5 ppm³⁾平均13.1 ppmよ

り著しく低い値が得られた。また肝臓におけるCu-Pbの相関関係は例数も少なくみられなかった。

5) Ni

生体に必要な元素か否か未知の部分も多い元素である。肝臓男性0.76 ppm、女性0.23 ppm、平均0.63 ppm、皮下組織では男性0.42 ppm³⁾女性0.26 ppm、平均0.36 ppmと肝臓に多く含まれる。男女別では女性の方が低く、年令別でも特に差異は認められなかった。

6) Mn

生体にとって必須の元素で体内に広く分布し、多くの酵素活性に関与している。肝臓では男性0.52 ppm、女性0.83 ppm、平均0.60 ppm、皮下組織では男性0.11 ppm、女性0.07 ppm、平均0.1 ppmと肝臓に多い。肝臓では女性の方が高い値を示したが皮下組織では反対であった。本県の肝臓でのMnの平均0.6 ppm³⁾は愛媛県の1.8 ppmより著しく低い値であった。

7) Fe

鉄はヘモグロビンを構成するとともに各種の酵素活性に関与し生体に欠くことのできない元素である。肝臓、男性167 ppm、女性105 ppm、平均152 ppm、皮下組織男性31.1 ppm、女性11.8 ppm、平均26.9 ppmと肝臓に多かった。男女間では肝臓、皮下組織ともに男性の方が高い値を示した。年令別では肝臓、皮下組織ともに有意の差は認められなかった。

IV 結 論

香川県において1969～1976年に病理解剖された17例の肝臓、皮下組織について重金属(Cd、Pb、Zn、Ni、Fe、Mn、Cu)の分析をおこない重金属濃度の実態を明らかにした。

1) 有機塩素化合物は皮下組織の方に多く含まれていたが、重金属はPbを除いて肝臓の方に多く含まれていた。

2) 有機塩素化合物と重金属との相関は例数も少なくみい出せなかった。

3) 男女間では有機塩素化合物は女性の方が高かったが重金属ではPb、Ni、Feは男性の方が高く、Cd、Zn、Mnは女性の方が高かった。

4) Cdは肝臓男性2.91 ppm、女性4.82 ppm、全国平均男性3.04 ppm、女性4.79 ppm³⁾とほぼよく似た値を示した。

5) Znは肝臓では35.3 ppm³⁾で、全国平均73.0 ppm³⁾と比べて著しく低かった。

6) Pdは肝臓で平均0.66ppm, 全国平均は0.399ppmで若干高い傾向にあった。

7) Cuは肝臓で4.89ppm, 全国平均では13.1 ppmで著しく低かった。

文 献

1) 黒田弘之, 西岡千鶴, 小島俊男, 岡崎秀信他: 香川県における汚染物質の体内蓄積に関する研究, 生体試料中の水銀濃度と迅速分析法の検討(第1報), 香川衛研所報, 72-74, 6 (1977)

2) 黒田弘之, 毛利孝明, 安田千里, 西岡千鶴, 高樹正浩他: 香川県における汚染物質の体内蓄積に関する研究(第2報)生体試料中の有機塩素化合物について, 香川衛研所報, 59-62, 7 (1978)

3) PCB等調査委員会: PCB等の体内蓄積濃度の分布に関する研究(重金属), (1975)

4) 山県登: 微量元素, 産業図書株式会社(1977)

5) 島本勉他: 有害物質の体内蓄積に関する研究(第3報)臓器組織中の重金属濃度について, 愛媛衛研年報, 51-58, 37 (1975)