

## 南極越冬観測隊員の毛髪微量元素の変動

狐塚 寛\*・神田 征夫\*\*

## Variations of Trace Elements in the Hairs of Wintering Members of Japanese Antarctic Research Expedition during the Stay in Antarctica

Hiroshi KOZUKA\* and Yukio KANDA\*\*

**Abstract:** The concentrations of trace elements, Hg, Au, Cu, Zn, Sb, As and Br, in the hairs collected from the members of the wintering parties of the 13th and 15th Japanese Antarctic Research Expedition were determined by neutron activation analysis, and the variations of their concentrations during the stay in Antarctica were discussed. The results are as follows:

1) The contents of Hg, Au, Zn and As showed a decreasing trend during the stay in Antarctica.

2) The mercury content showed characteristic variation. Its average concentration and standard deviation decreased from 7.0 ppm to 4.2 ppm and from 1.8 to 0.6 ppm respectively at the end of the stay in Antarctica. And its concentration increased again and scattered over a wide range after the return to Japan.

3) The concentration of mercury in the hair reflects both metabolic processes and external contamination. From the results obtained in this work, then, the contributions to the decrease of mercury during the stay in Antarctica were estimated to be 2 ppm for metabolic processes and 1 ppm for external contamination, respectively.

4) The hairs collected on board the icebreaker FUJI showed extremely high concentrations of antimony, indicating the environmental pollution on the icebreaker caused by fuel combustion.

**要旨:** 第13次および第15次南極越冬観測隊員の毛髪中の微量元素の変動を放射化分析によりしらべ、つぎのような結果を得た。

1) 水銀、金、銅、亜鉛、ヒ素の含有量が、南極滞在により減少する傾向が観察された。

2) 水銀の変動が最も特徴的であり、帰国時に最低値を示して、含有量の集中化(没個性化)の傾向がみられ、帰国後含有量がふたたび上昇、分散した。

3) 水銀濃度は当初平均7 ppmから帰国時平均4 ppmまで減少したが、この減少のうち1 ppm弱は外界汚染によるもので、2 ppm強は内因性の因子による

\* 富山大学薬学部. Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930.

\*\* 科学警察研究所. National Research Institute of Police Science, 3-ban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102.

と考えられる。

4) アンチモンでは外界汚染の影響で、含有量が著しく高くなる時期がみられた。この原因は化石燃料からの汚染で、時期は乗船生活時に一致した。

## 1. 緒 言

毛髪は生体にとって一種の排せつ器官として働き、重金属を高濃度に蓄積することが知られている。したがって体内へのとりこみを評価するための試料としては適切なものである。さらに毛髪の成長にしたがって、過去の歴史を蓄積することができるので、汚染の経時的状況を知るという利点もある。

一方毛髪試料の欠点としては、外部からの固着、吸着を完全に除去することがむずかしい点あげられ、この結果、外部汚染が毛髪先端に蓄積され易い傾向があるのも欠点の一つである。このような欠点が残されているものの、試料の入手し易さから毛髪分析は、汚染の巨視的指標として最適なものであり、いろいろな観点から分析がなされている。

毛髪分析により重金属の影響を知るための根拠としては、正常値（非汚染値）を確かめておく必要があり、この目的には、1) 歴史的に時代をさかのぼって非汚染試料を入手すること、2) 非汚染地区居住者からの試料を得ることが考えられる。また特定元素については、総金属量だけではなく、その存在様式や化学形態を明らかにすることも重要である。

1) については特殊な事例の報告が多く、一般的なデータは得にくい。著者らも古墳から得られた約 1400 年前のものと推定される試料を分析したが、通常値よりはるかに高濃度の重金属含有量を示した。

2) に関しては、諸外国のデータ、日本人の留学生のデータなどがある程度参考とすることができる。

著者らは、第 13 次南極越冬隊員の毛髪を分析試料とすることができたので、このような特殊環境下に生活することによって、毛髪中の重金属元素がどのように変動するかを観察したが (KOZUKA and KANDA, 1976)、さらに第 15 次隊員の毛髪を分析し、両方の結果を総合して、毛髪中微量元素の変動要因について考察を試みたのでここに報告する。

## 2. 実 験

### 2.1. 試料の採取

第 13 次南極観測越冬隊員 (1971 年 10 月出発, 1973 年 3 月帰国)、および第 15 次隊員 (1973 年 11 月出発, 1975 年 3 月帰国) の毛髪を、出発前、南極滞在中、帰国後にわたって

採取して試料とした。毛髪試料の採取は隊員に依頼し、毛根にできる限り近くから散髪した数 cm 長ものを集めた。これらの試料の中から、比較的適切な間隔で採取され、経時変動の観察に有効な試料を選んで実験試料とした。このような経過により、第 13 次隊では 10 例の被験者試料を選別できたが、第 15 次隊では 8 例に留まった。毛髪長によって、毛髪形成時と採取時の間に差異が生ずることを考慮し、中点の毛髪形成期に合わせるなど若干の補正を施した。

## 2.2. 試料の洗浄

試料の表面付着物を除去するため、試料約 1 g を非イオン表面活性剤（ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート）溶液で洗浄、そののち蒸留水で洗浄 3 回、アセトン・エタノール (1+1) 混液で 1 回洗浄、自然乾燥した。試料は希硝酸であらかじめ洗浄したアルミ箔に包み、さらにポリエチレン袋に封入し、照射試料とした。

## 2.3. 比較標準試料

定量目的元素の高純度金属または特級塩を溶解して調製した標準溶液の 5  $\mu$ l をエッペンドルフマイクロピペットでとり、東洋ろ紙 No. 5C (1.5 $\times$ 1.5 cm) に滴下し、自然乾燥後ポリエチレン袋に封入して比較標準試料とした。なお水銀の場合は、ろ紙上で硫化物に変えてから照射した。

各標準試料の重量はつぎのとおりである。Hg: 5  $\mu$ g, Au: 0.1  $\mu$ g, Cu: 10  $\mu$ g, Zn: 100  $\mu$ g, As: 2  $\mu$ g, Sb: 2  $\mu$ g, Br: 10  $\mu$ g.

## 2.4. 中性子照射

毛髪試料と比較標準試料とを密着させ、立教大学原子力研究所 TRIGA II 型炉 F-24 照射孔（熱中性子束:  $1.5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>·s）で 5~30 時間照射した。

## 2.5. 化学操作

照射終了後 1~3 日間冷却した 0.5 g の毛髪試料をコニカルビーカーにとり、濃硝酸 5 ml を加え、ホットプレート上で固形物がなくなるまでおだやかに加温分解する。分解液を HAP カラム (GIRARDI and SABBIONI, 1968) に通して 6 N 硝酸で洗浄後、洗液を流出液に合わせて全量を 10 ml にし、ポリエチレン製容器に入れて  $\gamma$  線スペクトルを測定する。

ヒ素、アンチモンの測定には、別に 0.1 g の毛髪試料を用意し、酸分解後、還元して水素化合物とする方法 (神田他, 1975) により化学分離し、 $\gamma$  線スペクトルを測定する。

臭素については別の 0.1 g の試料を用い、非破壊法で測定する。

## 2.6. 放射能測定

$\gamma$  線スペクトルの測定は Ge (Li) 検出器 (Harshaw Chemical 社製) と 4096 チャンネル波高分析器 (Northern Scientific 社製) を用いて行った。

ヒ素, アンチモンについては, 3'' $\times$ 3'' NaI (TI) 井戸型検出器と 200 チャンネル波高分析器 (東芝製) を用いた。

## 2.7. メチル水銀の分析

0.5 g の毛髪試料に 3 N 塩酸 20 ml を加え, 15~16 時間室温で浸析し, その浸析液について常法 (日本薬学会編, 1973) にしたがって分析した。内部標準としては, *p*-ニトロベンジルクロライドを用い, 分析は ECD ガスクロマトグラフィーによった。

分析条件はつぎの通りである。

装置: 島津製作所, GC-4BM

カラム: 3 mm $\phi$  $\times$ 1 m のガラスカラム

充てん剤: 10% PEG をコーティングした chromosorb W (80~100 メッシュ)

キャリアーガス: N<sub>2</sub>, 50 ml/min

温度: 注入口および検出器 200°C, カラム 150°C, Rt 2.0 分

## 3. 結 果

第 13 次隊員の毛髪中微量元素の変動を図 1~4 に示す。金, 亜鉛, ヒ素はほぼ同様な傾向を示し, 総じて南極滞在により減少していることがわかる。金で高濃度を示すもの, あるいは逆に増加傾向のみられるものがあるが, これらの金属が外界汚染を受け易い点からして職業的汚染と考えられる。

最も特徴的な変動を示したのは水銀であって, 南極滞在中に含有量が減少し, 帰国時に最低値を示した (表 1)。この時点では濃度は 3~5 ppm の範囲に集中し, 没个性的になる。帰国後には濃度はふたたび分散する傾向を示し, 出国前の値に戻る傾向がみられる。

ついでメチル水銀について分析した結果を表 2 に示す。メチル水銀の総水銀に対する比率はほぼ一定であり, 総水銀とほぼ同傾向の変動を示していることがわかる。

特殊な変動を示したものにアンチモンがあり, 出国, 帰国の乗船時期とほぼ一致して著しい高濃度を示している。

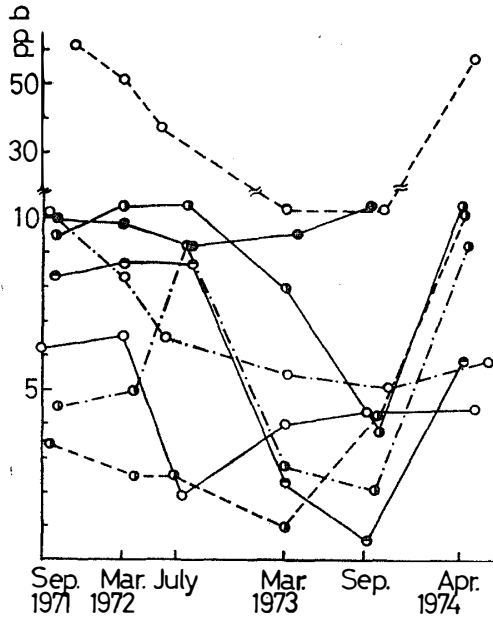


図 1 南極滞在による毛髪中の金含有量の変化

Fig. 1. Variation of the gold content of hair during the stay in Antarctica.

- subject 1    -●- subject 6
- " 2        -●- " 7
- " 3        -●- " 8
- " 4        -●- " 9
- " 5        -●- " 10

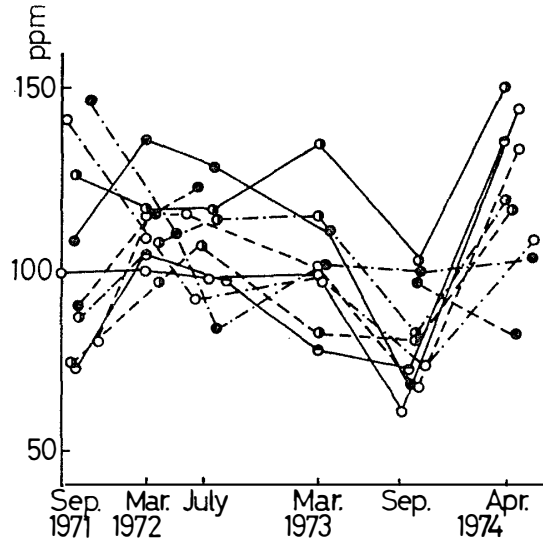


図 2 南極滞在による毛髪中の亜鉛含有量の変化

Fig. 2. Variation of the zinc content of hair during the stay in Antarctica.

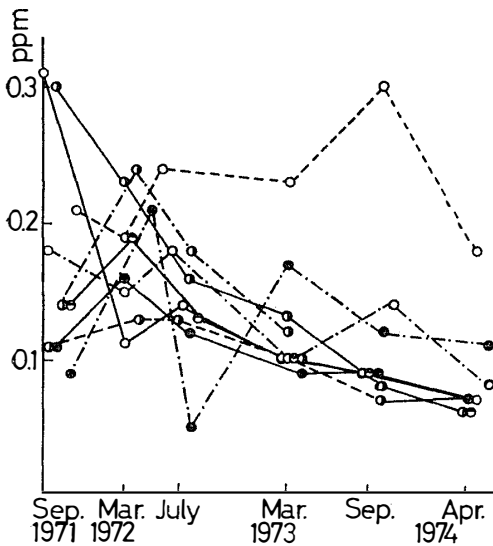


図 3 南極滞在による毛髪中のヒ素含有量の変化

Fig. 3. Variation of the arsenic content of hair during the stay in Antarctica.

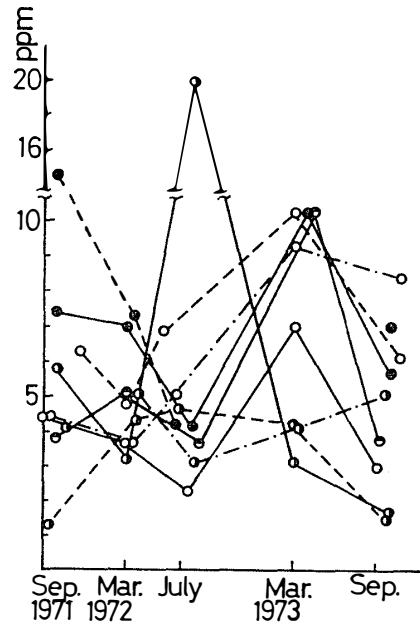


図 4 南極滞在による毛髪中の臭素含有量の変化

Fig. 4. Variation of the bromine content of hair during the stay in Antarctica.

表 1 第13次越冬隊員の毛髪中の水銀含有量

Table 1. Content of mercury in hair of the wintering members of the 13th Japanese Antarctic Research Expedition.

Period of collection	Range (ppm)	Mean (ppm)	Std. Dev. (ppm)
Sept. 1971	3.4-10.5	6.3	2.3
Mar. 1972	4.7- 9.9	7.0	1.8
July 1972	5.0- 8.3	6.6	1.2
Mar. 1973	3.3- 5.2	4.2	0.6
Sept. 1973	4.1- 9.8	5.8	2.1
Apr. 1974	3.6-10.0	6.2	2.2

表 2 第13次越冬隊員の毛髪中のメチル水銀含有量

Table 2. Content of methylmercury in hair of the wintering members of the 13th Japanese Antarctic Research Expedition.

Period of collection	Range (ppm)	Mean (ppm)	Std. Dev. (ppm)	Methyl-Hg
				Total Hg
Sept. 1971	1.18-3.96	2.44	1.95	0.31
Mar. 1972	1.21-5.64	2.63	2.10	0.30
July 1972	1.35-3.42	2.46	1.97	0.30
Mar. 1973	1.31-2.88	1.81	1.45	0.35
Sept. 1973	1.41-2.64	2.02	1.61	0.28
Apr. 1974	0.93-4.76	2.15	1.72	0.28

表 3 第13次越冬隊員の毛髪中のアンチモン含有量

Table 3. Content of antimony in hair of the wintering members of the 13th Japanese Antarctic Research Expedition.

Period of collection	Mean (ppm)
Sept. 1971	0.10
Mar. 1972	0.47
July 1972	0.19
Mar. 1973	0.86
Sept. 1973	0.13
Apr. 1974	0.03

臭素についても程度は小さいが、アンチモンと類似の変動傾向がみられ、これらの変動原因として、化石燃料に起因する外部汚染が示唆される。

第15次隊の結果を図5~10に示す。第15次隊の試料は、第13次隊のように出国前から帰国後にわたって長期間には採取できなかったが、滞在中の採取間隔はより密になってい

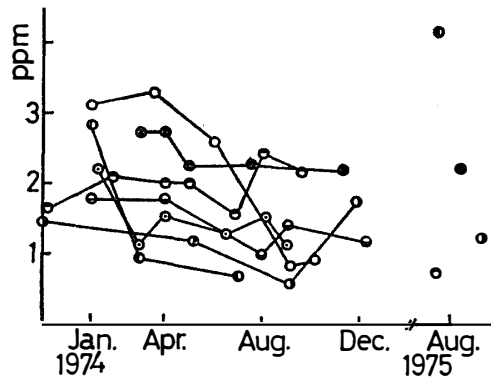


図 5 南極滞在による毛髪中の無機水銀含有量の変化

Fig. 5. Variation of the inorganic mercury content of hair during the stay in Antarctica.

○—	subject 1	●—	subject 5
○—	" 2	●—	" 6
○—	" 3	○—	" 7
○—	" 4		

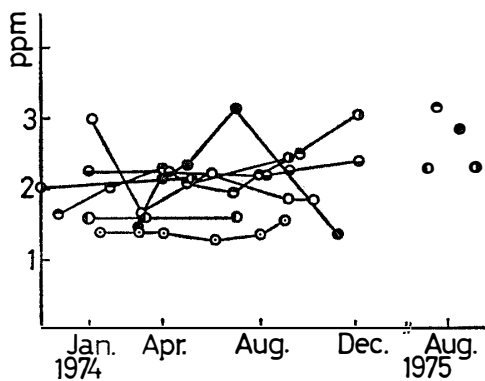


図 6 南極滞在による毛髪中のメチル水銀含有量の変化

Fig. 6. Variation of the methylmercury content of hair during the stay in Antarctica.

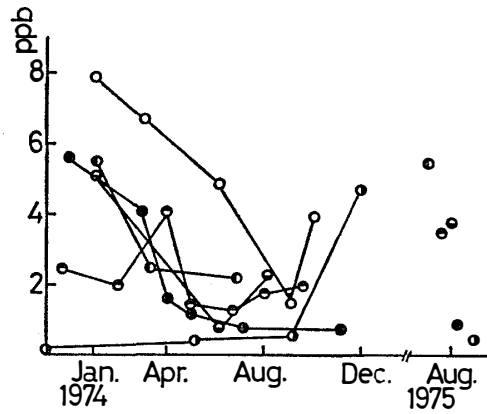


図 7 南極滞在による毛髪中の金含有量の変化

Fig. 7. Variation of the gold content of hair during the stay in Antarctica.

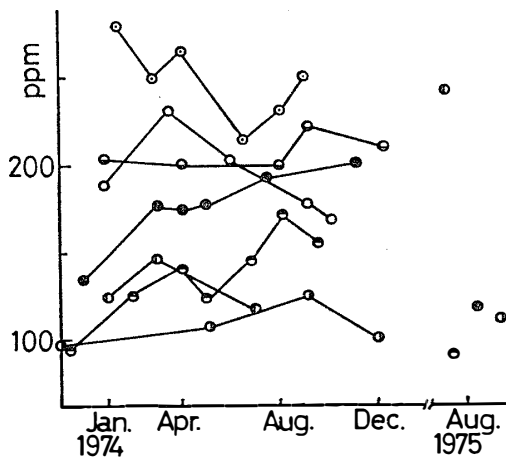


図 8 南極滞在による毛髪中の亜鉛含有量の変化

Fig. 8. Variation of the zinc content of hair during the stay in Antarctica.

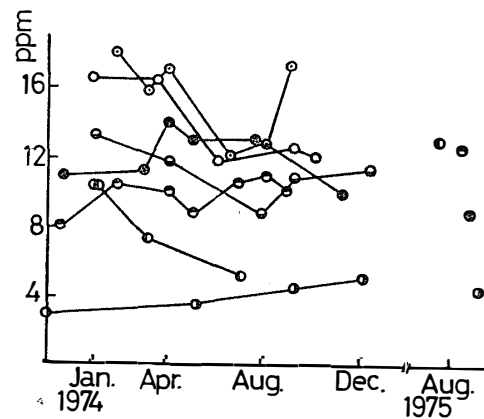


図 9 南極滞在による毛髪中の銅含有量の変化

Fig. 9. Variation of the copper content of hair during the stay in Antarctica.

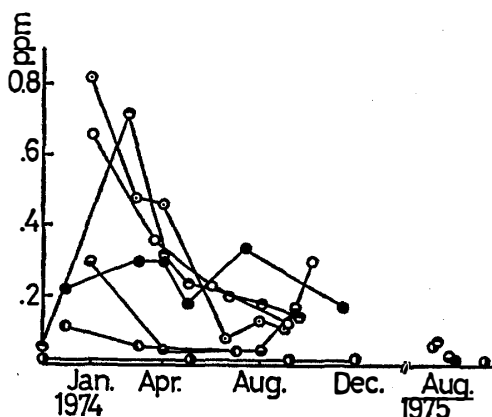


図 10 南極滞在による毛髪中のアンチモン含有量の変化  
 Fig. 10. Variation of the antimony content of hair during the stay in Antarctica.

る。全般的に第 13 次隊のような顕著な変動をみることはできないが、緩やかな減少傾向と集中化の傾向が観察され、第 13 次隊と類似の傾向であるといえよう。

水銀については、無機水銀とメチル水銀に分けて図示した。無機水銀の漸減傾向に比べて、メチル水銀濃度には顕著な変化はみられないが、第 13 次隊の場合と比較して、元来低濃度水銀被験者が多かったためと解釈される。

1 例の被験者については、長い毛髪を毛根に近い部位から採取し、毛根部から 2 cm ごとに細分し、各分画ごとの濃度をしらべた。採取は 1974 年 10 月、南極滞在中に行ったもので、毛髪長は約 16 cm であった。結果は図 11 に示すとおりで、毛髪の成長を 1 カ月 1 cm と仮定すれば、グラフ横軸は右から 74 年 8 月、6 月、4 月、2 月、73 年 12 月、10 月、8

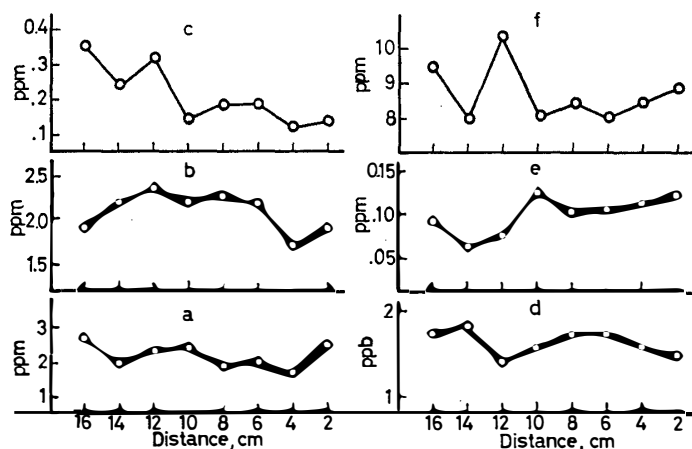


図 11 毛髪長による微量元素含有量の変化  
 Fig. 11. Variations of trace elements in hair with the length of hair.  
 a: Inorg.-Hg, b: Methyl-Hg, c: Sb, d: Au, e: As, f: Cu.



月に形成された毛髪に相当する。したがって、10 cm より毛根に近い部分が南極滞在中に形成された毛髪となる。全般的に南極滞在中の部位の濃度が低くなっている。ヒ素、メチル水銀では減少傾向が明らかでない。2 cm の部位 (74 年 8 月に相当) の濃度がやや高い傾向があるが、屋外活動開始と関係するのではなかろうかと考える。

#### 4. 考 察

以上の結果から、南極滞在中による毛髪微量元素濃度の変動には、1) 全般的に減少傾向がみられ、特に水銀濃度において特徴的であった。2) 一部の元素ではある時期に極端に増加する傾向がみられ、アンチモンに顕著であった。これらを主体として以下に示すような考察を加えた。

初めにも述べたように、毛髪微量元素には食事などからとりこまれた内因的なものと、外部汚染によって吸着、吸収された外来的なものがあり、この両因子を評価しながら、元素の挙動を考えなければならない。ほこりなどの付着による単純な汚れは、通常の洗浄方法により容易に除去されるが、外界から吸着、吸収される成分の除去は常識以上にむずかしいことは数多くの報告があり (BATE, 1966), 著者らも経験している (狐塚他, 1974)。水銀の濃度変動の要因として、内因的な因子と外界からの汚染の寄与を考えると、第 13 次隊における実験結果から、変動傾向が緩やかなこと、メチル水銀濃度が同じように減少していることにより、内因性の因子の寄与が高いことが推察される。一方、第 15 次隊の実験結果で無機水銀の減少傾向に比べて、メチル水銀がほとんど減少しない傾向をみると、外界汚染の寄与も無視できない。

この第 13 次隊と第 15 次隊の結果は、一見矛盾するようにみえるが、第 13 次隊では高水銀濃度の被験者が含まれ、顕著な減少傾向を示したためであり、当初から低水銀濃度の被験者の変動は、きわめて小さい点に着目すれば、両結果を矛盾なく解釈できる。

これらの実験データから、外界汚染の寄与を評価することは冒険になるが、第 13 次隊の総水銀の変動傾向、第 15 次隊の無機水銀の減少傾向などを総合して、外界汚染の影響は、乗船時の汚染も含めて、最大 1 ppm 程度の寄与と推論することができよう。

一方、内因的因子の寄与についてであるが、隊員の食糧はほとんど全部日本から持参しており、全般的には純日本的でなくなった部分が水銀摂取量の減少をもたらしていると考えられるものの、国内における食事との主な差異は、生鮮魚を食べなかった点と氷雪を飲料水源として用いた点である。

氷雪中の水銀濃度が無視できるとして、日本国内での飲料水からの水銀の摂取分だけ、南極滞在時の水銀摂取量が減少することになる。飲料水の水銀濃度は低濃度で、その正確な評価は困難であるが、0.001 ppm オーダーと推定すれば、飲料水からの水銀摂取量は数  $\mu\text{g}/\text{日}$  と評価され、他の食事からの摂取量に比較して寄与は小さいであろう。

隊員の食事は格別の制約を受けているものでもなく、全食糧の水銀濃度を分析することも不可能であるが、近藤 (1974) によれば、日本人の平均水銀摂取量は  $44.5 \mu\text{g}/\text{日}$ 、そのうち米からの摂取は  $17.7 \mu\text{g}/\text{日}$ 、新鮮魚からの寄与は  $7.6 \mu\text{g}/\text{日}$ 、うちメチル水銀摂取量は  $2.18 \mu\text{g}/\text{日}$ 、そのうち米から  $0.94 \mu\text{g}/\text{日}$ 、新鮮魚から  $0.75 \mu\text{g}/\text{日}$  とされている。

このデータによれば、新鮮魚だけの寄与は米に比べて小さく  $1/2$  弱であるが、魚を多食していた場合は、より寄与が大きくなるわけであり、その他の関連食事の差異、前述の飲料水などの寄与を含めれば、いずれも日本滞在中に比べて水銀摂取量の減少に寄与する。

第 13 次隊の毛髪中、水銀量は最高時約 7 ppm から帰国時約 4 ppm に減少しており、このうち、1 ppm 弱程度を外界汚染の影響と評価すると、残りの 2 ppm 強が内因性的水銀の寄与となる。日本国内在住者 (平均 6.0 ppm) と留学生などの国外在住者 (平均 1.9 ppm) との差異 (星野他, 1966) 約 4 ppm が、ほとんど日本食を食べなかったためと解釈すれば、南極滞在隊員はなお日本食を摂取していたために、2 ppm 強程度の内因性的水銀の減少に留まったと考えられ、今回の結果を矛盾なく解釈できる。

その他、減少傾向を示す金、ヒ素、亜鉛などの元素においても、水銀の場合と同様、外界汚染と内因性的の両方の影響があらわれたものと考えられるが、これらの元素については従来のデータがないので、両者の影響を量的に評価することはできなかった。

アンチモン濃度は、第 13 次隊のデータで出帰国時に桁違いに高濃度を示し、明瞭な 2 山変動を示した (表 3)。アンチモンの場合は、濃度減少が極めて速やかな点から、外界汚染が示唆され、また、この元素が化石燃料中に多く含まれ汚染の標示として知られていることから考えて、往復の乗船時の汚染と判断される。臭素の変動も同様に解釈される。これらの元素の場合にも、水銀などの元素と同様な極地滞在による減少が存在するのかもしれないが、出帰国時の変動が大きすぎるので、隠されている小さな変動傾向を指摘することはできなかった。

この実験は、事前に十分構成された人体実験でないため、必ずしも満足できる成果を得られなかったが、今後同様な実験を行うにあたって、つぎの諸点に留意すれば、より有意義なデータを得ることができよう。

- 1) 食事からの元素摂取量を管理すること.
  - 2) 毛髪分析と並行して, 尿, 血液の分析を行うこと.
  - 3) 毛髪採取を十分計画的に, かつ正確に行うこと.
  - 4) 毛髪微量元素の内的, 外的因子を分けて評価する分析技術を確立すること.
- などであり, 4) に関してはさらに研究を行いたいと考えている.

## 5. 結 論

- 1) 南極越冬観測隊員の毛髪微量元素の変動を, 出国前, 極地滞在時, 帰国後にわたってしらべた.
- 2) 水銀, 金, 銅, ヒ素, 亜鉛では南極滞在により減少する傾向が観察された.
- 3) 水銀の変動は最も特徴的であり, 濃度は帰国時に最も減少し, この時点で集中化(没個性化)の傾向がみられ, 帰国後ふたたび分散, 上昇した.
- 4) 水銀濃度は当初平均 7 ppm から帰国時平均 4 ppm まで減少した. この減少のうち 1 ppm 弱は外界汚染によるもので, 2 ppm 強は内因性の因子によると考える. 内因性のうち主要な因子は生鮮魚を摂取しなかったためと思われるが, その他氷雪を飲料水としたことの寄与も含まれよう.
- 5) アンチモンでは外界汚染の影響で, 毛髪中濃度が著しく高くなる時期がみられた. この原因は化石燃料からの汚染で, 時期は乗船生活時に一致する.
- 6) この種の実験をさらに成功させるためには, 事前に十分構成された実験計画が必要である.

## 謝 辞

毛髪試料を提供下された第 13 次, 第 15 次越冬隊員の方々に厚くお礼申しあげます. また, 試料収集にご配慮下された国立極地研究所松田達郎博士ならびに東邦大学医学部渡部和彦博士に深謝いたします.

## 文 献

- BATE, L. C. (1966) : Adsorption and elution of trace elements on human hair. *J. Appl. Radiation Isotopes*, **17**, 417-423.
- GIRARDI, F. and SABBIONI, E. (1968) : Selective removal of radio-sodium from neutron-activated materials by retention on hydrated antimony pentoxide. *J. Radioanal. Chem.*, **1**, 169-178.

- 星野乙松・丹沢珠子・寺尾允男・浮田忠之進・大内淳弘 (1966) : 放射化分析による毛髪中水銀の定量. 衛生化学, **12**, 94-99.
- 神田征夫・磯野秀夫・狐塚 寛 (1975) : 中性子放射化分析による毛髪中のヒ素とアンチモンの定量. 分析化学, **24**, 709-713.
- 近藤雅臣 (1974) : 動植物性食品中の水銀含有量. 衛生化学, **20**, 47-66.
- 狐塚 寛・神田征夫 (1974) : 七廻り鏡塚古墳毛髪分析. 七廻り鏡塚古墳学術報告書, 大和久震平編著, 栃木県教育委員会, 121-122.
- KOZUKA, H. and KANDA, Y. (1976) : Trace elements in the hairs of wintering members of the 13th Japanese Antarctic Research Expedition. Mem. Natl Inst. Polar Res., Ser. E, **32**, 64-70.
- 日本薬学会編 (1973) : 衛生試験法注解. 金原出版, 341-345.