速 報

唾液カドミウムの微量定量法

Microdetermination of cadmium in saliva

須山 祐之* 西村 正雄*

Yuji SUYAMA* and Masao NISHIMURA*

1. 結 言

職場作業者の健康管理は、産業衛生の領域で重要な分野であって、その実践のための情報として、作業環境の許容濃度が定められている¹⁾。しかし、作業者の健康障害防止には、有害物質などの個人における曝露量を明らかにすることが必要である。

有害物質の作業者における吸収量は、職場における微細な環境の変化、作業量、作業内容により、大きく異なるため、許容濃度にもとずいての作業環境管理だけでは健康障害を防止することはできない。その対策として、作業者個人における生体試料の有害物質濃度を測定した成績が必要であり、西村らは従来の経験から、作業者の唾液の汚染を考え、唾液における有害物質の定量成績が有用であることを報告している^{2,3)}。そこで今回は唾液カドミウム濃度の正常値を明らかにするため、カドミウム作業に関係のない一般環境下での生活者について、定量困難であった唾液カドミウム濃度の微量定量法を検討した。その結果から、著者らは、フレイムレス原子吸光法の利点とゼーマンスペクトル法を組合せ、唾液カドミウムを定量し、良好な成績を得た。また、血液および尿のカドミウム（以下 Cd と略す）も同様の定量法で測定し、Cd 取扱いの者の唾液と血液および尿における Cd 濃度との相関関係についても検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1 装置

今回使用したフレイムレス原子吸光分析装置は日立偏光ゼーマンフレイムレス原子吸光分光光度計 180-80 [以下 Zeelman Flameless AAS. (Zelman Flameless atomic absorption spectrophotometer) と略す] に Cup Cuvette (180-7402) を取付け、波長228.8nm の Hollow Cathode Lamp を使用した。試料の注入には、Micro pipette を使用した。

2-2 試薬及び器具

Cd 標準液（和光純薬製原子吸光分析用）1000ppm を定量用原液として、使用の都度、所定濃度に希釈調製し、検量線の作成、標準添加法、回収率の検討に用いた。試料の灰化には硝酸（61%）、過塩素酸（60%）、塩酸（35%）（いずれの試薬も和光純薬製有害金属測定用）を試料とともに耐熱試験管（10ml 容）に入れ、アルミブロックを入れたホットプレート（ヤマト科学 K. K）

を用いてドラフトチャンパー内で加熱、灰化した^{4,5)}。また定量に際し、器具類は、洗剤により洗浄後、10%温硝酸溶液中に浸漬後、蒸留水、再蒸留水により洗浄した。

2-3 唾液採集と灰化法および測定条件

被検者は、一般人42名（男子、年齢15~16歳）と、某畜電池工場の Cd 取扱作業員24名（男子、年齢22~45歳）について、食後2時間後に通法により無刺激で自然流下の混合唾液約 5ml を広口ポリびん（30ml 容）に直接採集し、ただちに冷凍保存した。灰化は、解凍した唾液の 1ml を図1に示した方法により灰化し、この灰化液を定量用試料として表1に示した条件により定量した。

2-4 標準添加法による定量⁶⁾

灰化液を1~5倍に希釈した溶液10 μ l を Cup Cuvette に注入し、表1に示した測定条件で100~140°C にて30秒間乾燥し灰化し、冷却後、各 Cd 濃度（10, 30, 50 ppb）に調製した液を再び Cup Cuvette に10 μ l 注入し、Zeeman Flameless AAS の Heating Program 通りの加熱を行い Cd 濃度を測定した。

3. 成績および考察

唾液は約99%が水分であるにもかかわらず前処理なしの直接定量は再現性が悪く、Cd 定量が困難であったため、図1に示す灰化法により唾液を前処理し、表1に示した定量条件により検討した。

唾液は一般人42名の各被検者における混合唾液 Cd 濃度の測定用に、各々1ml を採取後、残った混合唾液を全て混ぜ合せ、添加回収試験の試料とした。Cd の添加回収試験には、混合唾液 Cd 濃度が10ppb, 30ppb, 50ppb になるように標準液を添加し、これらの試料について、従来法の DDTc-MIBK 抽出法⁷⁾と灰化液を各々偏光ゼーマン原子吸光分光光度計により定量し比較した。両法における検量線の傾きは一致し、灰化液を直接定量しても共存物質によるバックグラウンドの影響は認められなかった。さらに、灰化液の添加回収試験成績は表2に示したように良好であり、一般人（42名を混ぜ合せた唾液）の混合唾液 Cd 濃度は0.60 μ g/dl で、変動係数4.2%であった。さらに、この方法による Cd の検出限界は0.1ppb と高感度であった。また表2で、Cd 濃度50ppb での添加回収率は95.6%と、10ppb, 30ppb の場合より低率であった。その原因は、検量線が、30ppb までは直線性を認めたが、30ppb 以上では、検量線が湾曲し、回収率を低くしたと考えられた⁸⁾。実際の定量には、5ppb, 15ppb, 25ppb を標準添加法に用い、一般人42名の混合唾液 Cd 濃度を定量した成績を図2のヒストグラムで示した。従来の Flameless AAS 法では干渉成分によるバックグラウンド吸収のため、正確な定量が困難であり、バックグラウンドの補正のため、種々の手法がとられてきた⁹⁾。著者らは Zeeman Flameless AAS 法による共存物質の影響について唾液 Cd 濃度の定量法を検討し、唾液中 Ca の影響について報告したが²⁾、今回の方法では、さらに正確な定量成績を得た。そこで血液、尿において同様に定量し、検討した結果、低濃度においては変動率も大きく、共存物質の影響が考えられた。しかし、Cd 曝露者の血液および尿 Cd 濃度が比較的高い試料においては、10倍希釈するだけで、定量可能であった。Cd 取扱作業員24名の混合唾液、血液、尿

* 東京歯科大学衛生学講座（主任：西村正雄教授）

* Department of Hygiene, Tokyo Dental College
(Director: Prof. Masao NISHIMURA)

昭和61年6月30日受付

Table 1 Instrumental parameters for determination of cadmium by Zeeman Flameless AAS

lamp current	7.5 mA	Heating program		
wave length	228.8 nm	dry	100- 140°C	30.0 sec
slit	1.3 nm	ash	300- 300°C	30.0 sec
cuvette	cup	atom	1500-1500°C	7.0 sec
carrier gas (Ar)	200 ml/min	clean	1800-1800°C	3.0 sec
sample volume	10-20 μ l			

Table 2 Recovery of Cd added to saliva

	Endogenous Cd μ g/dl	Cd added		
		10 ppb	30 ppb	50 ppb
1 st	0.60	98.7	102.2	96.7
2 nd	0.57	101.0	100.6	94.6
3 rd	0.62	100.0	99.9	95.6
mean	0.60	99.9	100.7	95.6

Fig. 1 Analysis of cadmium in saliva and blood by dry ashing, Flameless AAS.

Fig. 2 Histogram of Cd levels in mixed saliva of non Cd-workers.

Fig. 3 Relation between Cd-mixed saliva and Cd-blood in Cd-workers.

を同様の方法で定量した結果、混合唾液 Cd 濃度は幾何平均値 9.96 ($SD_G 2.16$) μ g/dl、血液 Cd 濃度は幾何平均値 0.46 ($SD_G 2.59$) μ g/dl、尿 Cd 濃度は幾何平均値 6.84 ($SD_G 1.87$) μ g/dl であった。図 3 に混合唾液と血液の相関散点図を示す。また血液と尿では相関係数 0.49 ($p < 0.05$) と弱い相関関係を示し、混合唾液と尿

は相関関係を認めなかった。

4. 結 論

今回報告の偏光ゼーマンフレイムレス原子吸光分光光度計を使用した唾液 Cd 濃度の測定法について次の結論を得た。

1) 本法による Cd 定量法により、唾液はもちろん尿および血液の Cd 濃度を、試料量が比較的小量 (1 ml) で 0.1 ppb の高感度分析ができ、しかも操作が簡便で、高度の熟練を必要とせず、Cd 微量定量法として十分用いられる。

2) 本法による灰化法では、多数検体を一度に灰化でき、回収率も良好であった。

3) 一般生活環境下の被検者 42 名の混合唾液 Cd 濃度は、幾何平均 0.27 μ g/dl で幾何標準偏差 1.82 であった。

4) また某 Cd 取扱作業業者 24 名の混合唾液 Cd 濃度では、幾何平均 9.96 ($SD_G 2.16$) μ g/dl、血液 Cd 濃度では幾何平均 0.46 ($SD_G 2.59$) μ g/dl、尿 Cd 濃度では幾何平均 6.84 ($SD_G 1.87$) μ g/l であった。

文 献

- 1) 日本産業衛生学会：許容濃度等の勧告 (1985), 産業医学, 27; 195-209, 1985.
- 2) 土屋健三郎, 田中大八郎, 西村正雄, 莊 浩, 佐藤直房：口腔内鉛量の労働衛生学的意義, 産業医学, 1; 65-68, 1959.
- 3) 須山祐之, 西村正雄：カドミウム 作業者の唾液カドミウム濃度について, 口腔衛生会誌, 34; 4, 168, 1984.
- 4) 木羽敏泰：前処理, ぶんせき, 10, p 666-667, 1979.
- 5) K. May, M. Stoeppler: Pretreatment studies with biological and environmental materials, Fresenius Z. Anal. Chem., 293; 127, 1978.
- 6) 辻野隆三, 岸本復彦, 池田昌彦, 広島秀昭, 森田 清：カーボンチューブ型フレイムレスアトマイザーにおける簡易標準添加法の検討, 分析化学, 23; 1535-1537, 1974.
- 7) 久保田重孝, 土屋健三郎：職業病検診手技—写真による解説—, 興生社, 東京, 1972, 189-194 頁.
- 8) 保田和雄：原子吸光分析の実際, 講談社サイエンスエッセイ, 東京, 1980. p 29-30.
- 9) 内野興一, 小泉英明：原子吸光分析におけるバックグラウンド補正の進歩, ぶんせき, 1; 29-33, 1975.

索引用語：唾液, カドミウム, 微量定量

Key words: Saliva, Cadmium, Microdetermination

著者への連絡先：須山祐之, 〒260 千葉県千葉市真砂 1 丁目 2 番 2 号, 東京歯科大学 衛生学教室 電話 0472-79-2222

Reprint requests to Y. SUYAMA, Department of Hygiene, Tokyo Dental College, 12-2 Masago, Chiba City, 260, Japan.