短 報

尿および毛髪中のバナジウム濃度

Concentrations of Vanadium in Human
Urine and Hair

バナジウムおよびその化合物を取り扱う産業職場での作業者のバナジウム暴露の有無を判断する一つの指標として、尿や毛髪中のバナジウム量の測定が行なわれている¹⁻³⁾。しかし、尿中のバナジウム量の測定には、主に吸光光度法^{4,5)}が用いられているが、この方法はバナジウムに対して選択性がなく、共存他金属の値を上のせした高い値を得る可能性がある。また、毛髪中のバナジウムの測定には、放射化分析法^{5,6)}が用いられてきたが、この方法は特殊な設備と装置を必要とするので一般性がない。そのため、尿および毛髪中のバナジウム量測定のための正確でしかも一般性がある分析法は現在まで確立されていない。

一方、著者らは先に、バナジウムの選択的な抽出試薬として、N-シンナモイル-N-(2,3-キシリル) ヒドロキシルアミン (CXA) を開発し、試料溶液中のバナジウムを CXA で抽出し、炭素炉原子吸光法 (GAA) に供する微量バナジウムの分析法を報告した^{7,8)}。

そこで、本法を用いて正常人 50 名の尿および 261 名の毛髪中のバナジウム濃度を測定したので報告する。

実験方法

試薬：バナジウム標準液 (1,000 $\mu\text{g/ml}$)、メタバナジン酸アンモニウム 1.148 g を希アンモニア水に溶解し、蒸留水で 500 ml とした。用時適宜希釈して用いた。

CXA, 既報^{7,8)} で合成したもの (現在和光純薬から市販されている) を 0.1% 四塩化炭素溶液に調製して用いた。また、他の試薬はすべて試薬特級品を用いた。

測定条件：Table 1 に示した条件で測定し、バックグラウンドは、重水素ランプによる自動補正装置で、同時補正した (この補正装置で補正可能な BG 吸収は、吸光度で約 1.0 までであるが、本条件下における試料の BG 吸収は、約 0.05 であったので、BG は過不足なく補正されていると考えられる)。

試料の前処理および定量操作：早朝尿 50 ml および毛髪 (3~5 mm くらいに細切後、中性洗剤で洗浄し乾燥させたもの) 0.5 g を分解フラスコに採り、硝酸-過塩素酸で試料を灰化する。灰化終了後、灰化液の容量を蒸留水で約 20~40 ml の範囲に調整し、100 ml の分液ローに移す。次いで、この溶液に 0.02 mol/l 過マンガン

Table 1. Operating conditions for the determination of Vanadium.

Equipment : Hitachi model 170-50 atomic absorption spectrometer, with a deuterium background corrector, GA-2 flameless atomizer
Light source : Hitachi hollow cathode lamp of vanadium
Lamp current : 10 mA
Wavelength : 318.4 nm
Purge gas : Argon, 2.5 l/min
Drying : Ramp mode, 0 to 30A (1.0A/s)
Ashing : 150A, 20s
Atomizing : 300A, 10s
Type of tube : Pyrolytic-graphite-coated tube

Table 2. Analytical results of vanadium in the urine.

V concentration ($\mu\text{g/l}$)	Number of subjects	
	Male	Female
N.D.	19	18
0.1	4	7
0.2	2	0

N.D.: less than 0.1 $\mu\text{g/l}$.

酸カリウム溶液をピンクの色が 5 分間持続するまで滴下し、0.1% CXA 四塩化炭素溶液を 1 ml 加えたもの、灰化液とはほぼ同量の塩酸を加え、直ちに 3 分間振とうし、バナジウムを四塩化炭素相に抽出する。その抽出液 20 μl を GAA に供し、バナジウム量を求めた。同様に空試験を実施し、測定値を補正した。

実験結果および考察

1) 正常人の尿中バナジウム濃度：50 名の尿中バナジウム濃度を測定した結果、37 名の尿からはバナジウムは検出されず (検出限界：0.1 $\mu\text{g/l}$)、11 名から 0.1 $\mu\text{g/l}$ 、2 名から 0.2 $\mu\text{g/l}$ のバナジウムが検出された (Table 2)。正常人の尿中バナジウム濃度に関して、Christian⁹⁾ は 4~48 $\mu\text{g/l}$ 、渡辺ら¹⁾ および臼谷ら³⁾ は 6 $\mu\text{g/l}$ 前後と報告しているが、これらの値にくらべると著者らの測定値は著しく低い値を示している。この相違は用いた分析法によると考えられる。すなわち、著者らの方法はバナジウムに対し選択性があるので共存物質の影響を受けにくく、そのため吸光光度法で測定した値より低値を示したものである。

2) 毛髪中のバナジウム濃度：Table 3 に 261 名の毛髪中のバナジウム濃度、Table 4 に性別、年代別の平均バナジウム濃度を測定した結果を示す。日本人の毛髪中バナジウム濃度に関して、武内⁵⁾ は 8.1~478 ng/g (68 名)、大森ら⁶⁾ は 4~93 ng/g (45 名) と報告している。著者らの測定値は 5~155 ng/g であり、上記の報告値すなわち放射化分析法で測定した値と類似した値が得られた。また、Table 3 の測定値から性差を検定したところ、 $p < 0.05$ では性差が認められたが、 $p < 0.01$ では認められなかった。同様に Table 4 から年代差を検定したが、 $p < 0.05$ でその差は認められなかった。なお、Fig. 1 は毛髪中のバナジウム濃度の累積度数分布を対

Table 3. Analytical results of vanadium in the hair.

Sex	Number of samples	Minimum (ng/g)	Maximum (ng/g)	Mean (ng/g)	S.D.
Male	130	5.0	155.0	53.6	28.5
Female	131	7.8	118.8	44.2	22.8

Table 4. Vanadium concentration in the hair.

Age	V concentration (ng/g)	
	Male	Female
- 19	35.6 ± 21.1 (21)*	42.0 ± 25.8 (20)
20 - 29	52.0 ± 27.1 (21)	60.0 ± 22.5 (27)
30 - 39	57.1 ± 21.3 (22)	40.5 ± 22.6 (21)
40 - 49	58.6 ± 26.9 (23)	37.3 ± 21.7 (22)
50 - 59	57.5 ± 29.9 (21)	43.7 ± 18.9 (21)
60 - 69	60.0 ± 37.0 (22)	37.3 ± 17.5 (20)
Total	48.9 ± 26.1 (261)	

* Mean ± S.D. (Number of sample)

数確率紙にプロットしたものであるが、男女ともほぼ直線性が見られた。このことから、毛髪中のバナジウム分布のパターンは近似的に対数正規分布を示すものと考えられる。

文 献

- 1) 渡辺 弘, 村山ヒサ子, 山岡茂夫: バナジウム取扱作業者に関する臨床的知見, 産業医学, 8: 385—389, 1965.
- 2) 西山敬太郎, 鈴木泰夫, 藤井信男, 西殿元彦, 梶本雅俊: バナジウム取扱者の調査成績, 産業医学, 14: 169, 1972.
- 3) 白谷三郎, 西山邦隆, 佐藤郁雄, 松浦喜美夫, 沢田幸正, 川畑武裕, 細川可興, 和泉四郎: 某バナジウム工場従事者の特殊健康診断成績, 産業医学, 21: 21—28, 1979.
- 4) Christian, G. D.: Catalytic determination of vanadium in blood and urine, Anal. Lett., 4: 187—196, 1971.
- 5) 武内孝之: 日本人の毛髪中の微量元素, Isotope News, 4: 6—9, 1978.

Fig. 1. Cumulative vanadium frequency.

- 6) 大森佐与子, 三浦武夫, 日下 譲, 辻 治雄, 佐川直史, 古谷史郎, 玉利裕三: 毛髪の多元素放射化分析, Radio-isotopes, 24: 20—25, 1975.
- 7) 上野清一, 石崎睦雄: N-シンナモイル-N-(2,3-キシリル) ヒドロキシルアミン抽出—パイロリティックグラファイト被覆管を用いる無炎原子吸光法による動植物中の微量バナジウムの定量, 日化, 1979: 217—222.
- 8) Ishizaki, M. and Ueno, S.: Determination of submicrogram amounts of vanadium in biological materials by extraction with N-cinnamoyl-N-2,3-xilylhydroxylamine and flameless atomic-absorption spectrometry with an atomizer coated with pyrolytic graphite, Talanta, 26: 523—526, 1979.

上野清一, 石崎睦雄

茨城県衛生研究所環境保健部

Seiichi UENO and Mutsuo ISHIZAKI

Department of Environmental Health, Ibaraki Hygienic Laboratory, 4-1, Atago-cho, Mito-shi, 310 Japan

昭和54年7月7日受付

通信先: 上野あて, Reprint requests to S. Ueno