短 報

某中毒患者の尿中タリウムの検出

Detection of Thallium in Urine of a
Poisoned Patient

タリウム (Tl) は、工業用としては、低融点合金、軸受合金など各種合金として使用され、その硫酸塩は、殺ソ剤、殺虫剤に用いられている。一方タリウムは、生体にとって必須元素でなく、毒性の強い元素であり、多量のタリウムを服用すると、急性中毒では急激な胃腸の刺激症状をおこし、悪心、嘔吐、腸痙攣をきたす。さらに重篤になれば、呼吸困難、ふるえ、痙攣、多発性神経炎、麻痺、脱毛、爪脱落などがおこることが知られている¹⁾。

著者は、タリウム中毒の疑いで、某大学病院に入院した患者の尿から、正常人に比較して、きわめて高い濃度のタリウムを検出した。従来わが国におけるタリウム中毒については数例²⁻⁴⁾の報告があるのみで、タリウム中毒症または本症については知見に乏しい。そこで著者は、今回経験したタリウム中毒患者の尿中タリウム量について知見を得たので、報告する。

症 状

患者 (男子, 28 歳, 医療従事者) は、1979 年 7 月から頸部発疹、全身性疼痛、頭部脱毛をもって発病し、某大学病院に入院加療後、いったん回復したが、その後同年 12 月再び同様な症状を再発し、全身性倦怠感、体動時微熱、頻脈傾向を伴って再入院した。経過中爪に横線が出現し、著明な脱毛症状を呈し、かつ髪の一部は、脱色が認められた⁵⁾。

分析方法

従来、微量タリウムの定量法には、ローダミン B、メチルバイオレット、ジチゾンなどを用いる吸光光度法、原子吸光法、けい光光度法およびポーラログラフ法などによる分析法が報告されている⁶⁾。今回の尿中タリウムは、Onishi⁷⁾ によるローダミン B を用いた吸光光度法によって測定した。

試薬：タリウム溶液は、化学用硫酸タリウム (和光純薬) 0.124 g を 0.5 N 硫酸 100 ml に溶解して、1 mg/ml に調整し、これを原液とした。使用のつどこの原液は、0.5 N 硫酸で 10 μ g/ml に希釈調整した。なお試薬は、すべて和光純薬製 (特級品) を用いた。

定量方法：5~50 ml の尿は、ケルダールフラスコに入れ、硫硝酸法により、常法に従い湿式分解を行った。

分解後、硫酸の白煙が生じるまで加熱した。この試料は蒸留水を加えて約 30 ml とし、ついで 20% クエン酸二アンモニウム溶液 10 ml を加えた後、7 N アンモニア水で、pH 10 に調整した。さらに 10% シアン化カリウム溶液 15 ml、20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 5 ml および 7 N アンモニア水 3 ml を加えた後、10 ml のジチゾン-四塩化炭素溶液で 3 回抽出を繰り返した。この四塩化炭素抽出液を合わせ、これに 0.15 N 硝酸 10 ml を加えて、1 分間振りまぜ、水層にタリウムを逆抽出した。逆抽出操作は 3 回繰り返す。合わせた約 30 ml の水層はビーカーに移した後、6 N 硫酸 0.5 ml を加え白煙が生じるまで加熱濃縮した。冷却後 2 N 塩酸 5 ml および臭素水 1 ml を加え、沸点近くまで加熱し、臭素による色が消失した時点で、ただちに加熱を中止した。冷却後 2 N 塩酸を加えて 10 ml とし、分液漏斗に移した後、0.2% ローダミン B 液 1 ml およびベンゼン 10 ml を加え、1 分間振盪した後、ベンゼン層と水層を分離するため、2,000 rpm で 2 分間遠心した。分離したベンゼン層は、波長 560 nm で、吸光度を測定した。

タリウム回収実験：某正常人の尿 100 ml にタリウムを 0.5 N 硫酸に 10 μ g/ml の割合で溶かした溶液 0.5 ml を加え、本分析法に従って検討した。その結果、5 回の回収率は、それぞれ 90, 90, 92, 109, 111% で、平均 $98.4 \pm 9.5\%$ であった。

検量線の作成：検量線は、タリウム溶液 (10 μ g/ml) の 0.2, 0.4, 0.7, 1.0 ml および対照としてタリウムを含まない液を、それぞれ 30 ml のビーカーに入れ、各ビーカーに 6 N 硫酸 0.5 ml、2 N 塩酸 5 ml および臭素水を加えた後、前述の方法にしたがってローダミン反応を行い、遠心上清のベンゼン層を波長 560 nm で測定した。その結果は、Fig. 1 に示したとおり、0~10 μ g/ml ベンゼンのタリウム量と吸光度との間に直線関係が得られた。

結果と考察

患者の尿中タリウム量の分析結果を Table 1 に示した。1979 年 10 月 15 日に採取した患者尿中のタリウム量は、0.09 mg/l であった。Table 1 の測定値は、患者の症状が、消退していくにしたがって、尿中タリウム量も、減少したことを示している。すなわち症状が再発した 12 月 10 日と 12 日の尿中タリウム量は、それぞれ 6.75 mg/l と 10.15 mg/ml で、最も高い濃度を示したが、その後徐々に減少し、1980 年 2 月 4 日の採取尿では、0.12 mg/l で、ほぼ再発前のタリウム量まで減少した。

本分析法で、一般正常人 (5 名) の尿 100 ml (尿比重：1.018~1.025) を用いて、尿中タリウム量を測定し

Table 1. Results of thallium contents in urine.

Sample no.	Sampling date	Contents (mg/l)
1	1979 10 15	0.09
2	" 12 10	6.75
3	" 12 12	10.15
4	" 12 12	1.37
5	" 12 15	2.95
6	" 12 17	0.80
7	" 12 20	2.60
8	" 12 21	2.05
9	" 12 29	0.68
10	1980 2 4	0.12
control 1		0.020
" 2		0.022
" 3		0.036
" 4		0.039
" 5		0.060

Urinés were collected for 24 h except that sample no. 3 was early morning urine and no. 4 afternoon urine, and 5 - 50 ml of them were analyzed according to the procedure of Onishi.⁷⁾ Control showed the value of thallium in urine of 5 normal persons.

た結果は、20~60 $\mu\text{g/l}$ であった (Table 1). 原子吸光分析による他の研究者の報告では, Wall (1977) は, 尿 1 l に対して 0.1~1.0 μg ⁸⁾, Schaller ら (1980) は, クレアチニン 1 g 当り 0.3~1.1 μg ⁹⁾ のタリウムを検出している. 本分析法は, 原子吸光分析法に比べ, 1/60~1/200 の低い感度であったが, 今回検出した某患者尿中のタリウム量は, 0.09~10.15 mg/l であり, 正常人の 4.5~170 倍に相当する高濃度であった. したがって, この患者が明らかに何らかの原因でタリウムを摂取し, 中毒症状を呈したものと推定された. しかし, この患者のタリウム摂取原因および経路について調査したが, 明らかにできなかった.

終りに臨み, 試料を提供していただいた福岡大学医学部第1内科, 種田二郎博士に深謝いたします.

Fig. 1. Calibration curve of thallium.

文 献

- 1) 三浦豊彦, 齊藤 一, 狩野広之, 藤本 武: 新労働衛生ハンドブック, 820-821, 労働科学研究所, 川崎市, 1974.
- 2) 鈴木好文, 富樫千鶴, 加藤吉策: 殺鼠剤によるタリウム中毒, 小児科臨床, 18: 276-280, 1965.
- 3) 小口喜三夫, 西田牧衛, 椿 忠雄: Thallotoxicosis の2症例, 臨床神経, 14: 42-47, 1974.
- 4) 門田永治, 近藤秀樹, 上山満三, 別府 彰: 急性タリウム中毒症の1症例, 日災害医誌, 25: 508-512, 1977.
- 5) 種田二郎: 未発表.
- 6) 日本化学会 (編): 新実験化学講座9, 分析化学 [1], 96-100, 丸善, 東京, 1976.
- 7) Onishi, H.: Photometric determination of thallium with rhodamine B, Bull. Chem. Soc. Jpn., 30: 567-571, 1957.
- 8) Wall, C. D.: The determination of thallium in urine by absorption spectroscopy and emission spectrography, Clin. Chim. Acta, 76: 259-265, 1977.
- 9) Schaller, K. H., Manke, G., Raithel, H. J., Bühlmeier, G., Schmidt, M. and Valentin, H.: Investigations of thallium—Exposed workers in cement factories, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 47: 223-231, 1980.

北森成治

福岡県衛生公害センター

Shigezi KITAMORI

Fukuoka Environmental Research Center, Mukaisano, Dazaifu-machi, Chikushi-gun, Fukuoka, 818-01 Japan

昭和56年7月17日受付

通信先: 北森あて, Reprint requests to S. Kitamori