放射化分析による頭髮中水銀量の測定

— 1 症例より頭髮中水銀量の経時的変化 —

太 田 庸起子 *

Activation Analysis applied to Toxicology; Measurement of the Concentration of Mercury in Hair by Neutron Activation Analysis

Yukiko OHTA*

The concentration of mercury in head hair obtained from a man, who is suspected to have been exposed to mercury vapours and inhaled it, was determined by a method of non-destructive activation analysis based on the detection of the 68 Kev X-rays and 77 Kev Gamma-rays of 65-hour ^{197}Hg .

About 100 mg of hair, cut to equal length and at the same distance from the scalp at the same part of the head every month for seven months, was washed to be got rid of surface contamination with either a nonionic detergent or organic solvents, followed by rinsing with distilled water.

After neutron irradiation of the sample in HTR reactor for 5 hours in a thermal neutron flux of about $1 \times 10^{12} \text{n/cm}^2\text{-sec}$, followed by cooling for 5 days to decrease short-lived contaminating activities, mercury was determined by direct gamma-ray spectrometry.

Results from the hair samples showed that the concentration of mercury decreased monotonically from 20.4 ppm to 4.6 ppm.

On the other hand, results from samples obtained from a group consisting of seven individuals who had shared similar diets with the man above stated and another group of twelve individuals belonging to the other groups showed a significant difference between the man inhaling mercury vapours and these groups. Namely, the range of the concentration of mercury of these groups was from 1.9 ppm to 6.2 ppm.

By the non-destructive activation analysis of head hair, it is able to deal with more cases in a shorter period. Detectable limit is $0.07 \pm 0.02 \mu\text{g}$, and the

necessary minimum quantity of hair is enough below 50 mg.

It is necessary to care in obtaining hair, because mercury is very tightly bound to the hair and not easily removed by washing.

1. 緒 言

水銀中毒は古くから知られている職業病の一つである。水銀は常温で液体の金属であり、蒸発するので、作業環境が水銀蒸気で汚染されていると、作業者は容易に体内に摂取しうる。

したがって、労働衛生上、環境管理が重要なことは当然であるが、同時に作業者の健康診断も重要になる。水銀を体内に摂取した場合、その検査方法は、現在、尿中の水銀量測定が広く実施されている。また、水銀を摂取すると、その半分または4分の3程が尿中に排泄され¹⁻³⁾、排泄のピークは、吸収後3時間程度であることが知られている^{4,5)}。したがって、急性中毒時には水銀排泄量も多く、中毒を起した時間も明らかなことが多いため、尿より水銀の検出も可能であるが、慢性水銀中毒者、一時的な水銀取扱者および微量水銀曝露者、または、水銀曝露が明らかでなかったり、後日、それが判明した時の水銀量の検出には、尿のみを検出体として使用するのが困難な時がある。そこで、毛髪の生化学的性質から、水銀の検出体として頭髮を考えた。毛髪は硬ケラチンより成り、ケラチンはシステインを多く含み、そのシステイン分子は-SH基を有し、重金属の誘導体を作りやすい。頭髮は1日平均約0.35 mmのび、青年期には0.5 mm位も成長する。しかも頭髮には成長期と休止期があり、頭髮の平均成長周期は2~6年と推定され、中には25年の長期にわたるものも少なくないという。この成長期の長いのに反して休止期は非常に短かく、推定では2~3カ月位だとされているのが特徴である^{6,7)}。したがって、水銀の血中濃度が上昇すれば、当然、毛根部血管より頭髮のケラチン産生細胞帯毛の中に入る。その部分の頭髮が成長期であれば、毛幹部がのびるにしたがって時期的に頭髮中の水銀量の変化が、毛根からの距離によっても証明できる。また、吸入によって水銀投与がなされた実験の場合は、他の場合よりも肺、脳への沈着が多い^{1,8)}といわれていることから、頭髮は水銀の検出体になりうると考えた。著者は、金属水銀蒸気を吸入したと推定した1例について、数カ月後に頭髮から放射化分析により水銀の検出を試み、経時的にその変化を追跡した。その結果、頭髮中水銀量の測定を、放射化分析により行う検

* KK東京原子力産業研究所（社長：浜田秀則）

昭和41年3月1日受付、普通掲載

* Tokyo Atomic Industrial Research Laboratory, Ltd.
(Chief: H. Hamada). Received for publication, March 1, 1966.

討を加えた。

2. 実験方法

1) 作業環境および作業状態 1964年6月頃より、Aは実験室で実験を始めた。勤務時間の大部分はこの実験室におり、残業、徹夜をした日が多かった。実験室内は定期的に掃除をしているため、整理されていた筈である。約3カ月間、Aのみがこの室で作業をし、吸引力の強いフードを使用していた。同年8月頃、同室内に、他の部署の人が使用していたテプラポンプより金属水銀が漏れて、机、床の上に落ちているのに気がついた。そこでAは、銅片によりアマルガムを作って水銀を回収した。水銀量は、約数gと推定した。また、この間、A自身も水銀の実験を少ししたが、フード内で扱っているの、これによる吸入はほとんどないと思われる。また、1965年2月、同室内の流しの所に、直径7cm位のシャーレに、金属水銀が深さ3cm位入っており、放置してあった。Aが見つめて担当者に注意したところ、水銀の上に水を入れたとのことであった。しかし、室内換気をしているため、少しの水なら蒸発したものと推定した。この間もAは同実験室を使用した、この水銀の放置期間は短かった。

かくして2回の水銀放置事実より、気中濃度としての位であったか、また、Aの同室内での水銀が放置されてあった期間内全作業時間と、水銀蒸気吸入量との関係については推定しがたい。

2) 症例 1964年8月頃の、本人の自覚症状はほとんどなかった。眼瞼振顫があったというが、徹夜等の疲労によるものと推定する。1965年2月迄に目まいがして倒れたことが2回あったとのこと、体重減少が少しあったとのことだったが、やはり仕事による過労と推定する。水銀の影響による臨床所見はなかったと断定できる。

3) 放射化分析による水銀定量法

1) 試料採取方法：

(1) Aの頭頂部の頭髮、全長 約6cm位の先端半分を採髪した。1965年1月から7月まで、毎月、1カ月毎に、同一箇所周囲を同じ方法で採髪した。採髪部の頭髮は最外表面ではなく、少し内部である。なお、Aの散髪回数は2週間毎で、同一人により定期的に行なっているとのことであるから、散髪量および頭髮の長さは大体一定とみなしてよい。

(2) 人体内水銀量は、日本においては農薬等の影響から⁹⁻¹¹⁾ 食物と関係があるのではないかとされていることから、Aと食生活を共にしている同一生活集団のう

ち、7名と、さらに個体差を調べるために、他の集団、即ち同一家族および年令、性、生活状態が明らかな者12名の頭髮を採集した。

2) 照射方法：頭髮をノニオン洗剤で十分に洗滌してから、蒸留水で洗い、その後、アセトンとエタノールで2回すすぎ、原子炉 HTR炉心(熱中性子束密度： 1×10^{12} n/cm²-sec)および水平貫通孔(熱中性子束密度： 1×10^{11} n/cm²-sec)で、4時間ないし5時間照射した。

3) 測定方法：試料を照射後、約5日間冷却させてから、非破壊で NaI(Tl) 256 チャンネル波高分析器で、¹⁹⁷Hgの77 Kevの γ 線と68 KevのX線を測定した。

Tab. 1 Neutron Cross Section of Mercury

Isotope (%)	Reaction cross section (2200 m/sec)	T 1/2	Product nuclide energy
¹⁹⁶ Hg (0.146%)	$n\gamma$ 3100 $\pm$ 1000*	65 h	0.077 Mev
¹⁹⁸ Hg (10.02)		24 h	0.191
¹⁹⁹ Hg (16.84)	$n\gamma$ 2500 $\pm$ 800*	46.6m	¹⁹⁶ Hg(n, γ) [¹⁹⁷ Hg]
²⁰⁰ Hg (23.13)	$n\gamma$ < 60*	S	
²⁰¹ Hg (13.22)	$n\gamma$ < 60*	S	
²⁰² Hg (29.80)	3.8 $\pm$ 0.8	47 d	²⁰² Hg(n, γ) [²⁰³ Hg]
²⁰⁴ Hg (6.85)	0.43 $\pm$ 0.10	5.5 m	0.279 Mev 0.203 Mev

* Pile Neutron

Fig. 1 Gamma-Ray spectra of ¹⁹⁷Hg in the head hair activated with neutrons, after 120 hours' decay.

4) 標準試料：金属水銀 17.4 mgを硝酸に溶解し、その中の0.1 mlを濾紙にしみこませて、ポリエチレン袋2枚に封入した。

3. 実験結果

水銀標準試料と頭髪中の水銀（Aの3月採髪試料とTeb. 4のNo. 11の頭髪）の γ 線スペクトルは、Fig. 1に示した。頭髪中の光電ピークの γ 線エネルギー 0.077 Mevと半減期65時間は、 ^{197}Hg 標準試料と一致したが、頭髪に多く含有されているイオウの $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ の反応による ^{32}P 等の生成により、Fig. 1にみられるようなバックグラウンドの差がある。

Tab. 2 Mercury in the Hair of Subject A

No.	Date of sampling	Mercury in hair
1	1965. 1.10	20.4 ppm
2	2.27	18.7
3	3.24	12.4
4	4.27	8.5
5	5.27	6.3
6	6.27	5.1
7	7.27	4.6

Tab. 3 Mercury in the Hair of the Same Living Group with A

Subject	Name, Age, Sex	Mercury in hair
1	K.F 20 years ♂	2.2 ppm
2	T.M 24 ♂	2.7
3	H.S 24 ♂	4.2
4	K.I 21 ♂	3.6
5	A.E 21 ♂	3.6
6	S.K 19 ♂	6.2
7	I.Y 24 ♂	4.0

Tab. 4 Mercury in the Hair of the Other Group

Subject	Name, Age, Sex	Mercury in hair	
1	Y.O 25 yrs. ♀	1.9 ppm	Same family
2	Y.O 30 ♀	2.8	
3	M.O 27 ♀	3.4	
4	T.O 53 ♀	4.4	
5	H.N 19 ♂	4.5	Sampling in Feb. Sampling in March
		4.2	
6	A.D 30 ♂	5.2	
7	ca. 20 ♀	2.6	
8	56 ♀	4.2	
9	43 ♀	6.2	
10	52 ♀	2.4	
11	ca. 20 ♀	3.2	
12	60 ♀	4.4	

クグラウンドの差がある。Aの頭髪中の水銀量の経時的変化はTab. 2に示すとおり、水銀蒸気吸入後数カ月目に採髪した試料から20.4 ppmが検出されたが、1カ月毎に水銀量は減少を示した。Aと同一生活集団のうち7名の水銀量はTab. 3に示し、2.2 ppmから6.2 ppmの範囲であった。また、他の生活集団に属する12名の水銀量はTab. 4のごとくで、1.9 ppmから6.2 ppmの範囲であった。これらの数値とAのと比較して、Aの4月までの試料中水銀量は確かに多かった。この事実から、当時、水銀蒸気を吸入していたことが証明できる。何故ならば、水銀剤、その他の水銀化合物を体内に摂取した記憶がないからである。しかも、放置されていた水銀を片付けてからは水銀曝露の機会はなく、結局、体内に摂取された水銀が徐々に排泄されたことを意味している。

4. 考察

検出されたAの水銀量 20.4 ppm, 18.7 ppm, 12.4 ppmは、水銀取扱者と同じ等級量¹²⁾であった。次に、検出限界は、熱中性子束密度 $1 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{-sec}$ で5時間照射し、100時間後に、256チャンネル波高分析器〔3"φ×3"φ NaI(Tl)クリスタルの表面で測定〕すると、 $0.07 \pm 0.02 \mu\text{g}$ となる。但し、バックグラウンド値の倍を検出可能とした時で17.7 dpsとして計算した。非破壊実験で $0.08 \mu\text{g}$ を検出している。また頭髪の測定に必要な最少量は、1.9 ppmの水銀が含有されている頭髪では $36.8 \pm 11.0 \text{ mg}$ 、6.0 ppmの水銀が含有されている頭髪では $11.7 \pm 3.5 \text{ mg}$ である。いずれも上記の測定条件で計算した場合である。従って、熱中性子束密度を高くし、バックグラウンド値をより低くすれば検出限界はあがるし、頭髪必要最少量も少なくてよい。また、測定上注意すべき妨害元素の存否は、 ^{198}Au が含有されている時である。 ^{198}Au の0.068 MevのX線が出るため、 ^{197}Hg の0.077 Mevの γ 線光電ピークと重なり、非破壊分析で ^{197}Hg 検出は出来ない。中性子しゃへいについては、標準試料を少量濾紙にしみこませること、および照射試料を100~200 mg位までにして照射時に標準試料と頭髪を同一場所に入れば、水銀の放射化断面積がTab. 1のように非常に大きくても測定できる。 ^{197}Hg は0.077 Mevという比較的低いエネルギーの光電ピークであり、それを測定対象とするため、測定試料および標準試料における自己吸収の影響も考えられるが、本実験での量では、再現性がよかったので、この影響はほとんどないといえる。また、精度は標準試料の容量測定誤差、中性子束の不均一性による誤差、分析試料の秤量誤差および計数率

の統計的変動による誤差等を考慮すると、本法で得られた水銀量の誤差は±10%以下と考える。0.077 Mev γ 線エネルギーの測定を、非破壊で容易にするには、 ^{32}P の生成を少なくするため、熱中性子領域の多い照射場所で照射し、同時に測定の時、 ^{32}P の最大エネルギー1.71 Mev を吸収板により吸収させることにより、光電ピークがより容易に測定できる。さらに、外部より頭髮に水銀がついた場合、通常の洗滌方法では、約80%以上も洗滌効果がないので、試料を得る場合、充分な注意が必要である。洗滌効果の詳細については、別報に報告する。しかし、本実験例では、最初の採髪時より数カ月前に水銀に曝露されており、頭髮が1カ月に1~2 cm のびたとして、採髪当時6 cm以上の長さがなければ、外部よりの水銀汚染はないものと考えてよいし、また、実験時にはビニール製帽子をかぶっていた時も多かったこと等から、この点に関する考慮は必要ないと考える。

以上の検討から、試料を得る時の充分な注意が必要ではあるが、人体内水銀量の測定に頭髮を使用して放射化分析で測定すれば、試料が少なくとも検出できること、非破壊分析の結果と破壊分析の結果はほとんど差がないという報告¹²⁾、および著者の実験から、非破壊分析が可能であるため迅速に大量に測定できること、頭髮は経時モニターになりうることなどの理由から、労働衛生管理上ならびに水銀摂取時に有用と考える。

5. 結 言

1. 数カ月前に金属水銀蒸気を吸入したと推定した1例の頭髮から、放射化分析により水銀を検出した。1カ月毎に採髪して水銀量を測定すると、第1回目に20.4 ppmあったのが、毎月減少を示し、6カ月後には4.6 ppmに減少した。

2. 水銀蒸気吸入者と食生活を共にする集団の7名と、他の生活集団の12名の頭髮中水銀量を測定すると、1.9 ppmから6.2 ppmの範囲にあった。この数値と20.4

ppmとを比較して、Aの水銀蒸気吸入を証明することができた。

3. 頭髮中水銀量の検出には、放射化分析で非破壊測定が可能のため、迅速にかつ大量に測定ができる。検出限界は $0.07 \pm 0.02 \mu\text{g}$ 、頭髮の必要最少量は50 mg以下で充分であるが、これらは、照射条件ならびに測定条件により異なってくる。

4. 頭髮の水銀に対する洗滌効果および生理的条件から、採髪には充分注意が必要である。

終りにのぞみ、測定に御協力いただいた東京原子力産業研究所、大内淳弘氏に感謝します。

文 献

- 1) 鈴木継美：内科 5；5，昭和35年。
- 2) 松田勝一：日本薬理学雑誌 50；238，1954。
- 3) Friberg, L.: Acta Pharmacol. et Toxicol. 12；411, 1956.
- 4) 鈴木継美：産業医学 1；15，1959。
- 5) 鈴木継美：産業医学 1；491，1959。
- 6) 橋本 謙：日本皮膚科全書 1，金原出版，昭和33年。
- 7) 山本俊平・他：皮膚科学(総論)，医学書院，1962。
- 8) Ashe, W.F. et al.: A.M.A. Arch. Industr. Hyg. and Occupat. Med., 7；19，1953。
- 9) 石倉俊治：水銀系農薬の毒性，化学療法 No. 41；P11, 1965。
- 10) 高橋正三：化学 20；7，1965。
- 11) 浮田忠之進：化学 20；7，1965。
- 12) 大内淳弘：日本化学会第18年会，1965。
- 13) Y. Kamemoto：Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes, 15；447，1964。
- 14) M. Okada：Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes, 13；53，1962。
- 15) Donald, J. Hughes & Robert, B. Schwartz；BNL—325，1958。