

市販真空採血管から溶出する微量重金属

小林 淑子* 芳賀 義昭* 大谷 裕行*
三浦 平則* 加藤 明彦* 猿田 忠則*

I はじめに

今日、環境汚染の指標の1つとして血中の微量重金属が測定され、それについて数多くの報告^{1)~3)}がみられる。

分析機器の進歩は少量の試料から重金属を精度よく測定することを可能にしたわけであるが、高感度であることは同時に少量の汚染に対しても十分な注意を要することを意味する。

現在のところ血中重金属を測定する際の採血用器材等の重金属汚染についてふれている報告⁴⁾は少ない。

真空採血管は採血操作、保存の簡便さからそれぞれの用途に応じて広く使われているが、封入された抗凝固剤の種類も多く臨床化学的にはいろいろ配慮されているにもかかわらず、今回我々が測定しようとした重金属という点から考えると考慮しなければならない多くの問題点^{6)~8)}があるように思われる。

たまたま、我々が真空採血管を用いて血液中の重金属を測定したところ全血中のZnに異常に高い値を示すものがあつた。その原因として器具機材、試薬等⁸⁾から重金属が混入してくるのではないかと考え、今回蒸留水を用いて真空採血管からの溶出実験をしたところ、若干の知見が得られた。

II 実験方法

A. 抗凝固剤の種類による重金属溶出実験

J社製、7種29本の真空採血管を用い、Cd, Pb, Cu, Zn, Mnの水への溶出について検討を行った。

採血管は採血時と同様の操作で注射針を付け蒸留水を吸いあげたものを検体とし、測定は採水後一週間以内に行なつた。用いた蒸留水は水道水を活性炭、イオン交換樹脂塔を各々通過させた後、更に石英製二段蒸留方式により再蒸留したもので、使用時PH5.7であつた。上記5金属についてはあらかじめ検出されないことを確認したものを使用した。一回だけの蒸留方式による蒸留水は本分析法ではZnが検出され使用に耐えなかつた⁵⁾。

*秋田県衛生科学研究所

B. 真空採血管から溶出する微量重金属の経時変化

実験Aで行つた7種の採血管の中でCdもPbも検出されなかつたヘパリンNa入採血管について別に16日後までのCd, Pb, Cu, Mn溶出について経時変化をみた。16日間という期間は採血から検査終了までの期間と考え、実験Aと同様に採水し測定から測定までの間はゴム栓をつけたままで試験管立に立て室温で保存した。

C. 重金属溶出における真空採血管のゴム栓の影響

採血管からの金属溶出は中に封入された抗凝固剤の他にゴム栓によるという報告⁴⁾がみられたので、ロット番号の同じヘパリンNa入採血管を用い

- 1) あらかじめゴム栓を除いた採血管にホールピペットで採水、フィルムで封じて室温保存したもの。
 - 2) 実験Aと同様に採水し、保存時はゴム栓と内容液が触れるように逆さに立てて室温保存したもの。
- について各々2週間後までの経時変化をみた。

III 分析方法

測定には日本ジャーアルッシュ社製AA-8500(2チャンネル)型原子吸光装置に同社製フレームレスアトマイザーFLA-100型を組みあわせ、Cd, Pb, Mn, ZnはD₂ランプによりCuはCdランプによりバックグラウンド補正⁹⁾を行った。その際の測定条件は表1に示す。

なお標準液における検出限界は以下の通りであつた。

Cd	0.05	Cu	1.5
Pb	1.0	Zn	0.1
Mu	0.3		単位はng/ml

分析に使用したガラス器具は、0.1N硝酸につけ、使用に際して前記の再蒸留水で洗つた。

IV 実験結果と考察

実験Aの結果を表2に示す。

重金属の出現率はPb<Cd<Cu<Mn<Znの順で高くなり、Znはすべての採血管に検出されその濃度範囲も

Tab 1. Analytical condition by flameless spectrophotometry

	Cd	Pd	Mn	Cu	Zn	
Wave length (nm)	228.8	283.3	279.5	324.8	213.8	
Ar gas flow rate auto-2 (l/min)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
Current of Hollow cathode lamp (mA)	5.0	4.0	10.0	12.0	8.0	
Current of D ₂ lamp (mA)	200.0	200.0	200.0	5.0 (cd lamp)	200.0	
Drying	Amp (A)	20.0	25.0	25.0	25.0	20.0
	time (S)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Ashing	Amp (A)	35.0	30.0	45.0	30.0	25.0
	time (S)	30.0	28.0	25.0	30.0	30.0
Atomize	Amp (A)	170.0	190.0	230.0	230.0	130.0
	time (S)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

Tab 2. Initial Contamination Survey—water leach

Tube	Na	Pb	Cd	Cu	Mn	Zn
2 ml						
3.8%	1		+		+	+
Sod. Cit. (l)	2				+	+
	3				+	+
(silicon coating)	4				+	+
	5		+		+	+
2 ml						
Heparin, Sod. (p)	1			⊕	+	+
	2				+	+
	3				+	+
	4				+	+
	5				+	+
2 ml						
Amm. Pot. Ox. (p)	1	+	+	+	+	+
	2		+	+	+	+
	3			+	+	+
	4	⊕	⊕		+	+
	5			+	⊕	+
2 ml						
NaF+	1				+	+
	2				+	+
	3				+	+
Heparin, Sod. (p)	4				+	+
	5				+	+
2 ml						
EDTA-2K (p)	1				+	+
	2				+	+
5 ml Plain (silicon coating)	1			+		+
	2					+
2 ml						
NaF (p)	1			+	+	+
	2			+	+	+
	3			+	+	+
	4		+	+	+	+
	5		+	+	+	+

(l)=liquid form

(p)=powder form

+ =Significant contamination

⊕ = Max. value

広く変化に富んでいる。例えばフッ化Na, ヘパリンNa混合入のもので最高8.0 μ g/mlを検出したが、これは仮に全血中のZn濃度を8 μ g/mlとすると同程度の濃度にあたる。

Mnは二重シュウ酸塩入採血管に最高6.6ng/ml検出され、仮に全血中のMn濃度を25ng/mlと仮定するとこの混入は約26%にあたる。図1.に示す。

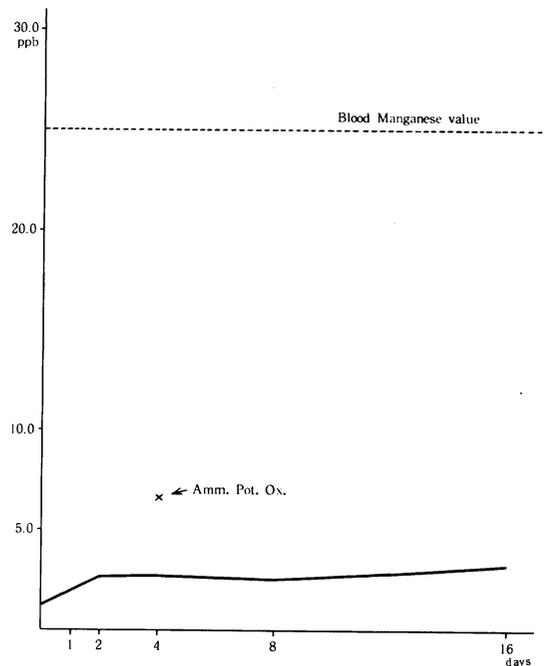


図1. Average Mn value for water leach

Cdは同じく二重シュウ酸塩入のものに最高1.36ng/ml検出され、仮に全血中のCd濃度を3.0ng/mlと仮定するとこれは約47%にあたる。図2.に示す。

CuはMnに次いで出現率の高い金属であったがその値は1.5~10.9ng/mlで、仮に全血中のCu濃度を0.8 μ g/mlとすると最高で1.2%にしかあたらぬ。図3.に示す。

今回の実験ではPbの溶出は比較的少なかった。特にヘパリンNa入採血管は20本について合計65回測定したがいずれも検出限界以下であった。しかし二重シュウ酸塩

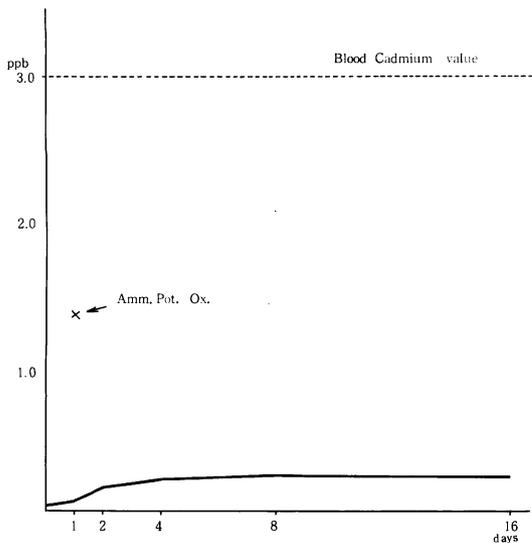


図2. Average Cd value for water leach

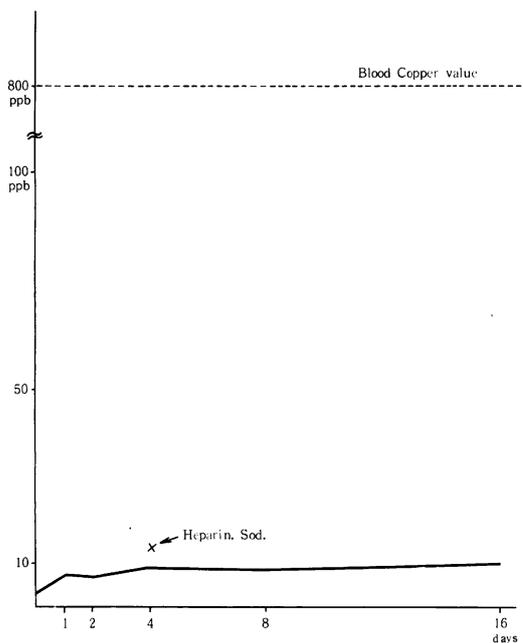


図3. Average Cu value for water leach

入採血管に40ng/mlのものが1件みられたが、これは仮に全血中のPdの濃度を50ng/mlとすると80%を占めることになる。

実験Bの結果を図1, 2, 3のグラフに示す。5本の採血管のそれぞれの日の平均値をプロットしたものである。

Pbは16日間を通して検出されなかったがCdは5本のうち2本に最初から検出され以後日を追って検出されるものも、量も増え4日位でほぼ安定した値を示すようになった。

実験Cの結果を図4, 5, 6, 7に示す。

実験Bと同様にゴム栓を付けたもの5本とつけないもの5本と採血管の同じ日の平均値をプロットしたものの経時変化を示したものである。Mnは2日以降からゴム

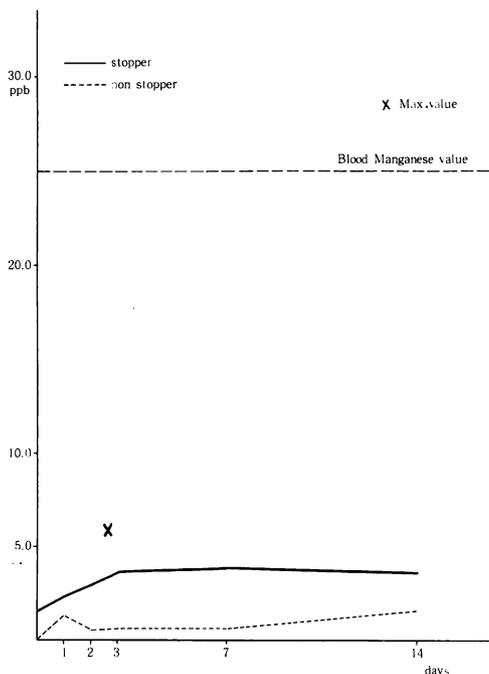


図4. Average Mn value for water leach

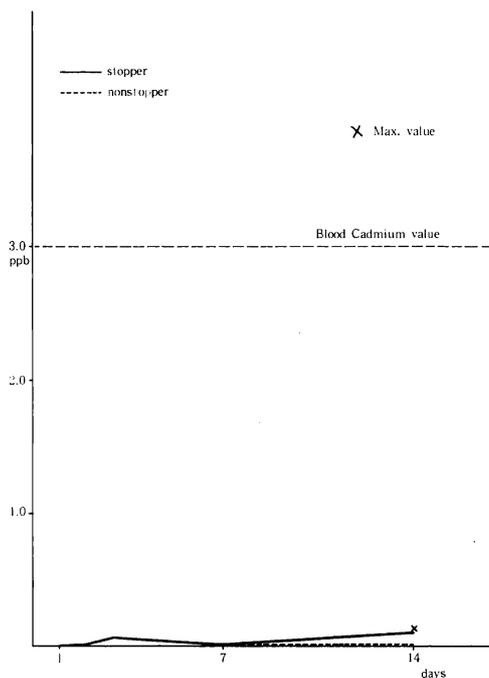


図5. Average Cd value for water leach

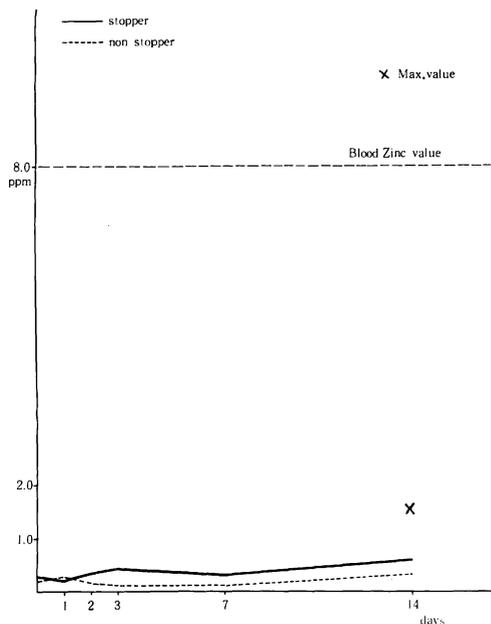


図 6. Average Zn value for water leach

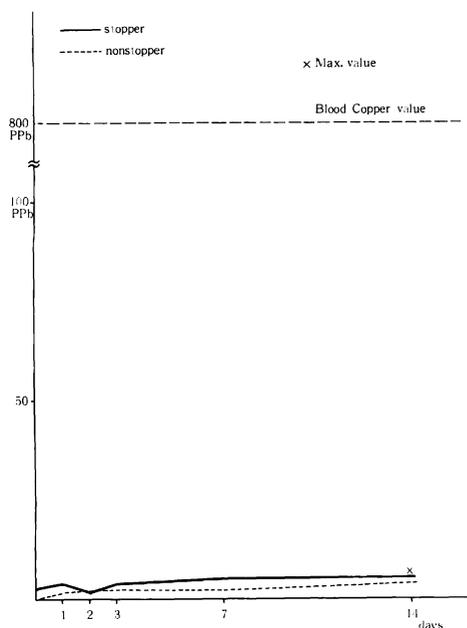


図 7. Average Cu value for water leach

栓のあるものとなないものとの1%の危険率で有意の差がみられたが、Cd, Cu, Znには大きな差はみられなかった。

実験 B, Cを通じて仮に全血中の金属濃度を Mn—25 ng/ml, Cd—3.0 ng/ml, Zn—8 μg/ml, Cu—0.8 μg/ml と仮定すると採血管から溶出する最高値が全血に占める割合を表 3. に示す。

Tab3. Trace Metal Leaching Effects on Whole Blood (Heparin, Sod. Tube)

Metal	Blood Metal Value	Leaching Experiment—B	Leaching Experiment—C	
			non—stopper	stopper
Mn	25 ng/ml	14.8 %	10.4 %	24.0 %
Cd	3 ng/ml	11.7 %	2.3 %	4.3 %
Zn	8 μg/ml		7.8 %	15.8 %
Cu	0.8 μg/ml	1.7 %	0.6 %	0.8 %

V おわりに

今回の溶出実験で使用した7種44本の採血管のすべてにいずれかの金属が検出された。抗凝固剤を含むものはすべてMnを検出した。

二重シュウ酸塩入の採血管からはCdで最高1.36 ng/ml Pbは40ng/mlを検出した。

採血管から溶出する金属は全血中の金属濃度の微量のものほど測定値に及ばず影響が大きく、我々が行った実験ではMn, Znにそれが考えられる。

今回はPb, Cdの溶出の少なかったヘパリンNa入採血管に特に注目して水による溶出実験を行ったが、今回PbやCdで最高値をだした二重シュウ酸塩入採血管や、実際の血液に及ぼす影響については今後検討してみたいと考えている。

文 献

- 1) 星合尚：日本公衛誌, 24 (7) 447—451 1977.
- 2) 高木靖弘たち：日衛誌, 32 (2) 1977. 6
- 3) 地方衛生研究所全国協議会：血液, 尿等の重金属及びウイルス抗体価から見た地域住民の健康評価に関する研究, 1978. 3
- 4) S. B. Nackowki, R. D. et al. : Am. Ind. Hyg. Assoc. J. (38) 503—508. 1977. 10
- 5) 原田知子たち：分析化学 26 877—879. 1977.
- 6) 保田和雄たち：高感度原子吸光, 発光分析, 講談社 P. 107 1976.
- 7) 浅原廣子たち：日衛誌 31 (1) 110 1976. 4
- 8) 三島昌夫：分析化学 24 433—436. 1975.
- 9) 林康久たち：分析機器 15 (5) 193—206. 1977.5