

平成 12 年度 厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）

分担研究報告書

高分子素材からなる生活関連製品由来の内分泌かく乱化学物質の分析及び動態解明

医療用具を含む高分子素材中の重金属類の分析

主任研究者 中澤裕之（星薬科大学）

分担研究者 宮崎 豊（愛知県衛生研究所）

研究協力者 益川邦彦、藤巻照久、平山クニ  
（神奈川県衛生研究所）

研究要旨

医療用具及び食品の容器包装材料などの高分子素材中に内分泌かく乱化学物質として疑いのある Cd、Pb などの金属の有無について検討した。測定には高周波プラズマ発光分析装置を用い、Cd、Pb を含む 21 金属について 53 検体の高分子素材を分析した。その結果、Cd は全ての検体で不検出であった。Pb については経皮胆道カテーテル 1 検体から 24.6ppm 検出された。他に体内に残留する静脈留置針から Ba ( 18.6 ~ 32200ppm )、Al ( ND ~ 28400ppm )、Sr ( 2.73 ~ 754ppm ) などの金属が高濃度検出された。

A . 研究目的

医療用具及び食品の容器包装材料などの高分子素材中に内分泌かく乱化学物質として疑いのある Cd、Pb などの金属の有無について検討した。

B . 実験方法

B・1 試薬

硝酸及び硫酸は、関東化学の電子工業用を用いた。水は逆浸透及びイオン交換を行ったミリポア超純水を用いた。金属の標準品は、SPEX 社製の XSTC-13 ( Al,As,Cd,Co, Cr,Cu,Fe,Pb,Mn,Ni,Se,Ag,Tl,Zn,Ba,Ca,K,Mg, Na,Sr 各 10ppm )、関東化学製 ICP 発光分光分析用標準溶液 D ( Ba,Ca,Mg,K,Na,Sr 各 100ppm ) 及び和光純薬製の原子吸光分析用標準液 ( 1000ppm ) を用いた。

B・2 試料

手術用縫合糸 10 検体、ドレーンチューブ・カテーテル類 6 検体、静脈留置針 5 検体、エクステンションチューブ、輸液セット類 7 検体、デスポーザブル注射筒 2 検体、医療用手袋及び家庭用手袋 10 検体、食品包装用ラップフィルム 7 検体、電子レンジ加熱料理用シート 4 検体、弁当箱、ポリ塩化ビニール製袋各 1 検体の 53 検体を用いた。

B・3 装置及び分析条件

装置：高周波プラズマ発光分析装置 ICPS-7000 ( 島津製作所 )

分析条件：高周波出力 1.0kW、クーラントガス 8.0L/min、補助ガス 0.60L/min、キャリアガス 0.60L/min、観測方向 軸方向、定量分析元素の測定波長 Na 588.995nm、Mg 279.553nm、Al 396.153nm、K 766.491nm、Ca

393.366nm、Cr 267.716nm、Mn 257.610nm、Fe 259.940nm、Co 228.616nm、Ni 231.604nm、Cu 327.396nm、Zn 213.856nm、As 193.696nm、Se 196.026nm、Sr 407.771nm、Ag 328.068nm、Cd 226.502nm、Sn 189.989nm、Ba 455.404nm、Tl 190.864nm、Pb 220.351nm。積分時間は5秒で、測定は3回繰り返した。

B・4 試験溶液調製法及び標準溶液の調製  
細切した試料 0.5g を磁製るつぼに入れ、硫酸を 3mL 加えた。徐々に加熱し、100 ~ 150 で大部分の硫酸分を蒸発させた後、直火上で乾固した。さらに電気炉で 500、24 時間加熱し、灰化した。ほとんど白色の灰分が得られるまでこの操作を繰り返した。この残留物に 1N 硝酸を 5mL 加えた後、加温して溶解させた。これをろ過し、ろ液に水を加えて正確に 50mL とした。標準溶液は微量成分用標準溶液として SPEX 社製の XSTC-13 及び和光純薬製の原子吸光分析用標準液を用いて 1ppm の希釈溶液を調製した。主成分用標準溶液として関東化学製 ICP 発光分光分析用標準溶液 D を用いて 10ppm の希釈溶液を調製した。Ba 及び Al で 100ppm 以上の試料を希釈して測定する場合は、各々 100ppm の標準品を用いた。

## C. 研究結果

### C・1 装置の検出限界及び実試料の定量下限値

装置のシグナル強度の標準偏差 から 3 を濃度に換算した値を装置の検出限界とした。実試料の前処理に関しては 10 試料に 1 回の割合で試薬の操作ブランクをとった。6 回のブランク値の標準偏差 の 10 倍の値を実試料の定量下限値とした。各金属ごと

の装置の検出限界及び実試料の定量下限値を( )内に示した。Al 0.0028ppm( 14.7ppm )、As 0.005ppm ( 0.0167ppm )、Cd 0.0003ppm ( 1.26ppm )、Co 0.0013ppm ( 1.09ppm )、Cr 0.0004ppm ( 1.17ppm )、Cu 0.0015ppm ( 7.36ppm )、Fe 0.0004ppm ( 41.5ppm )、Pb 0.0028ppm ( 11.2ppm )、Mn 0.0001ppm ( 4.3ppm )、Ni 0.0005ppm ( 22.5ppm )、Se 0.0025ppm ( 1.67ppm )、Ag 0.0009ppm ( 1.53ppm )、Tl 0.0113ppm ( 0.0367ppm )、Sn 0.0030ppm ( 3.08ppm )、Zn 0.0003ppm ( 99.7ppm )、Ba 0.0001ppm ( 1.04ppm )、Ca 0.0005ppm ( 234ppm )、K 0.0228ppm ( 174ppm )、Mg 0.0002ppm ( 22.1ppm )、Na 0.0629ppm ( 380ppm )、Sr 0.0001ppm ( 0.72ppm )。

### C・2 分析結果

測定した金属は 21 種類である。内分泌かく乱化学物質として疑いのある Cd、Pb のうち Cd は全ての検体から不検出であった。Pb は経皮胆道カテーテル 1 検体から 24.6ppm 検出された。静脈留置針(カテーテル部分)すべてから Ba が検出された。特に X 線不透過型静脈留置針 4 検体から Ba が 873 ~ 32200ppm 検出された。X 線透過型静脈留置針は 18.6ppm であった(図-1、図-2)。Ba が高濃度、検出された X 線不透過型静脈留置針のすべてから Sr が 38.3 ~ 754ppm 検出された。また、4 検体中 3 検体から Al、Cu、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Na が検出されており、Al は 4550 ~ 28400ppm と高濃度であった。4 検体中 2 検体から Cr (1.66 ~ 2.47ppm) も検出された。ドレーンチューブ・カテーテル類の 6 検体中 3 検体からは Ba が 373 ~ 873ppm 検出された。検出された 3 検体は、いずれも X 線不透

過のチューブであった。同一検体から Sr も 25.6 ~ 54.9ppm 検出されている。縫合糸は 10 検体中 4 検体から Cr ( 1.18 ~ 68.5ppm ) を検出した。また、10 検体中 2 検体から Sn ( 3.6 ~ 4.4ppm )、Sr ( 4.55 ~ 12.2ppm ) を検出した。Sn は、エクステンションチューブや家庭用手袋からもそれぞれ 12.8ppm、14.6ppm 検出された。エクステンションチューブ・輸液セット類の 8 検体中 1 検体から Zn が 140ppm 検出された。全ての手袋から Zn ( 173 ~ 1630ppm ) 及び Sr ( 1.25 ~ 37.2ppm ) が検出された。また、全ての家庭用の手袋から Ba ( 11.8 ~ 1220ppm ) 及び Al ( 92 ~ 169ppm ) が検出された。Ni は血管カテーテル 1 検体から 633ppm 検出している。Ag は縫合糸 1 検体から 4.94ppm、電子レンジ用弁当箱から 6.4ppm 検出した。塩化ビニル樹脂製ラップフィルム 2 検体から Mg ( 244 ~ 319ppm )、Al ( 125 ~ 247ppm )、Zn ( 129 ~ 155ppm ) が検出された。また、電子レンジ用加熱料理用シート 4 検体の全てから Ba ( 3.4 ~ 21.0ppm )、Sr ( 0.72 ~ 2.24ppm )、Al ( 23 ~ 114ppm )、Mg ( 31 ~ 87ppm ) が検出された。

#### D. 考察

X 線不透過型静脈留置針は Pb を含有していないが、Ba 等多くの金属を高濃度に含有していることがわかった。縫合糸は長期間にわたり体内に残留するもので、特に 10 検体中 4 検体は体内で分解するタイプの繊維であるが、Cr、Co、Sr、Sn、Al、Ba などを検出するものがあった。Ba、Sr、Al

は 53 検体中 19 検体の同一サンプルから検出され、Ba の含有量の多い検体からは Sr、Al の検出量も多い傾向にあった。Ag は縫合糸と弁当箱から検出されているが防菌作用を目的に添加された可能性がある。Sn はジブチルスズ、ジオクチルスズなど合成樹脂の安定剤として添加されている可能性があるため今後、検討する必要がある。今回、分析した医療用具の中で縫合糸、ドレーンチューブ・カテーテル類及び静脈留置針は体内に残留するものである。また、エクステンションチューブ、輸液セット類及びデスポーザブル注射筒は体外で使用するものであるが輸液等に溶出するものは体内に入るものと思われる。今後、材質試験の結果から溶出試験による詳細な検討が必要と思われる。

#### E. 結論

体内に残留する留置針からかなり高い濃度の金属が検出された。縫合糸やカテーテルなどからも Pb、Cr、Ni 及び Sn が検出されている。今後、他の機器や分析法による確認や、溶出試験を行う必要がある。

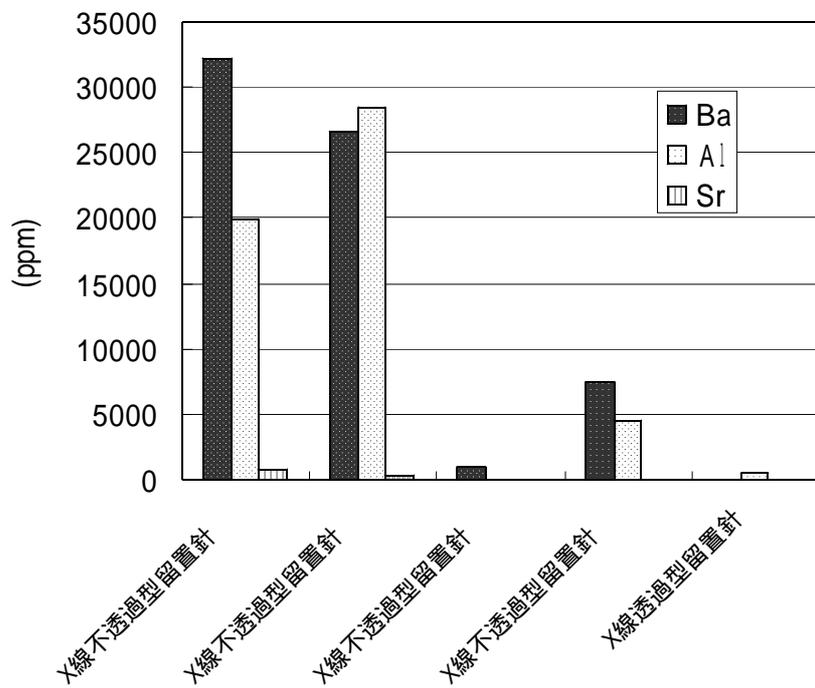


図-1 留置針(カテーテル部分)のBa, Al, Sr含有量

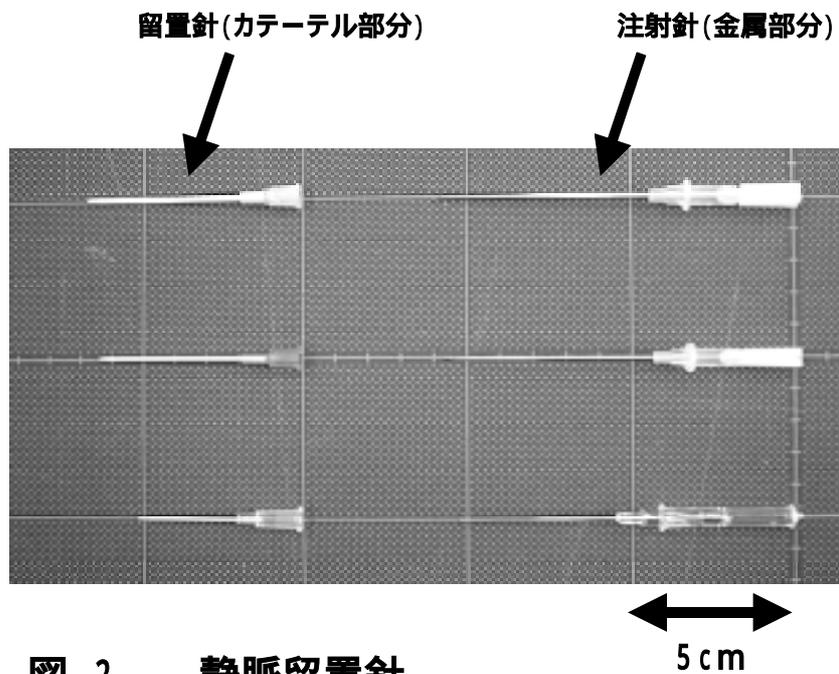


図-2 静脈留置針