

## 超低温捕集 - 還元気化 - 原子吸光法による 血中ヒ素の形態別分析

### Specification Analysis of Arsenic in Blood by Cold Trap-Reduction Vapor-Atomic Absorption Method

ヒ素は化学形態によって、その毒性が異なります。無機ヒ素は、メチル化ヒ素(モノメチル、ジメチル、トリメチル)と比較して毒性が強いことで知られています。ヒトが無機ヒ素を摂取した場合、体内において、無機ヒ素はメチル化ヒ素 ジメチル化ヒ素と毒性の低い形態へと変化し代謝されます。これらの代謝物についての分析を行うことでヒトに対するヒ素の曝露状況の評価が可能となります。

#### 本システムの構成と対象試料

##### System Construction and samples

本システムは以下の4つの部分から構成されています。

1. 試料とバッファー、還元剤を混合し、アルシンガスを発生させる部分
2. 発生したアルシンガスを除湿し、超低温で捕集する部分
3. アルシンガスを原子化し原子吸光測定を行う部分
4. データ処理部

#### 環境試料

河川水や地下水、温泉水といった淡水や海水、土壌等の様々な環境試料が測定対象となります。淡水や海水など前処理が不要な試料の場合には、3価と5価の無機ヒ素を価数別に測定することができます。一方、土壌などの固体試料は、後述するアルカリ加熱分解が必要となります。

#### 食品

日常的に流通している大部分の食品が測定対象となります。清涼飲料水や醤油など液体試料では、通常、前処理が不要であり、3価と5価の無機ヒ素を価数別に測定することができます。一方、固体の食品では、アルカリ加熱分解が必要となります。

#### ヒ素形態別分析のための前処理法

##### Pretreatment for Arsenic Specification Analysis

ヒ素の含有量によっても異なりますが、前処理に供する試料量は一般的に0.2~2g程度です。生体試料の場合、ヒトの尿や血液では1mL、頭髪では0.2~0.5g、生体組織では1g程度が目安です。食品の場合には、通常、湿重量で1~2g秤量します。ただし、ヒ素濃度が、陸上の動植物と比較し、約10~1000倍程度と高く、また、その濃度分布が広い海産物などの試料では、前処理にあたって適宜の検討が必要となります。

本システムでは、トリメチル化ヒ素の一種であるアルセノベタインが測定されないため、サンプル中にこの形態のヒ素が含まれる場合は、まず、アルカリ加熱分解を行い、測定可能なトリメチルアルシンオキサイドへと形態を変えておく必要があります。以下にアルカリ加熱分解の一般的な前処理手順を示します。

ヒ素の形態別分析法の一つに超低温捕集 - 還元気化 - 原子吸光法があります。今回、この手法を用いて、人血中ヒ素の形態別分析を行いましたのでご紹介します。血中ヒ素は通常、極めて低濃度であると共に、血液成分由来の干渉も大きいことから、その測定は非常に難しいとされますが、簡単な前処理とこの手法の組み合わせにより、容易に測定を行うことができます。

M.Takasaka

#### 大気および作業(空気)環境

ヒ素を含む粉塵が吸着したメンブランフィルタをアルカリ加熱分解します。

#### 生体試料

人、実験動物、細胞等の広い範囲で応用が可能です。この中で、人や哺乳動物の尿中ヒ素分析では、通常、アルカリ加熱分解は行いません。しかし、一般的に人や哺乳動物の尿にはトリメチル化ヒ素の一種であるアルセノベタインが含まれており、このアルセノベタインは本システムでは測定されません。このアルセノベタインを測定するにはアルカリ加熱分解が必要となります。特殊なケースで、同じくトリメチル化ヒ素の一種であるトリメチルアルシンオキサイドを含有する尿については、アルカリ加熱分解せずに測定を行うことができます。

血液、頭髪、組織等の生体試料では、通常、アルカリ加熱分解が必要となります。骨組織など、この分解が困難な試料については、形態別分析が明確に行われない欠点があります。この場合は、酸分解を行い、総ヒ素濃度を求めることとなります。

一定量の試料を10mL耐熱性プラスチック容器に入れ、これに2N - 水酸化ナトリウム溶液を2~4mL加えます。ブロックヒーターなどの加熱機器を用いて、100℃で2~3時間加熱します。分解終了後、蒸留水で適宜、希釈して測定溶液とします。アルカリ加熱分解した試料では、不溶性の物質が確認される場合がありますが、ヒ素は溶液中に溶出されているため、通常、遠心分離や濾過などの処理を行う必要はありません。アルカリ加熱分解した試料は、直ちに測定することが望ましいですが、-30~-180℃に凍結すれば保存することも可能です。凍結保存された試料は、ゆるやかに溶解した後、蒸留水で希釈して分析に使用することができます。

今回の試料溶液は、人血0.5mLに2N - 水酸化ナトリウム1mLを加えて加熱分解したものを、放冷後、蒸留水で2mLにメスアップし調製しました。

## 測定例

### Measurement

バッファーには1%塩酸を、還元剤には10%水素化ホウ素ナトリウムを用いました。Fig.1に各種ヒ素1ppb混合標準液のプロファイルを示します。試料注入量は1.8mLで行いましたので、それぞれのピークは1.8ngのヒ素に相当しています。Fig.2にサンプルのプロファイル例と、Table 1にその測定結果を示します。測定結果は希釈倍数を乗じたものです。

Table 1 測定結果  
Measurement Result

	血中換算濃度 (ppb)
無機ヒ素	0.4
モノメチル化ヒ素	1.0
ジメチル化ヒ素	0.7

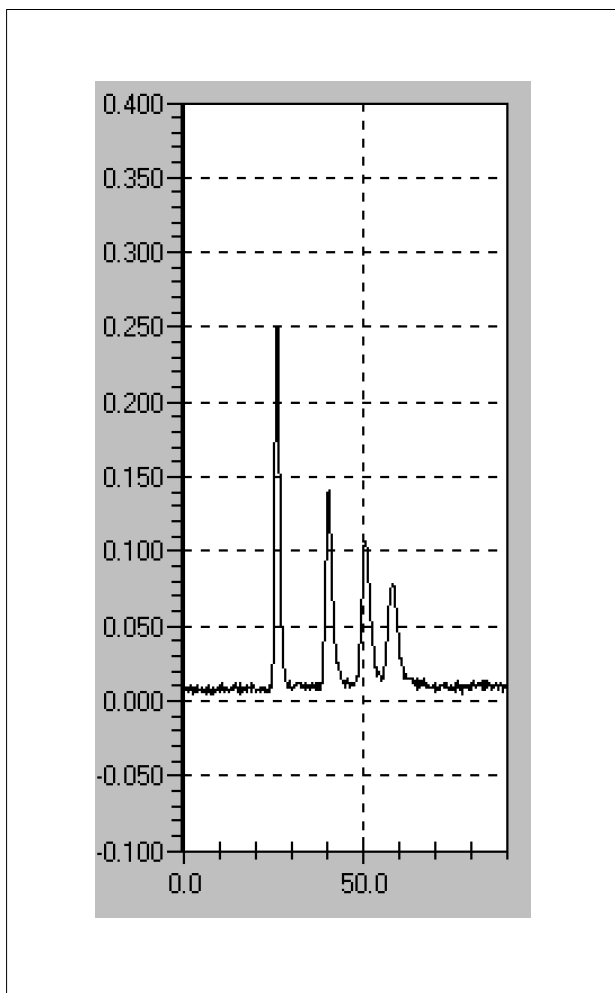


Fig.1 標準液のプロファイル  
Profile of standard

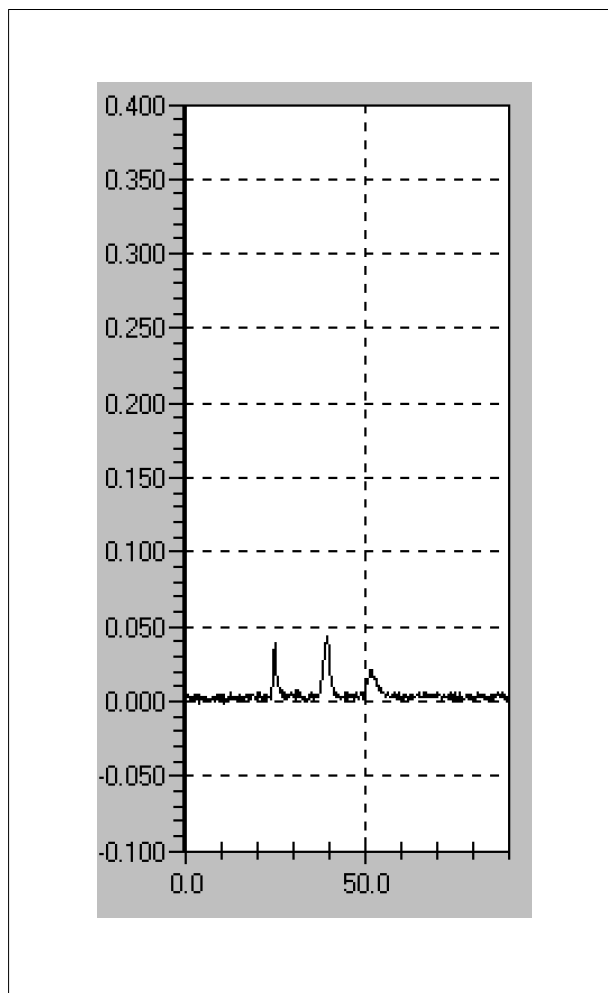


Fig.2 サンプルのプロファイル  
Profile of sample

## まとめ

### Conclusion

高感度にヒ素を分析する手法には、ファーネス法や水素化物発生法があります。しかし、ヒ素濃度が極めて低く、なおかつ、共存物が複雑で、その濃度が高い血液のような試料を測定する場合、ファーネス法では共存物による干渉が問題となります。また、通常の水素化物発生法では、

有機物の共存が妨害となるため、酸を用いた前処理を行い有機物を分解しておくなど、操作が煩雑になります。今回、ご紹介しましたシステムでは、簡単な前処理を行うだけで高感度な形態別分析が行えるため広い分野での応用が期待できます。

 **島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

掲載データは薬事承認された装置で採取したものではありません。

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691  
●京都 ☎(075)813-1691

いろいろな分析アプリケーションニュース類は  
<http://www.an.shimadzu.co.jp/support/support.htm>  
でご覧いただけます。

会員制情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。  
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>  
いろいろな情報提供サービスが受けられます。

3100-043??-17A-IK  
2003.4