

## ヒト爪中の元素含有量 (第2報\*)

江波戸 肇 秀\*\*, 伊藤 弘 一\*\*

### Element Concentrations in Private Nail ( \*\* )

Kiyohide EBATO \*\* and Koichi ITO \*\*

In this paper, the concentration of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, nickel, phosphorus, strontium and zinc in fingernails and toenails were determined through out each month for 2 years by using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). Nail samples were rinsed and left in a HNO<sub>3</sub> in a teflon test tube at room temperature overnight. Then, the sample was digested with HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

The results were as follows.

- 1) The elements are arranged in order of decreasing concentration; fingernail (Ca P Zn Mg Fe Cu Ni Mn Sr) and toenail (Ca P Fe Mg Zn Cu Ni Mn Sr).
- 2) The correlation coefficient of the fingernails was one set of Ca-P ( $r=0.934$ ). There was correlation coefficient of the toenails of eight sets of Ca-Mg ( $r=0.895$ ), Ca-P ( $r=0.836$ ), Ca-Sr ( $r=0.843$ ), Cu-Mn ( $r=0.809$ ), Fe-Mn ( $r=0.929$ ), Mg-Sr ( $r=0.907$ ), Mn-Sr ( $r=0.896$ ), P-Zn ( $r=0.877$ ) in this study.
- 3) The tendency of the nail element content to change with the season was examined. The elements in which the fingernail always has a value lower than the toenail are Fe, Mg. When the fingernail has a higher value than the toenail, the elements whose content rise with temperature are Ca, Mn, P during the year, and the elements that are generally higher in the fingernail than the toenail are Cu, Ni, Zn.

**Keywords** : 爪 nail, 金属 metal, 元素 element, リン phosphorus, カルシウム calcium, 鉄 iron, 銅 copper, 亜鉛 zinc, マンガン mangan

### 緒 言

爪は頭髮と同様に試料の採取, 運搬が容易で, 長期保存も可能である。また, 爪中の元素量は臨床検査の検体として常用される血液, 尿などの元素量のように試料採取時の体内の変動状況を反映せず, 過去の元素曝露量及び生体内元素の代謝により蓄積した元素量を反映する。このため, 爪の元素含有量の測定は, 食品の摂取及び労働災害等の体外元素による体内曝露の程度や, 爪に症状が現れるとされる糖尿病やネフロ - ゼなどの疾病を知る有効な手段になる可能性がある。マニキュア, 付け爪及びネイルア - ト等は, 有機溶媒を使用する場合もあり, 爪を損傷する可能性もあるため, 爪の元素を測定することにより爪の損傷等を裏づける基礎データにもなると考えられる。これまで, 疾病や人体曝露及び爪を化粧した場合などの爪元素含有量の変動を検討した研究は少なく, また, 健常な爪の元素含有量の報告例も少ない。前報<sup>1)</sup>では同一個人の爪を21年間, 毎年継続的に採取し, 年度別に混合した手足の爪試料の元素含有量を測定し報告した。今回は, 爪の元素含有量を指標と

して用いる場合のバックグラウンド値を知るためと, 採取時期による爪の元素の変動幅を確認することを目的とした。

元素の測定は高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を使用し, 発光強度が十分高く, また, 他元素の干渉の影響が少なく, 信頼のおける測定値が得られた元素としてカルシウム (Ca), 銅 (Cu), 鉄 (Fe), マグネシウム (Mg), マンガン (Mn), ニッケル (Ni), リン (P), ストロンチウム (Sr), 亜鉛 (Zn) の9元素を調査対象とした。その結果, 手足の爪の関係について若干の知見を得たので報告する。

### 実験の部

#### 1. 試料

爪試料は前報<sup>1)</sup>と同様に採取した。爪試料の一月分の採取量は0.15 g前後であった。今回は個人1例 (男子, 爪採取時年齢, 54 - 55才) の2年間の手足の爪を用い, ポリエチレン袋に区別してそれぞれ保管した。

\* 第1報, 東京衛研年報, 48, 214-218, 1997

\*\* 東京都立衛生研究所理化学部微量分析研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

2. 試薬

試薬及びICP測定用標準液：試薬及びICP測定用標準液は前報<sup>1)</sup>と同等品を使用した。

3. 装置

ICP：前報<sup>1)</sup>と同様にサーモジャーレルアッシュ社製ボリスキャン61ESS型を使用した。

4. 試験方法及び条件

爪は前報<sup>1)</sup>の2%ラウリル硫酸ナトリウムの温水を使用する方法により洗浄した。酸分解処理は穴あきアルミブロックに、秤量した試料を入れたテフロン試験管を挿入後、濃硫酸を滴下し突沸しないように注意しながら、150までゆっくり昇温した。濃縮液が淡黄色又は無色透明となるまで、濃硝酸、過酸化水素水を適宜滴下し分解を続けた。酸分解終了後、0.5 mol/L塩酸を加えて全量を10 mlとし、ICP測定用試料液とした。このICP測定溶液の測定条件はTable 1.に示した。

結果及び考察

1. 爪の元素濃度

2年間毎月採取した手の爪（手と略す）と足の爪（足と略す）の手足のそれぞれ24試料の測定値は、年間を通じての採取月別の平均値を求めるため、同じ月の測定値の平均値を計算し、その月別の平均値について各元素の平均値、標準偏差、最大値、最小値及び最大値/最小値をTable 2,3.に示した。平均値の多い元素順に記載するとTable 2.より手はCa>P>Zn>Mg>Fe>Cu>Ni>Mn>Sr、Table 3.より足はCa>P>Fe>Mg>Zn>Cu>Ni>Mn>Srであった。手と足はMgの前後のZnとFeの含有量の順位が入れ替わったが、その他の元素の順位に変化はなかった。また、元素内の最大値と最小値の倍率（変動幅）を比較したところ、Table 2.より手で変動幅が最大の元素はNi 2.55倍、変動幅が最小の元素はMg1.41倍と元素内の採取時期による変動幅の大きさは、各元素ともおおむね2倍前後であった。Table 3.より足で変動幅が最大の元素はNi 7.87倍、変動幅が最低の元素はMg1.31倍となったが、Ni以外は手と同様に元素内の採取時期による変動幅の大きさは各元素とも2倍前後でほぼ一定していた。Niは前報<sup>1)</sup>では20倍、今回

Table 1. Operating Conditions of ICP-AES

| ICP                        |            |            |            |
|----------------------------|------------|------------|------------|
| Reflect Power (W)          | :1150      |            |            |
| Torch Gas Flow             | :High Flow |            |            |
| Auxiliary Gas Flow (l/min) | :1.0       |            |            |
| Observation height (mm)    | :15        |            |            |
| Nebulizer Pressure (psi)   | :30        |            |            |
| Frash Pump Rate (RPM)      | :200       |            |            |
| Analysis Pump Rate (RPM)   | :100       |            |            |
| Wavelength (nm)            |            |            |            |
| Ca (317.9)                 | Cu (324.7) | Fe (259.9) | Mg (279.0) |
| Mn (257.6)                 | Ni (231.6) | P (214.9)  | Sr (407.7) |
| Zn (213.8)                 |            |            |            |

Table 2. Content of Elements of Fingernail

| Sample  | Ca   | Cu   | Fe   | Mg    | Mn   |
|---------|------|------|------|-------|------|
| Mean    | 697  | 5.99 | 93.0 | 99.4  | 1.10 |
| ± SD    | 110  | 0.78 | 20.0 | 11.2  | 0.36 |
| Max     | 839  | 7.45 | 126  | 116.7 | 1.89 |
| Min     | 398  | 4.85 | 49.7 | 82.9  | 0.76 |
| Max/Min | 2.11 | 1.54 | 2.54 | 1.41  | 2.50 |
| Sample  | Ni   | P    | Sr   | Zn    |      |
| Mean    | 2.36 | 263  | 0.42 | 108   |      |
| ± SD    | 0.64 | 42.3 | 0.07 | 14.5  |      |
| Max     | 3.99 | 321  | 0.58 | 131   |      |
| Min     | 1.56 | 167  | 0.34 | 66.8  |      |
| Max/Min | 2.55 | 1.93 | 1.69 | 1.95  |      |

units, µg/g

Table 3. Content of Elements of Toenail

| Sample   | Ca   | Cu   | Fe   | Mg   | Mn   |
|----------|------|------|------|------|------|
| Mean     | 852  | 5.29 | 156  | 122  | 1.33 |
| ± SD     | 97.1 | 0.73 | 42.2 | 11.1 | 0.31 |
| Max      | 1053 | 6.49 | 257  | 138  | 1.85 |
| Min      | 706  | 3.80 | 97.4 | 105  | 0.80 |
| Max/Min  | 1.49 | 1.71 | 2.64 | 1.31 | 2.31 |
| Sample   | Ni   | P    | Sr   | Zn   |      |
| Mean     | 1.96 | 316  | 0.78 | 95.1 |      |
| ± SD     | 1.17 | 28.1 | 0.19 | 6.90 |      |
| Max      | 5.25 | 371  | 1.07 | 113  |      |
| Min      | 0.67 | 267  | 0.47 | 82.5 |      |
| Max /Min | 7.87 | 1.39 | 2.30 | 1.37 |      |

units, µg/g

Table 4. Content of Elements in Nail

|    | Finger | Toe  | Reported Values   |
|----|--------|------|---|
|    | Nail   | Nail |   |
| Ca | 697    | 852  | 686 <sup>1)</sup> , 587 <sup>2)</sup> , 581 <sup>3)</sup> , 537 <sup>6)</sup>                       |
| Cu | 5.99   | 5.29 | 7.36 <sup>1)</sup> , 5.2 <sup>2)</sup> , 15.6 <sup>3)</sup> , 55.6 <sup>4)</sup>                    |
| Fe | 93.0   | 156  | 113 <sup>1)</sup> , 40.4 <sup>2)</sup> , 41.0 <sup>3)</sup> , 13.1 <sup>4)</sup> , 49 <sup>6)</sup> |
| Mg | 99.4   | 122  | 158 <sup>1)</sup> , 97.5 <sup>2)</sup> , 112 <sup>3)</sup> , 113 <sup>6)</sup>                      |
| Mn | 1.10   | 1.33 | 1.13 <sup>1)</sup> , 0.78 <sup>2)</sup> , 3.40 <sup>4)</sup>  |
| Ni | 2.36   | 1.96 | 4.19 <sup>1)</sup> , 1.32 <sup>4)</sup>   |
| P  | 263    | 316  | 272 <sup>1)</sup> , 316 <sup>2)</sup>   |
| Sr | 0.42   | 0.78 | 0.82 <sup>1)</sup>  |
| Zn | 108    | 95.1 | 140 <sup>1)</sup> , 93.6 <sup>2)</sup> , 101 <sup>3)</sup> , 73.9 <sup>5)</sup> , 131 <sup>6)</sup> |

Reported Values and Elements Measured Values(µg/g)

も7.87倍と変動幅が高いがその原因は不明である。

測定した元素の平均値を他の報告と比較した比較表をTable 4.に示した。他の報告で試料とした爪の手足の区別をみると、荻田ら<sup>6)</sup>が手を試料とし、林ら<sup>3)</sup>は試料とした手足の種類が不明であったが、その他の報告は手足の混合試料を測定していた。著者らは手足を区別して測定したが、比較対照資料として手のみの文献値が少ないため、爪の混合試料文献値も比較対照資料として採用した。

Caの手は697 µg/g、足は852 µg/gを示し前報<sup>1)</sup>、高木ら<sup>2)</sup>、

Table 5. Correlation Coefficient of Elements in Fingernail

|    | Ca     | Cu     | Fe     | Mg     | Mn    | Ni     | P     | Sr    | Zn    |
|----|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
| Ca | 1.000  |        |        |        |       |        |       |       |       |
| Cu | 0.049  | 1.000  |        |        |       |        |       |       |       |
| Fe | 0.541  | -0.359 | 1.000  |        |       |        |       |       |       |
| Mg | 0.179  | -0.517 | 0.169  | 1.000  |       |        |       |       |       |
| Mn | 0.321  | 0.405  | 0.627  | -0.291 | 1.000 |        |       |       |       |
| Ni | -0.545 | 0.316  | -0.367 | -0.065 | 0.057 | 1.000  |       |       |       |
| P  | 0.934  | 0.116  | 0.323  | 0.048  | 0.111 | -0.488 | 1.000 |       |       |
| Sr | 0.361  | 0.281  | 0.002  | 0.318  | 0.240 | -0.148 | 0.160 | 1.000 |       |
| Zn | 0.762  | -0.369 | 0.660  | 0.512  | 0.273 | -0.493 | 0.540 | 0.452 | 1.000 |

Table 6. Correlation Coefficient of Elements in Toenail

|    | Ca    | Cu    | Fe    | Mg    | Mn    | Ni    | P     | Sr    | Zn    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca | 1.000 |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Cu | 0.631 | 1.000 |       |       |       |       |       |       |       |
| Fe | 0.594 | 0.650 | 1.000 |       |       |       |       |       |       |
| Mg | 0.895 | 0.777 | 0.707 | 1.000 |       |       |       |       |       |
| Mn | 0.672 | 0.809 | 0.929 | 0.781 | 1.000 |       |       |       |       |
| Ni | 0.506 | 0.481 | 0.783 | 0.636 | 0.656 | 1.000 |       |       |       |
| P  | 0.836 | 0.619 | 0.414 | 0.727 | 0.512 | 0.358 | 1.000 |       |       |
| Sr | 0.843 | 0.785 | 0.758 | 0.907 | 0.896 | 0.548 | 0.615 | 1.000 |       |
| Zn | 0.551 | 0.421 | 0.084 | 0.382 | 0.187 | 0.015 | 0.877 | 0.249 | 1.000 |

林ら<sup>3)</sup>と比較していずれも高値であった。Cuは手は5.99  $\mu\text{g/g}$ 、足は5.29  $\mu\text{g/g}$ を示し前報<sup>1)</sup>より低く高木ら<sup>2)</sup>に近似していた。Feは手は93.0  $\mu\text{g/g}$ 、足は156  $\mu\text{g/g}$ を示し足が高値を示したが、手は前報<sup>1)</sup>の数値に近いが既報に比較して高値であった。Mgは手が99.4  $\mu\text{g/g}$ 、足は122  $\mu\text{g/g}$ を示し前報<sup>1)</sup>より低く、既報の報告値と同程度であった。Mnは手が1.10  $\mu\text{g/g}$ 、足が1.33  $\mu\text{g/g}$ を示し前報<sup>1)</sup>と同程度であったが、佐藤<sup>4)</sup>の3.40  $\mu\text{g/g}$ より低く、高木ら<sup>2)</sup>よりは高かった。Niは手が2.36  $\mu\text{g/g}$ 、足が1.96  $\mu\text{g/g}$ を示し前報<sup>1)</sup>よりいずれも低く、佐藤<sup>4)</sup>より高値であった。Pは手が263  $\mu\text{g/g}$ 、足が316  $\mu\text{g/g}$ を示し、既報と同程度であった。Srは手が0.42  $\mu\text{g/g}$ 、足が0.78  $\mu\text{g/g}$ を示したが、足が手と比較して高値であり前報<sup>1)</sup>より低かった。Znは手が108  $\mu\text{g/g}$ 、足が95.1  $\mu\text{g/g}$ を示し前報<sup>1)</sup>より低く、高木ら<sup>2)</sup>、林ら<sup>3)</sup>の報告値と同程度であった。Table 2の結果から、元素の濃度には最大値と最小値で2倍程度の採取時期によりバラツキがあることを考慮すると、今回の測定値は既報の報告値と大差がないと考えられる。この結果から、爪の元素含有量のバックグラウンド値はほぼ一定していると考えられた。

## 2. 元素間の相関

手足の元素間の相関関係をTable 5,6で示した。その結果、手はCa-P ( $r=0.934$ )の1組、足ではCa-Mg ( $r=0.895$ )、Ca-P ( $r=0.836$ )、Ca-Sr ( $r=0.843$ )、Cu-Mn ( $r=0.809$ )、Fe-Mn ( $r=0.929$ )、Mg-Sr ( $r=0.907$ )、Mn-Sr ( $r=0.896$ )、P-Zn ( $r=0.877$ )の8組の組み合わせに高い相関があった。

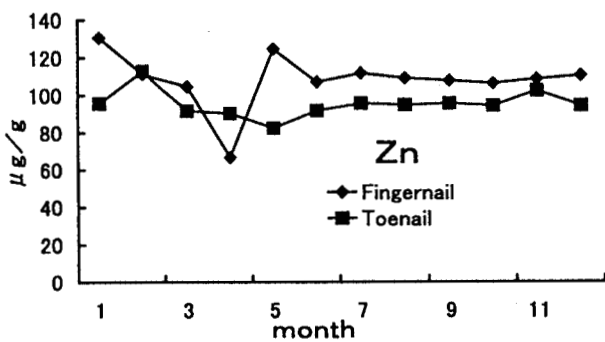
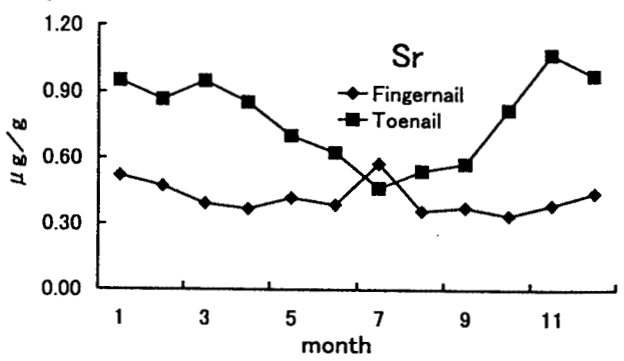
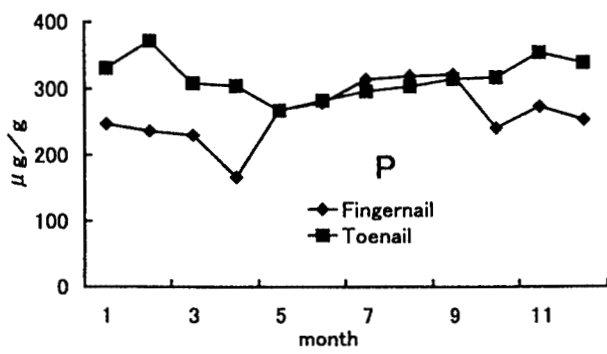
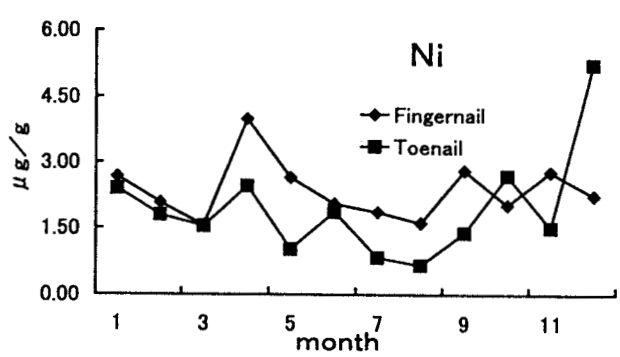
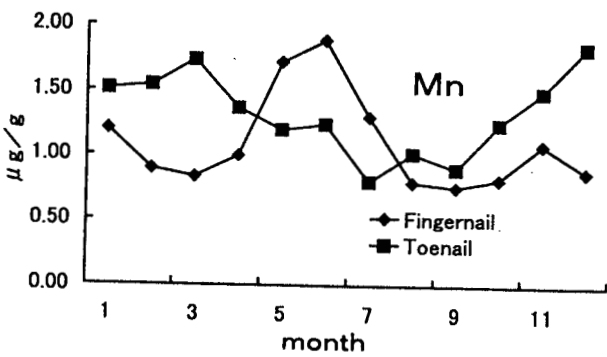
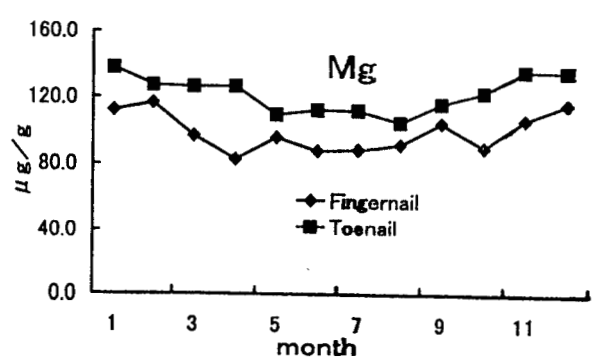
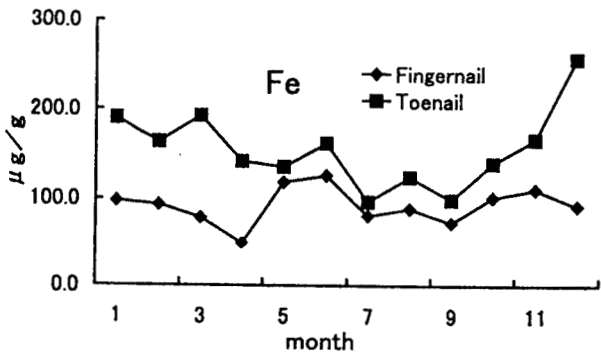
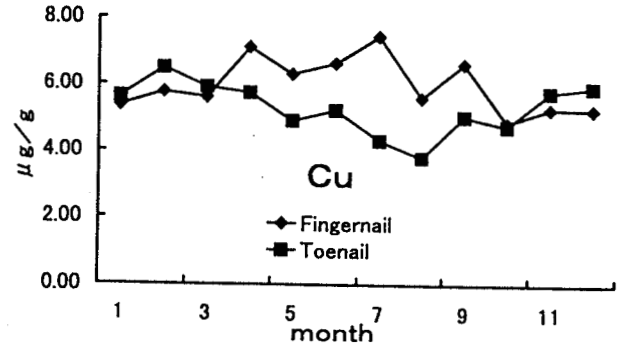
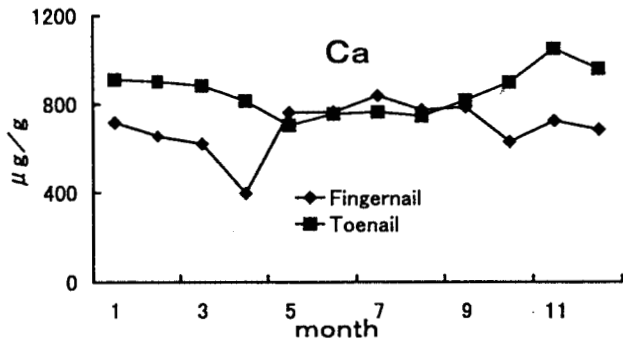
前報<sup>1)</sup>の手足の混合試料の結果では、P-Mg、Ca-Sr、Ca-Mgの3組で相関が見られたが、今回の結果と比較するとCa-Mg、Ca-Srの2組の相関関係の元素の組み合わせが一致した。この結果から、爪の元素間の相関関係は個人差なども考えられ、今後の検討課題である。林ら<sup>3)</sup>の測定したCa,Na,Zn,Mg,K,Fe,Cuの7元素の組み合わせでは、著者らの足と同様にMg-Ca ( $r=0.895$ )に高い相関があると報告しているが、今回の結果では手の相関は $r=0.179$ と低い相関であった。また、アルカリ土類元素であるSr、Ca、Mgの3元素がSr-Ca、Mg-Ca、Mg-Srの3組で高い相関関係があるのは興味深い。

## 3. 経年変化

手足の爪の各元素の月別含有量の推移を月別変動としてFig.1に示した。Fig.1より手が足より常に低値を示す傾向のある元素はFe、Mgの2元素、採取時が年間の気温の高い時期に手の含有量が高くなる傾向のある元素としてCa、Mn、Pの3元素、手が足よりおおむね含有量が高くなる傾向のある元素としてCu、Ni、Znがあり、Srは7月だけ手が足の濃度より高くなったが、ほぼ一定の傾向があり、足は採取時の気温の高い時期に含有量の低下傾向がみられた。今後、被験者数をふやして検討する必要があると考えられる。

## まとめ

同一個人(男子)の2年間の手足の爪を試料として用い、測定対象とした9元素はICPにより定量した。測定元素は



Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Sr, Znの9元素である。その結果は下記のとおりであった。

- 1) 元素含有量の多い順に記載すると、手の爪はCa P Zn>Mg>Fe>Cu>Ni>Mn>Sr, 足の爪はCa>P>Fe>Mg>Zn>Cu>Ni>Mn>Srであった。
- 2) 各元素の相関関係をみると、手はCa-P ( $r=0.934$ ) の1組, 足ではCa-Mg ( $r=0.895$ ), Ca-P ( $r=0.836$ ), Ca-Sr ( $r=0.843$ ), Cu-Mn ( $r=0.809$ ), Fe-Mn ( $r=0.929$ ), Mg-Sr ( $r=0.907$ ), Mn-Sr ( $r=0.896$ ), P-Zn ( $r=0.877$ ) の8組の組み合わせに高い相関があった。
- 3) 9元素の月別変動を検討した。手が足より常に低値を示す傾向のある元素はFe, Mgの2元素, 年間の気温の高い時期に手の含有量が高くなる傾向のある元素としてCa, Mn, Pの3元素, 手が足よりおおむね含有量が高くなる傾向のある元素としてCu, Ni, Znがあ

り, Srは7月だけ手が足の濃度より高くなったが, ほぼ一定の傾向があり, 足は気温の高い時期に含有量の低下傾向がみられた。

#### 文 献

- 1) 江波戸學秀, 友松俊夫, 藤井孝: 東京衛研年報, 48, 214-218, 1997.
- 2) 高木靖弘, 松田漸: 日衛誌, 41, 228, 1986.
- 3) 林正利, 大平修二, 松井寿夫: 日衛誌, 41, 843-850, 1986.
- 4) 佐藤彰: 高温炉原子吸光分析の実際, 122-125, 1981, 講談社, 東京.
- 5) 二宮楠子, 寺本敬子, 堀口俊一: 日衛誌, 37, 181, 1982.
- 6) 苅田香苗, 三浦悌二: 日衛誌, 47, 289, 1992.