

〔原 著〕

毛髪中に含まれる微量金属について

Concentration of trace metals in hair

松田 圭二* 田村 瑞穂*

Keiji Matsuda and Mizuho Tamura

1 はじめに

毛髪中に含有される重金属等の分析は、他の生体物質の分析と共に多く行われてきた。これは、毛髪が糞便や尿、汗と同様に一種の排泄器官としての働きを持つことから、毛髪を分析することにより、重金属等の身体負荷量の程度を推定し、特に食品、飲用水、および大気、水質、土壌等の環境中に存在する賦存量との関係が明らかにされてきている。

当センターでは、昭和51年度から、T市より、市内の理容院（4ヶ所）、美容院（4ヶ所）から発生する廃毛髪中の重金属等の分析を委託され、昭和60年度まで行った。

今回、これ等の分析結果のうち、亜鉛、マンガン、カドミウム、鉛、銅、ニッケル、水銀について検討を行なったところ、いくつかの知見が得られたので報告する。

2 分析実施期間

昭和51年から、昭和60年まで。

3 分析対象試料と分析項目

T市内の理容院、美容院各々4ヶ所（10年間ほぼ同一店）で年2回採取した廃毛髪について、表1に示す項目についての分析を行なった。

4 分析方法

4.1 分析用試料の調製

次の(1)~(6)に示す方法により調製を行なったものを分析用試料とした。

- (1) 試料をよく混合した後、四分法により、約100gまで縮分する。

表1 分析対象試料と分析項目

| 年度 | Zn | Mn | Cd | Pb | Cu | Ni | Hg |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 51 | ○ | | ○ | ○ | | | ○ |
| 52 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | ○ |
| 53 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 54 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 55 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 56 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 57 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 58 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 59 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 60 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 全試料数 | 160 | 144 | 160 | 160 | 144 | 128 | 160 |

- (2) これを清浄なビーカーに入れ、非イオン界面活性剤水溶液（0.05%程度）1.5l~2lを入れて、約5分間振りまぜた後、純水で数回洗浄する。
- (3) 純水約1lを入れ、約10分間攪拌して毛髪とよく接触させる。この操作を2~3回繰り返す。
- (4) アセトン約1lを入れ、約10分間攪拌して毛髪とよく接触させる。
- (5) アセトンをよく除いた後、清浄な場所において室温風乾させる。
- (6) 乾燥した試料をプラスチックまたは石英のハサミを用いて5~10mm程度に切断し、よく混合したものを分析試料とする。

4.2 分析方法³⁾

いずれの重金属も基本的には原子吸光法により測定を行ったが、前処理操作の違いや抽出操作の有無等により、

*日本環境衛生センター公害部水質産業廃棄物課
Water Pollution and Industrial Waste Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

次に示す3方法に分かれる。

(1) 水銀

硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解—還元気
化原子吸光法

(2) 亜鉛, マンガン

硝酸・過塩素酸分解—原子吸光法 (直接法)

(3) カドミウム, 鉛, 銅, ニッケル

硝酸・過塩素酸分解—原子吸光法 (抽出法)

尚, 各分析方法の詳細については, 図1と図2にフ
ローシートを示す。

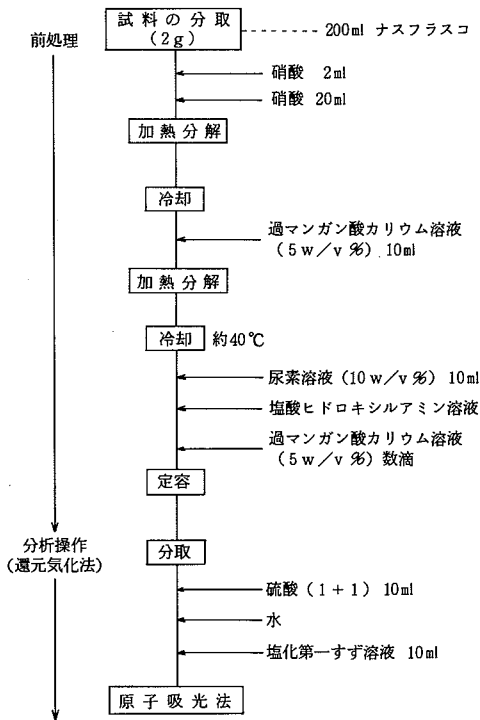


図1 水銀の分析フローシート

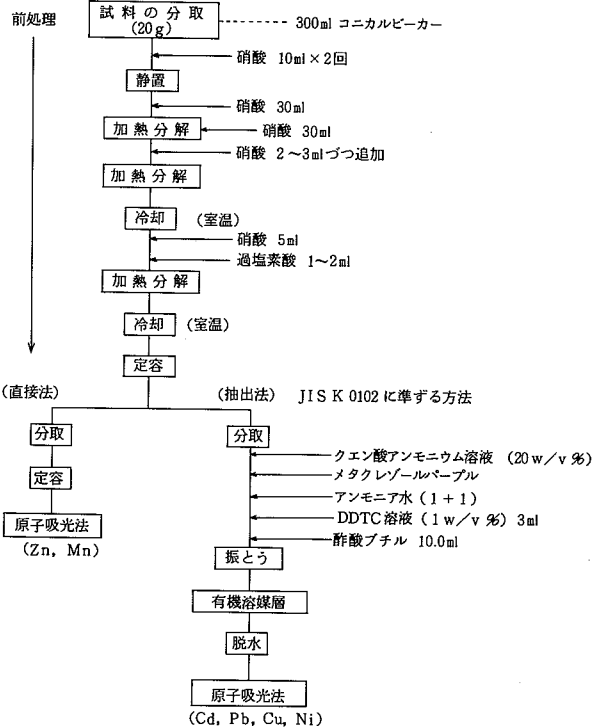


図2 その他の重金属の分析フローシート

5 分析結果

表2に各分析項目について理容院, 美容院毎の平均値, 標準偏差, 最大値, 最小値等を示した。これから, 各金属の濃度範囲, 及び平均値は, 亜鉛については99~370 mg/kg, 平均値165mg/kg (理容院), 215mg/kg (美容院)であり, 銅の濃度範囲は4.2~21mg/kg, 平均値は10.2mg/kg (理容院), 12.3mg/kg (美容院), 水銀では1.0~6.1mg/kgの濃度範囲で平均値は3.3mg/kg(理容院), 1.82mg/kg (美容院)である。

カドミウムの濃度は4.2~21mg/kgの間にあり, 幾可平均値は0.190mg/kg (理容院), 0.290mg/kg (美容院), となっており, 鉛においては1.1~24mg/kgの濃度範囲を示し, その幾可平均値は7.14mg/kg (理容院), 5.12mg/kg (美容院)であった。その他表2に示すように各金

属の最大値と最小値の関係は, 亜鉛, 銅, 水銀に対して, マンガン, カドミウム, 鉛, ニッケルはかなり大きな相違がみられた。

平均値については, 美容院が理容院より高いものは, 亜鉛, カドミウム, 銅, ニッケルであり, 理容院が美容院より高いものは, 鉛と水銀であった。また, その差は何れも危険率0.1%以下で有意となっている。一方, マンガンの濃度は, 美容院, 理容院の間で有意な差はみられなかった。

次に変動係数についてみると, ニッケルを除く他の金属全てで美容院が理容院より大きくなっている。また, 金属別についてみると最も変動係数の大きいものは理容院, 美容院共にカドミウムであった。次いで, マンガン, 鉛, ニッケル, 水銀となり, 銅は亜鉛とはほぼ同程度で30%以下であり, 特に亜鉛は理容院, 美容院において最も

表2 毛髪中重金属分析結果

| 分析項目 | 一性別一 | 例数 | M | SD | GM | GSD | 中央値 | 最大値 | 最小値 | 範囲 | 変動係数 |
|------|---------|------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Zn | 男 理容 | 80 | 165◎ | 29.6○ | 103 | 1.20 | 170 | 230 | 99 | 131 | 17.9 |
| | 女 美容 | 80 | 215 | 61.4 | 207 | 1.34 | 210 | 370 | 110 | 260 | 28.5 |
| Mn | 男 理容 | 72 (70) | 1.74 (1.64) | 0.943 (0.738) | 1.51 (1.46) | 1.72 (1.60) | 1.6 (1.55) | 5.5 (3.9) | 0.29 (0.29) | 5.21 (3.61) | 54.3 (45.1) |
| | 女 美容 | 72 (71) | 2.01 (1.92) | 1.48 (1.27) | 1.63 (1.59) | 1.91 (1.86) | 1.6 (1.6) | 8.4 (6.4) | 0.25 (0.25) | 8.15 (6.15) | 73.5 (66.3) |
| Cd | 男 理容 | 80 (79) | 0.224 (0.219) | 0.132 (0.123) | 0.193◎ (0.190) | 1.72× (1.69) | 0.195 (0.10) | 0.65 (0.62) | 0.07 (0.07) | 0.58 (0.55) | 58.8 (56.4) |
| | 女 美容 | 80 (78) | 0.415 (0.300) | 0.423 (0.313) | 0.306 (0.290) | 2.08 (1.95) | 0.26 (0.26) | 2.4 (1.7) | 0.06 (0.06) | 2.34 (1.64) | 102 (84.6) |
| Pb | 男 理容 | 80 (78) | 8.20 (7.85) | 3.96 (3.37) | 7.34◎ (7.14) | 1.62 (1.58) | 7.75 (7.7) | 22 (18.2) | 2.1 (2.1) | 19.9 (16.1) | 48.3 (42.9) |
| | 女 美容 | 80 (79) | 6.08 (5.85) | 3.56 (2.95) | 5.22 (5.12) | 1.77 (1.73) | 5.6 (5.6) | 24 (17) | 1.1 (1.1) | 22.9 (15.9) | 58.6 (50.4) |
| Cu | 男 理容 | 72 | 10.2◎ | 2.42○ | 9.90 | 1.30 | 10 | 16 | 4.4 | 11.6 | 23.7 |
| | 女 美容 | 72 | 12.3 | 3.50 | 11.7 | 1.40 | 13 | 21 | 4.2 | 16.8 | 28.5 |
| Ni | 男 容 | 64 (63) | 0.743 (0.718) | 0.388 (0.337) | 0.652◎ (0.639) | 1.70 (1.67) | 0.852 (0.63) | 2.3 (1.6) | 0.1 (0.1) | 2.2 (1.5) | 52.3 (46.9) |
| | 女 美容 | 64 | 1.66 | 0.697 | 1.52 | 1.52 | 1.5 | 3.4 | 0.6 | 2.8 | 42.0 |
| Hg | 男 理容 | 80 | 3.41 | 0.975 | 3.28◎ | 1.31 | 3.15 | 6.1 | 2.0 | 4.1 | 28.6 |
| | 女 美容 | 80 (79) | 1.96 (1.93) | 0.753 (0.690) | 1.81 (1.82) | 1.41 (1.40) | 1.8 (1.8) | 4.7 (4.0) | 1.0 (1.0) | 3.7 (3.0) | 38.4 (35.8) |

M:算術平均
SD:標準偏差
GM:幾何平均
GSD:対数変換したものの標準偏差

():棄却例を除いた値
◎: P<0.001で理・美容院間に有意差あり
○: P<0.005で理・美容院間に有意差あり
×: P<0.025で理・美容院間に有意差あり

低いものとなっている。

図3~9に各分析項目別の含有濃度のヒストグラムを理容院、美容院を対照させる形で作成した。これを見ると、亜鉛、鉛については正規型に近い分布を示し、その他の金属は対数正規型に近いものと考えられた。このことは各々の累積度数を確率紙(亜鉛、銅は正規確率紙、その他は対数正規確率紙)に表わした図の10~16から明らかであった。以上のことは濃度そのものはやや異っているが、理容院と美容院に共通のものであり、さらにこれらの図より、亜鉛および銅濃度のばらつきは美容院が理容院よりも大きく、鉛、水銀、ニッケル濃度のばらつきは理容院、美容院共に良く似た傾向を示している。一方、マンガン、カドミウム濃度のばらつきは例

数が60~70%までは理容院、美容院とも差はないが、60~70%以上になると美容院のものがかなり大きくなっている。

各金属間の相関関係については表3、4にみるとおり、理容院では、銅と亜鉛、カドミウムと鉛等の相関が比較的よいものであり、美容院については、亜鉛と銅、鉛、ニッケルの間で比較的よい相関がみられた。一方、水銀と他金属との間の相関関係は全体的に低いことが特徴であった。

さらに美容院、理容院間の各金属毎の相関係数は表5に示すように、銅、鉛、ニッケルは非常に高く、カドミウム、マンガン、水銀についても比較的良い相関関係がみられた。

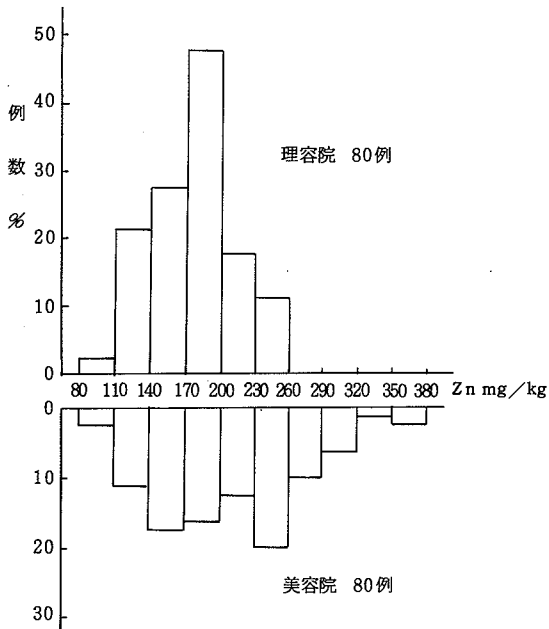


図3 亜鉛のヒストグラム

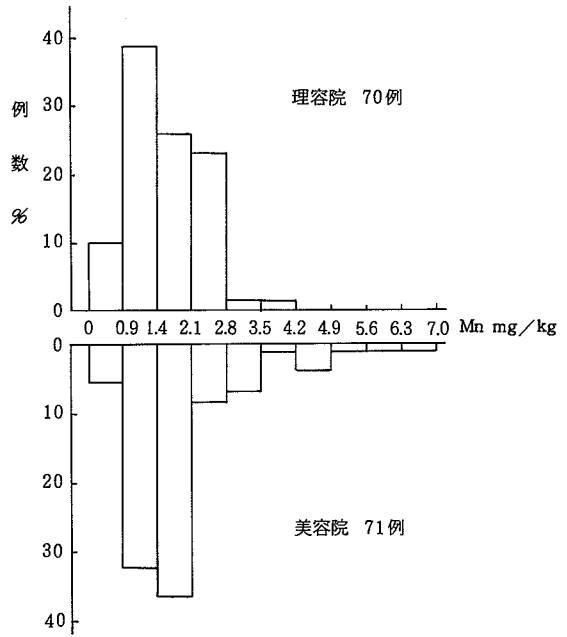


図4 マンガンのヒストグラム

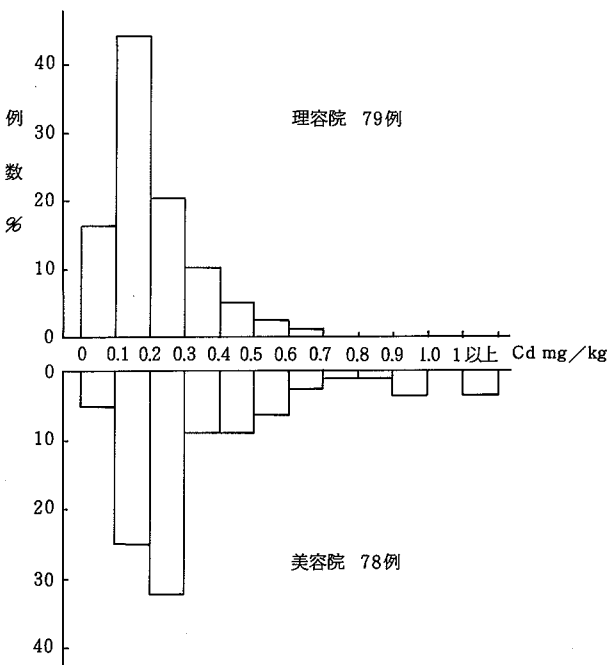


図5 カドミウムのヒストグラム

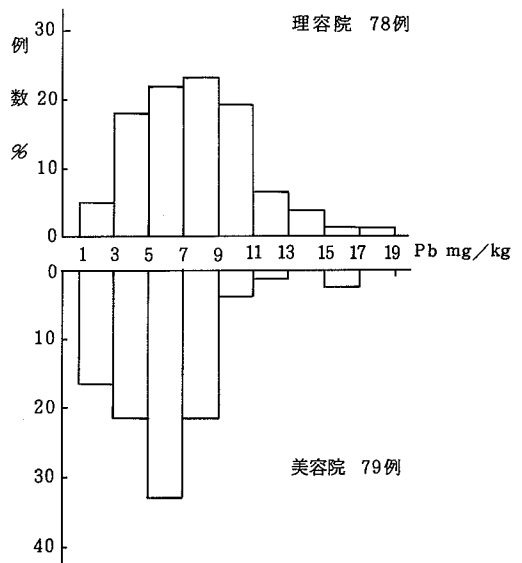


図6 鉛のヒストグラム

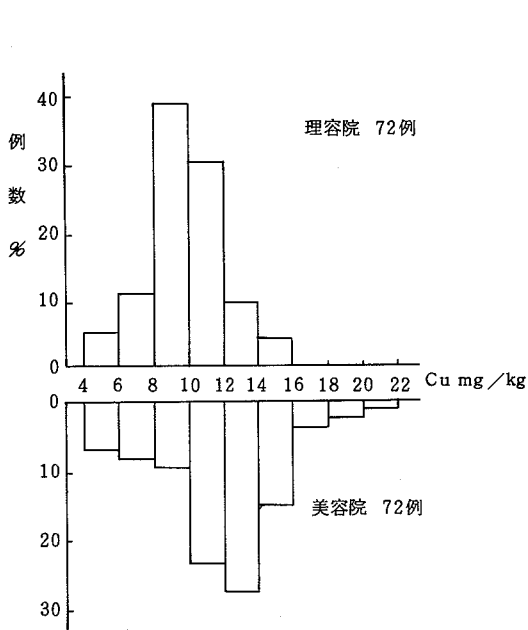


図7 銅のヒストグラム

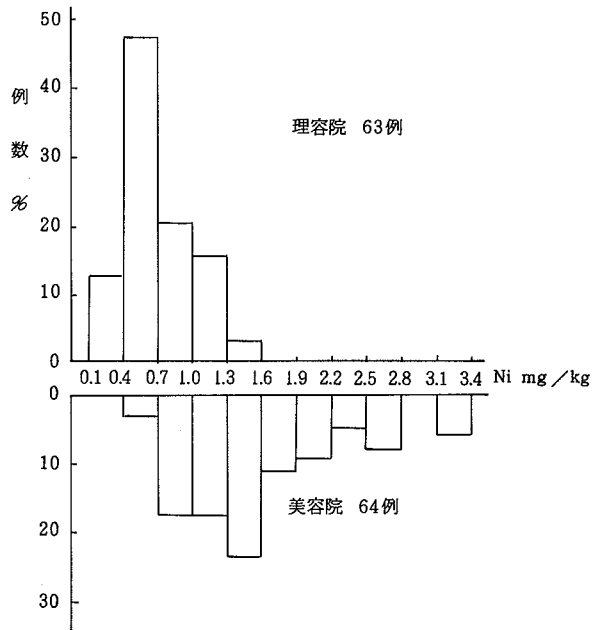


図8 ニッケルのヒストグラム

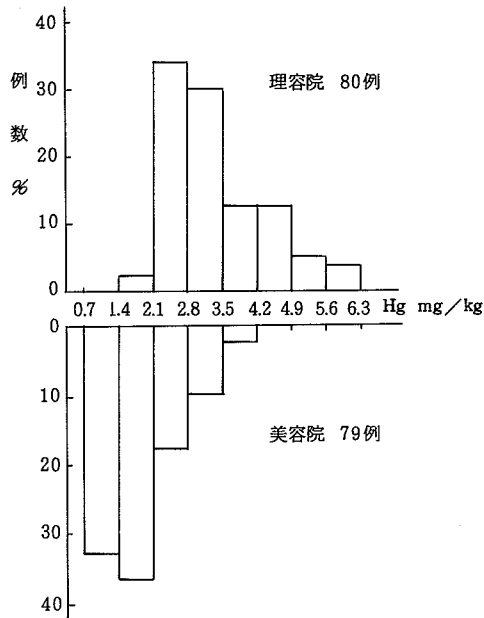


図9 水銀のヒストグラム

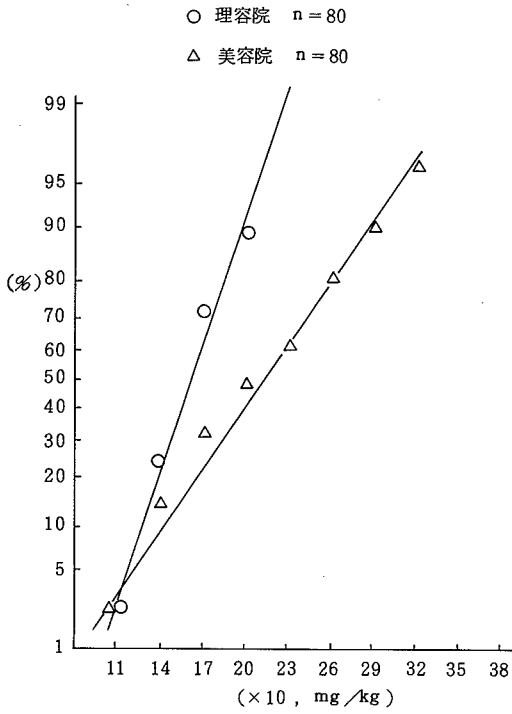


図10 亜鉛濃度累積度数

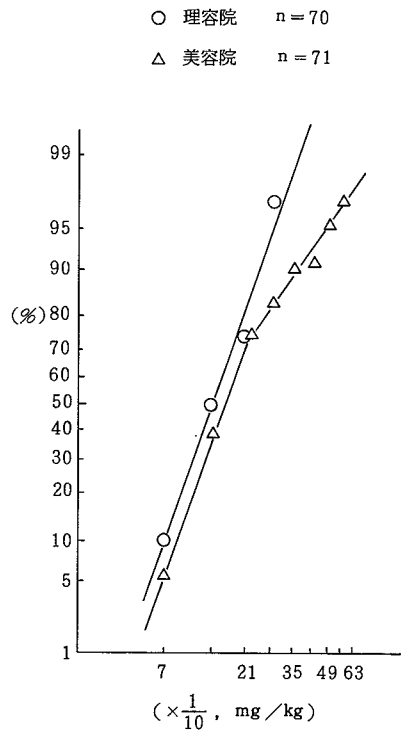


図11 マンガン濃度累積度数

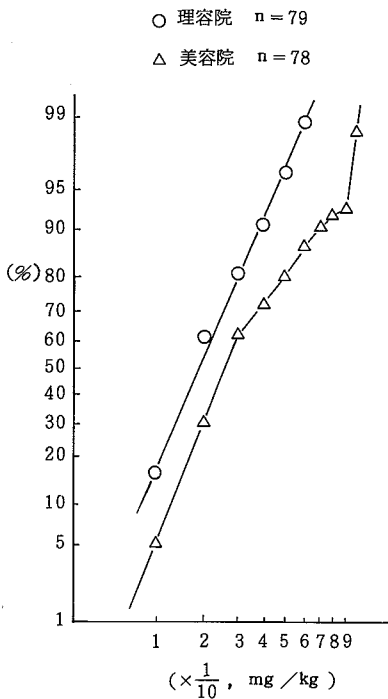


図12 カドミウム濃度累積度数

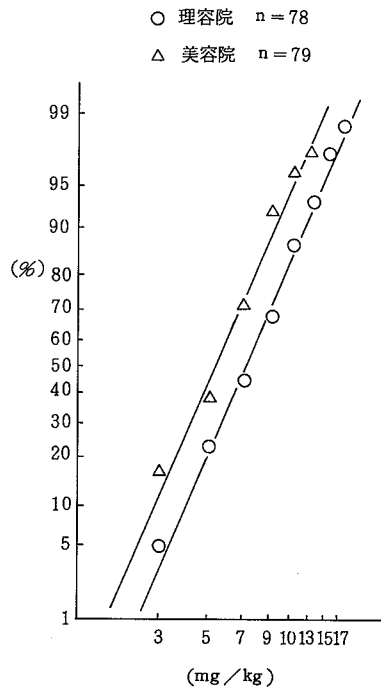


図13 鉛濃度累積度数

理容院 n = 72
美容院 n = 72

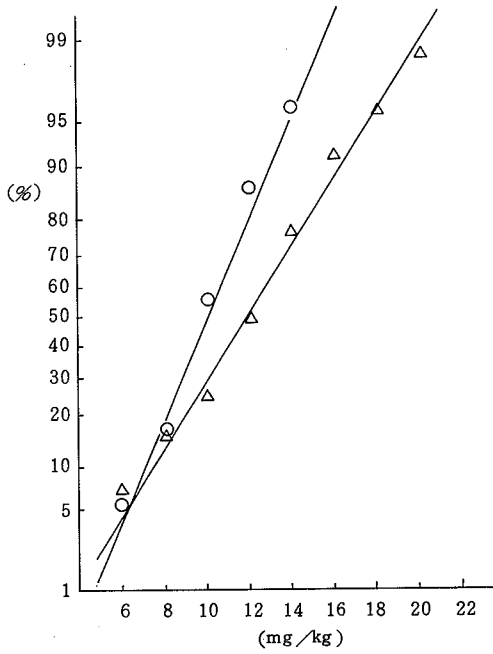


図14 銅濃度累積度数

理容院 n = 63
美容院 n = 64

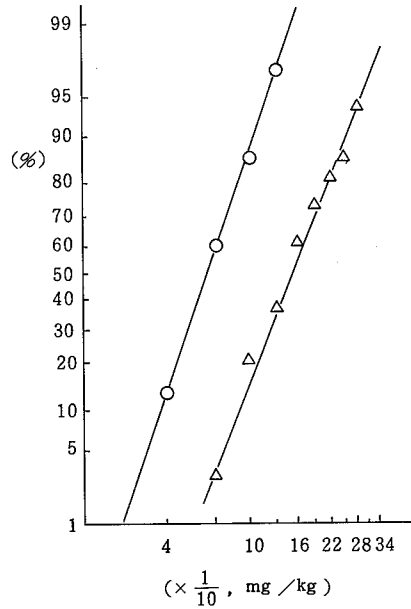


図15 ニッケル濃度累積度数

理容院 n = 80
美容院 n = 79

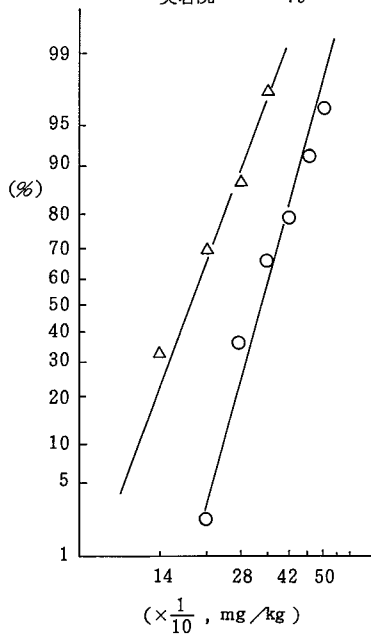


図16 水銀濃度累積度数

表3 各金属間の相関係数(理容院)

| | | | | | | | |
|----|----------|-----------|----------|----------|-----------|---------|--|
| Mn | 0.0822 | | | | | | |
| Cd | -0.0346 | 0.2256 | | | | | |
| Pb | ○ 0.2634 | -0.0501 | ◎ 0.4094 | | | | |
| Cu | ◎ 0.6076 | 0.2010 | ◎ 0.3230 | ◎ 0.3702 | | | |
| Ni | 0.0679 | 0.0300 | ○ 0.3091 | 0.2071 | 0.1951 | | |
| Hg | -0.1583 | ◎ -0.3056 | -0.0202 | 0.1357 | ◎ -0.3077 | -0.0448 | |
| | Zn | Mn | Cd | Pb | Cu | Ni | |

◎ P<0.01で有意性あり
○ P<0.05 "

表4 各金属間の相関係数(美容院)

| | | | | | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|--------|--|
| Mn | ◎ 0.3683 | | | | | | |
| Cd | ◎ 0.3524 | 0.1595 | | | | | |
| Pb | ◎ 0.6405 | ○ 0.2533 | ◎ 0.3081 | | | | |
| Cu | ◎ 0.5631 | ◎ 0.3404 | ◎ 0.3729 | ○ 0.2655 | | | |
| Ni | ◎ 0.5957 | ◎ 0.4980 | ◎ 0.4360 | ○ 0.2735 | ◎ 0.3722 | | |
| Hg | -0.0345 | -0.0096 | 0.0920 | 0.1424 | 0.0528 | 0.0392 | |
| | Zn | Mn | Cd | Pb | Cu | Ni | |

◎ P<0.01で有意性あり
○ P<0.05 "

表5 理容院, 美容院間の相関係数

| 項目 | 亜鉛 | マンガン | カドミウム | 鉛 | 銅 | ニッケル | 水銀 |
|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| 相関係数 | 0.88 | 0.63 | 0.76 | 0.89 | 0.93 | 0.80 | 0.67 |

考 察

昭和51年より昭和60年までに行なった120~160試料について7項目の金属分析の結果の平均値(一部は幾可平均値)と標準偏差と今までに報告された結果を表4に示した。これから、亜鉛、銅、マンガン、ニッケルについては本分析結果と他の報告例とはほぼ同一レベルにあると考えられる。水銀、カドミウム、鉛については他の報告例よりもやや低いものであった。また、各金属濃度の最大値についても特に異常なものはない。

亜鉛や銅濃度はばらつきが小さく、変動係数が低い理由はこれ等の金属が食物等から多量に体内に摂取され、他の外部要因は相対的に低い影響しかもたないことに因ると考えられる。これに対し、変動係数の大きいカドミウム、マンガン、ニッケル等はもともと体内含有される量が少なく、外部要因の変化を比較的受けやすいと考えられる。

さらに、美容院と理容院の比較においては、変動係数、標準偏差ともやや美容院が高くなっている。平均値にお

いては鉛、水銀を除く金属で美容院が高く、鉛、水銀については理容院の結果が高くなっている。これ等のことは理容院、美容院の違いを男女の違いと考えると、飲料水や食物等の要因はほぼ同一であると考え、相違する条件は毛髪のパーマネント処理の有無、喫煙の有無、生活条件の相違、体内における代謝のちがい等に因るものと考えられる。このうちパーマネント処理に抛り毛髪への金属の吸着は亜鉛やカドミウムではやや増加する傾向があり、水銀、鉛、銅はあまり影響を受けないとの報告⁴⁾がある。また、血中の水銀や鉛濃度については喫煙、非喫煙を問わず男が女よりも高いとの報告⁹⁾があり、この違いは喫煙以外の要因に因ると考えられているものと、喫煙が大きな影響を持つとする報告もある。

亜鉛、銅については体内の物質代謝の違いが一因となり、女性の髪の含有量が男性のそれよりも高いとの報告⁵⁾がある。

ニッケル濃度については、パーマ液により処理した毛髪中のニッケル含有量が高くなるとの報告⁷⁾があった。

マンガンについては、男女の相違はよく知られていない状態で、本報告例においても男女の間の有意な差はみられなかった。

以上のことより、本報告における金属毎の結果、男女の相違については地理的要因、大気環境、飲料水質、食料等の資料も加えて今後考えていく必要があると思われる。

表6 各報告者による毛髪中の微量金属含有濃度

単位:(mg/kg)

| 項目 報告者 | Zn | Mn | Cd | Pb | Cu | Ni | Hg | 備考 |
|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------|
| Schroeder ⁵⁾ Nason | 165±5 172±9 | | | 17.8±2.17 19.0±2.95 | | 0.97±0.15 3.96±1.06 | | 1969 原子吸光法 |
| Underwood ⁶⁾ | 125~150 | | | | | | | 1971 |
| Nechay ⁷⁾ Sunderman | | | | | | 0.22±0.08 (0.13~0.51) | | 1973 原子吸光法 |
| Scheinberg ⁸⁾ Sternlieb | | | | | 23.1 (7.4~54.5) | | | 1969 |
| (社)日本ア ²⁾ イソトープ協会 | 176 (102~304) | 0.49 (0.188~1.27) | 1.22 (0.632~2.35) | | 11.4 (7.13~18.2) | | 3.8 (2.39±6.04) | 1979 放射化分析 |
| 兔本ら ⁹⁾ | 174 | 3.6 | 0.8 | | 16 | | 8.3 | 1980 加熱気化 紫外部吸収法 |
| 明石ら ¹⁰⁾ | 186±35※ 164±74 | 8.0±8.7※ 1.3±2.5 | 0.4±0.4※ | | ◎34±12※ 18±25 | | 7.2±3.0※ 5.3±3.3 | 1981 原子吸光法 |
| 今回の 調査結果 | 165±29.6 215±61.4 | 1.46±0.738 1.59±1.27 | 0.190±0.123 0.290±0.313 | 7.14±3.37 5.12±2.95 | 10.2±2.42 12.3±3.50 | 0.639±0.337 1.52±0.697 | 3.28±0.975 1.82±0.690 | 1976~1985 原子吸光法 |

注1. 上下に数値を示したものは、上は男、下は女。

2. ()内の数値は範囲を示す。

3. ※は、鉾山労働者の値で、その下の数値は、男女の区別はない。

まとめ

- 各金属の毛髪中に含有される濃度の範囲はこれまでの報告例と大差なく、特別な影響を考慮しなければならぬものではない。
- 含有濃度の分布は亜鉛、銅が正規型、その他の金属では対数正規型に近似したものであった。但し、マンガンとカドミウムについては高濃度域でばらつきが大きくなる傾向がみられた。
- 亜鉛、カドミウム、鉛、銅、ニッケルの濃度は、美容院が理容院よりも有意に高く、水銀については理容院の濃度が美容院よりも有意に高いものであった。
- 各金属間の相関関係は有意な組み合わせが多かったが、美容院の水銀については他の金属との相関関係がほとんどみられなかった。

参考文献

- 山県登：微量元素：1977
- 放射化分析による環境調査：(社)日本アイソトープ協会：1979
- JIS-K-0102：日本規格協会：1976~86
- 丸茂義輝：毛髪中の微量元素に関する研究(第2報)：衛生化学：1983

- Schroeder, H.A., and A.P.Nason: Trace metals in human hair: J. Invest Derm: 1969
- Underwood, E.J.: Trace Elements in Human and Animal Nutrition: Academic Press: 1971
- Nechay, M.W., and F.W.Sunderman, Jr: Measurements of nickel in hair by atomic absorption spectrometry: Ann. Clin. Lab. Sci: 1973
- Scheinberg, I.H., and I. Sternlieb: Metabolism of trace metals: W.B.Saunders Co., 1969
- 兔本文昭・他：奈良県住民の血液および頭髪中重金属と両者の関連：日本公衆衛生雑誌：1980
- 明石潤子・他：鉾山労働者の毛髪中諸元素濃度：日本公衆衛生雑誌：1981

Summary

Seven trace metals in hair collected at beauty salons and barbershops were investigated and the results were as follows.

- The concentrations of heavy metals containing in hair were almost the same values as had reported until now, therefore, the less

effect of the environmental pollutions, such as air, water or soil pollution, on the metal accumulation in hair were considered.

- 2) The distribution of the metal concentration containing in hair showed the normal patterns for Cu and Zn and the logarithmic ones for the other metals, such as Mn, Cd, Pb, Ni and Hg, although the tendency of greater fluctuation among the samples was observed at higher concentration area for Cd.
- 3) Mean concentration for Zn, Cd, Pb, Cu and Ni in the beauty salons were significantly higher than those in the barbershops.
- 4) The correlation of the concentration among the most metals was also significant except Hg in the beauty salon.