

スズキ中の総水銀及びメチル水銀の含有量とセレン分析のための 灰化法の検討

萩原輝彦*, 雨宮敬*, 水石和子*, 小野恭司*, 萩野周三*

Determination of Total Mercury and Methyl Mercury in the Sea Bass, and an Examination of Digestion Method for Selenium Analysis

Teruhiko HAGIWARA*, Takashi AMEMIYA*, Kazuko MIZUISHI*, Yasushi ONO* and Shuzo OGINO*

Keywords: 総水銀 total mercury, メチル水銀 methyl mercury, セレン selenium: スズキ sea bass, 灰化法 digestion method

緒言

都民の食の安全性を確保することを目的に我々は東京湾内で捕獲した魚介類について PCB¹⁾, 有機スズ化合物²⁾, 総水銀及びメチル水銀³⁾などの含有量調査を行ってきた。今回、妊産婦が魚介類を喫食することにより胎児への健康影響⁴⁻⁶⁾が懸念されている総水銀及びメチル水銀についてスズキ中の含有量調査を行った。べつに、水銀の生体障害に拮抗することが報告⁷⁾されているセレンについても分析調査したので報告する。その際、セレンを分析対象とする灰化法として用いられることが多い硝酸-過塩素酸法の作業環境上の危険性を再認識した。そこで過塩素酸を使用しないセレン分析を目的とした灰化法についても検討したので併せて報告する。

実験方法

1. 試料

平成15年度に東京湾内で捕獲したスズキ27検体の可食部を試料とした。

2. 装置

水素化物発生-原子吸光装置: バリアン (株) VGA-77 型連続ヒ化水素発生装置及びバリアン (株) SpectrAA-800 型原子吸光装置。水銀分析計: 日本インスツルメント (株) SP-3D 型。ECD-ガスクロマトグラフィー装置: ⁶³Ni ECD 装置付島津 (株) 14A 型ガスクロマトグラフィー装置-島津クロマトバック CR7A plus データ処理機。マイクロウェーブ加熱分解装置: CEM (株) Mars 5 型。ホットプレート: アドバンテック (株) TP-420 型。電気炉: 小糸工業 (株) KCA-15 型。

3. 試薬

塩酸 (35~37%), 硝酸 (60~61%), 過塩素酸 (60~62%), 及び硫酸 (96%): 有害金属測定用 (関東化学 (株) 製)。過酸化水素 (30~35%); 原子吸光分析用 (関東化学

(株) 製)。水; 超純水: 純水製造装置 (Elix3) 及び超純水製造装置 (Mili-Q) を連結して製造した (日本ミリポア (株) 製)。その他の試薬は断りのない限り試薬特級を用いた。

4. 試験溶液の調製

1) 総水銀 試料約 5.0 g を 200 mL のナスフラスコに量り、硝酸 7 mL 及び硫酸 3 mL を加え還流冷却器を付けて直火で 30 分間加熱した。続いて過塩素酸 3 mL 及び硝酸 5 mL を加え 1 時間加熱した。さらに、飽和シュウ酸アンモニウム溶液 10 mL を加え 30 分間加熱した。冷後、必要があればろ過 (ろ紙 5B) して水で正確に 50 mL とした。

2) メチル水銀 試料 5.0 g を 100 mL 遠心管に量り、衛生試験法注解の方法⁸⁾に従って試料溶液を作製した。

3) セレンの灰化方法

(1) 硝酸-過塩素酸法 試料 2.5 g をケルダールフラスコに量り、硝酸 25 mL を加え 30 分間加熱した。冷後、過塩素酸 15 mL を加え穏やかに加熱した (内容液が暗色になった場合には硝酸を追加した)。内容液が透明になり、穏やかな白煙が生じるまで加熱した。冷後、塩酸 3 mL を加え、白煙が生じるまで加熱した。冷後、水で正確に 50 mL とした。

(2) 硝酸、塩酸分解・硝酸マグネシウム添加-電気炉法⁹⁾

試料 1.0 g をルツボに量り、硝酸 10 mL 及び塩酸 2 mL を加え、時計皿で覆いホットプレート (約 80°C) 上で一夜放置した。次に、時計皿を除き、40%硝酸マグネシウム溶液 10 mL を加え、ホットプレート (約 130°C) 上でルツボの内容物を乾固した。冷後、ルツボを電気炉 (約 600°C, 8 時間) で内容物を灰化した。冷後、水 10 mL を加えガラス棒で残留物を分散し、塩酸 5 mL を加え残留物を溶解した。次にルツボの内容物をホットプレート上 (約 130°C) で 5 mL 程度まで濃縮した。冷後、水を加えて正確に 25 mL とした。必要なら、この液をろ過 (ろ紙 5B) して試験溶液とした。

* 東京都健康安全研究センター医薬品部微量分析研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

結果及び考察

1. 総水銀及びメチル水銀の含有量

魚介類の水銀暫定規制値¹⁰⁾は総水銀及びメチル水銀, それぞれ, 0.4 及び 0.3 ppm である. 今回, 表1に示したようにスズキ 27 検体から検出した総水銀及びメチル水銀の最高値はそれぞれ, 0.22 及び 0.20 ppm と暫定規制値以下であった. 魚体可食部中の水銀含量はキンメダイなど 200 m 以上の深海に生息する魚種が多く, また, タチウオなど細長く体重の少ない魚種を除き, 体長*¹が 60cm 以上で体重の重い魚種から暫定基準値を超える総水銀及びメチル水銀が検出される可能性がある. 伊藤らは¹¹⁾ 1974 年に東京湾の魚介類調査で体長 60 cm 以上のスズキ(n=14)から, 総水銀及びメチル水銀の平均値でそれぞれ, 0.56 及び 0.47 ppm と暫定規制値を上回る含有量を検出している. 今回調査したスズキはすべて体長が 60 cm 以下であったため, 水銀の含有量が低値であった可能性が考えられた.

2. 灰化法によるセレン分析の比較

セレンの添加回収実験結果をまとめた(表2). 硝酸, 塩酸・硝酸マグネシウム添加-電気炉法(②法)の回収率は96.9%と硝酸-過塩素酸法(①法)と同程度であり, 再現性はCV値3.8%と①法の7.1%に比べ優れていた. さらに, ①法では過塩素酸の激しい発煙蒸気から実験者の安全を確保するためドラフトの使用以外に, 防毒マスク, 防毒メガ等々の安全対策が必要であり, さらに爆発を避けるため常時監視が必要であった. また, 最大処理可能検体数は8検体/一人/一日, 程度しか灰化できなかつた. それに比べ②法では灰化終了までに3日間を要したが, ホットプレートや電気炉を大型のもの, あるいは複数使用することで一回の処理検体数を24検体以上とすることも可能であり, 操作は簡単, 安全で常時監視を必要としない点で①法より優れていた.

4. スズキ中のセレン含有量

硝酸-過塩素酸法及び硝酸, 塩酸・硝酸マグネシウム添加-電気炉法を用いた場合の分析結果をまとめた(表1). 両灰化法による分析結果には良好な相関性(r = 0.898, n = 26)が認められた. また, セレンの平均値もそれぞれ0.43 及び 0.45 ppm とほぼ, 同程度の結果を得た.

5. 東京湾で捕獲したスズキの安全性

メチル水銀及びセレンを混合した飼料をラットに与えた投与実験ではメチル水銀30 ppm 及びセレン12.5 ppm 投与群では体重曲線にコントロール群との差はみられず, また, メチル水銀中毒の発症もみられなかつたと報告⁷⁾されている.

表1. スズキ中のセレン(Se), 総水銀(T-Hg)及びメチル水銀(M-Hg)の含有量(ppm)及びメチル水銀に対するセレンの含量比

スズキ	体長	重量	Se ¹	Se ²	T-Hg	M-Hg	Se ¹ /M-Hg
1	45	1.20	0.25	0.30	0.09	0.08	3.8
2	50	1.70	0.57	0.74	0.14	0.14	5.3
3	39	0.74	0.33	0.35	0.07	0.06	5.8
4	47	0.90	0.61	0.74	0.09	0.07	10.6
5	40	0.86	0.53	0.66	0.10	0.07	9.4
6	43	1.08	0.37	0.37	0.08	0.07	5.3
7	40	0.88	0.38	0.41	0.08	0.08	5.1
8	41	0.80	0.33	0.30	0.09	0.09	3.3
9	42	0.95	0.35	0.36	0.08	0.08	4.5
10	40	0.85	0.37	0.41	0.07	0.06	6.8
11	38	0.82	0.59	0.66	0.11	0.09	7.3
12	39	0.86	0.32	0.38	0.08	0.07	5.4
13	40	0.98	0.49	0.66	0.07	0.06	11.0
14	38	0.93	0.45	0.55	0.07	0.06	9.2
15	40	0.92	0.37	0.31	0.08	0.06	5.2
16	40	0.90	0.44	0.43	0.08	0.07	6.1
17	40	0.98	0.40	0.36	0.13	0.13	2.8
18	47	1.40	0.41	0.38	0.08	0.08	4.8
19	42	1.12	0.42	0.39	0.08	0.08	4.9
20	41	1.06	0.45	0.44	0.12	0.12	3.7
21	49	1.44	0.61	0.63	0.07	0.06	10.5
22	52	1.86	0.50	0.49	0.10	0.08	6.1
23	38	0.90	0.43	0.38	0.06	0.05	7.6
24	45	1.17	0.42	0.36	0.07	0.06	6.0
25	39	0.85	0.48	0.42	0.06	0.05	8.4
26	45	1.26	0.29	0.27	0.07	0.07	3.9
27	48	1.47	0.58	-	0.22	0.20	2.9
最低値			0.25	0.27	0.06	0.05	2.8
最高値			0.61	0.74	0.22	0.20	11.0
平均			0.43	0.45	0.09	0.08	6.3

重量(kg) 1: 硝酸-過塩素酸法 2: 硝酸, 塩酸分解・硝酸マグネシウム添加-電気炉法

表2. Seの灰化方法による添加回収率

灰化法	試料 (g)	添加量 (μg)	回収率 (%)	CV (%)
①	2.5	1.0	97.0	7.1 (n=6)
②	1.0	1.0	96.9	3.8 (n=8)

①硝酸-過塩素酸法

②硝酸, 塩酸・硝酸マグネシウム添加-電気炉法

*1 体長=全長-尾ひれの長さ

スズキ中のメチル水銀に対するセレンの濃度比は最低値、平均値及び最高値でそれぞれ、2.8、6.3及び11.0倍であった。以上から調査したスズキ中のメチル水銀の最高値(0.20 ppm)は水銀暫定規制値より低い。また、セレンもメチル水銀の2.8倍以上含有していることから、東京湾で捕獲したスズキ中のメチル水銀による健康被害が起こる可能性は極めて低いものと考えられる。

文 献

- 1) 雨宮 敬, 小野塚春吉, 水石和子, 藤井 孝, 大西和夫, 小久保彌太郎: 東京衛研年報, **49**, 114-119, 1998.
- 2) 小野恭司, 雨宮 敬, 水石和子, 伊藤弘一: 東京衛研年報, **53**, 249-252, 2002.
- 3) 山野辺秀夫, 竹内正博, 水石和子, 中村 弘: 東京衛研年報, **43**, 79-81, 1992.
- 4) Daniels JL, Longnecker MP, Rowland AS, Golding J: *Obstet Gynecol Surv.*, **60**, 80-81, 2005.
- 5) Murata K, Sakamoto M, Nakai K, Weihe P, Dakeishi M, Iwata T, Liu XJ, Ohno T, Kurosawa T, Kamiya K, Satoh H: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **77**, 571-579, 2004.
- 6) 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会乳肉水産食品・毒性合同部会(平成15年6月3日)の検討結果概要
- 7) 上田喜一, 河合正計, 山中すみえ, 東条憲一: 水銀とセレン, 105-114, 鈴木継美, 大井 玄, 井村伸正編, 篠原出版, 東京.
- 8) 衛生試験法・注解2005, 日本薬学会編, 429-432, 金原出版, 東京.
- 9) Brumbaugh W.G., Walther M.J., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 484-486, 1989.
- 10) 環乳第99号(昭和48年7月3日): 魚介類の水銀暫定規制値について
- 11) 伊藤弘一, 竹内正博, 江波戸拳, 雨宮 敬, 原田裕文, 戸谷哲也: 東京衛研年報, **25**, 141-152, 1974.