

マイクロウェーブ加熱分解法による魚介類加工品中の総水銀分析

萩原輝彦*, 雨宮敬*, 小野恭司*, 水石和子*,
萩野周三*, 斎藤和夫*

Determination of Total Mercury in Processed Fishes by Microwave Digestion

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

Keywords : 総水銀 total mercury, マイクロウェーブ加熱分解法 microwave digestion, 硫硝酸還流分解法 digestion under reflux with nitric and sulphuric acid, 魚介類加工品 processed fishes

はじめに

魚介類中の総水銀を分析するための前処理灰化法として硫硝酸還流法が推奨¹⁾され、特別な機器を使用しないことから広く使用されている。しかし、油分を完全に分解できないため、灰化後、析出した油をヘキサン抽出、あるいは、ろ過して取り除く必要がある。その際発生する酸蒸気の強い刺激臭のため作業環境の悪化は著しく、灰化方法を安全な方法に変更する必要がある。

一方、マイクロウェーブ加熱分解法が多数報告²⁻⁶⁾されている。本法は試料を閉鎖系で分解するため、沸点が低く揮発性の水銀が揮散することなく回収される。

今回、魚介類加工品44検体中の総水銀を硫硝酸還流分解法及びマイクロウェーブ加熱分解法の両法を用いて、それぞれ灰化した後、還元気化原子吸光装置で測定し、得られた総水銀量の比較を行い若干の知見が得られたので報告する。

実験方法

1. 試料

平成17年度及び18年度に東京都内で購入した魚介類加工品の可食部を試料とした。

2. 装置

還元気化原子吸光装置：日本インスツルメント SP-30型。
マイクロウェーブ加熱分解装置：CEM Mars 5型。

3. 試薬

硫酸 (96%)、硝酸 (60~61%) 及び過塩素酸 (60~62%) : 有害金属測定用 (関東化学製)。過酸化水素 (30~35%) : 原子吸光分析用。その他、ことわりのない限り、試薬特級を用いた。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超純水を用いた (日本ミリポア製)。

4. 試料溶液の調製

1) 硫硝酸還流分解法

試料約5 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分加熱した。冷後、ろ過 (ろ紙5B) して水で正確に50 mLとした液を試料溶液とした。

2) マイクロウェーブ加熱分解法

試料約1 gを専用分解容器に量り、硝酸8 mL及び過酸化水素2 mLを加え、専用蓋で気密に試料分解容器の蓋をした。この専用分解容器を耐圧用型枠器に入れてマイクロウェーブ装置内に固定した。最高圧力 270 psi, 分解容器内温度185 °C及び分解時間20分に分解条件を設定して試料を灰化した。冷後、注意して分解容器内のガス抜きを行った後、内容液を水で洗い込みながら正確に50 mLとした液を試料溶液とした。

5. 還元気化原子吸光法による水銀分析

試料溶液0.5~2.0 mLを水銀ガス発生ビンに正確に量り、硫酸 (3→100) 溶液 20 mL及び5%塩化第一スズ溶液2 mLを加え装置を稼働させ測定した。測定結果から試料中の水銀濃度を計算した。なお、試料溶液の代わりに試薬ブランク溶液を用い、試料溶液と同様に測定してブランク値とし、試料中水銀濃度から差し引いた。

6. 添加回収試験

1) 硫硝酸還流分解法

鮭 (No.15) 約5 gずつを正確に9個量った。この内、3検体について硫硝酸還流分解法で灰化後、還元気化原子吸光法の測定結果から平均値を算出して試料中の総水銀量とした。また、残りの6検体にそれぞれ水銀250 ngを添加して添

* 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

表 1. 魚介類加工品中の総水銀含有量 (ppm)
表 1. 魚介類加工品中の総水銀含有量 (ppm)

No	試料	還流法 ¹⁾	マイクロ ²⁾	No	試料	還流法	マイクロ
1	マグロ 油漬 (フレーク)	0.09	0.12	23	ズワイガニ ほぐし身	0.08	0.09
2	マグロ 水煮 (フレーク)	0.13	0.24	24	ズワイガニ 混合品	0.13	0.16
3	マグロ 油漬 (フレーク)	0.07	0.09	25	カツオ 塩辛	0.01	0.04
4	マグロ 油漬 (リゾット)	0.28	0.32	26	カツオ 塩辛	0.02	0.03
5	マグロ 水煮 (フレーク)	0.05	0.05	27	カツオ なまりぶし	0.10	0.10
6	マグロ 油漬 (フレーク)	0.09	0.13	28	カツオ なまりぶし	0.14	0.15
7	マグロ 油漬 (フレーク)	0.05	0.05	29	クジラ 大和煮	0.03	0.04
8	マグロ 油漬 (フレーク)	0.08	0.08	30	クジラ 大和煮	0.07	0.07
9	紅鮭 水煮	0.04	0.05	31	カレイ 縁側煮付	0.04	0.08
10	鮭 焼ほぐし	0.03	0.04	32	カレイ 縁側煮付	0.04	0.04
11	鮭 フレーク	0.03	0.05	33	イワシ 煮付	0.01	0.03
12	鮭 照焼	0.03	0.03	34	イワシ 煮付	0.03	0.05
13	鮭 焼ほぐし	0.05	0.08	35	イワシ 油漬	0.03	0.05
14	鮭 スモークサーモン	0.03	0.03	36	ママカリ 酢漬	0.04	0.04
15	鮭 フレーク	0.03	0.04	37	タコ 酢	0.03	0.04
16	シーデッシュ 生食用	0.01	0.02	38	タコ わさび漬け	0.01	0.01
17	イカ 塩辛	0.03	0.03	39	赤貝 味付	0.02	0.04
18	イカ 塩辛	0.05	0.06	40	カマス 焼	0.06	0.12
19	イカ 塩辛	0.04	0.04	41	キンメダイ 開き	0.19	0.22
20	イカ 味付	0.02	0.03	42	アカウオ 粕漬	0.09	0.12
21	サバ 水煮	0.06	0.07	43	メロ 西京漬	0.15	0.18
22	サバ 開き	0.06	0.07	44	ニシン みがきにしん	0.04	0.04

1) 硫酸還流分解法, 2) マイクロウェーブ加熱分解法

加試験用の試料として同様に総水銀量を測定した. この添加回収試験用試料の総水銀量から試料重量相当分の水銀量を差し引いて水銀回収量とした.

2) マイクロウェーブ加熱分解法

鮭 (No. 15) 約1g ずつを正確に9個量り, 1) 硫酸還流分解法と同様に添加回収試験を行った. ただし, 水銀の添加量は50 ngとした.

結果及び考察

1. 異なる灰化法による分析結果について

硫酸還流分解法及びマイクロウェーブ加熱分解法による魚介類加工品中の総水銀の分析結果を表 1 に示した. マイクロウェーブ加熱分解法による測定値は硫酸還流分解法による測定値に比べ, 同等かやや高い傾向が認められた. これは, 硫酸還流分解法が直火による加熱のため, 加熱加減を調整することが難しく, 若干の水銀が揮散したためと考えられた. 添加回収実験の結果 (表 2) においてもマイクロウェーブ加熱分解法の回収率の方が硫酸還流分解法より7%程度良好であった.

表 2. 添加回収試験の結果

試行	還流法 ¹⁾		マイクロウェーブ ²⁾	
	回収量 (ng)	回収率 (%)	回収量 (ng)	回収率 (%)
1	254.2	101.7	53.1	106.2
2	242.9	97.2	51.5	103.0
3	221.8	88.7	44.2	88.4
4	209.5	83.6	49.7	99.4
5	205.4	82.2	50.9	101.8
6	257.5	103.0	49.8	99.6
平均値	231.9	92.8	49.9	99.8
CV (%)	9.9		6.1	

1) 試料約 5.0 g に水銀 250 ng を添加した.

2) 試料約 1.0 g に水銀 50 ng を添加した.

再現性はマイクロウェーブ加熱分解法及び硫酸還流分解法も良好であった. したがって, 魚介類加工品の前処理にはマイクロウェーブ加熱分解法を用いることにした.

マイクロウェーブ加熱分解法の今回使用した装置では,

約2時間程度で魚介類試料13検体の試料溶液の調製が可能であった。また、本法は灰化して得た試料溶液の抽出及びろ過を必要としない安全な分解灰化法であった。

2. 魚介類加工品中の総水銀含有量

マグロ、内水面水域の河川産の魚介類（湖沼産を除く）及び深海性魚介類を除く魚介類には水銀の暫定規制値（総水銀0.4 ppm, メチル水銀0.3 ppm）が設定されている⁷⁾。一方、魚介類加工品については水銀の規制値は設けられていない。今回、加工品44検体の内、マイクロウェーブ加熱分解法による分析で総水銀の含有量が最も多かったのはマグロ油漬（No. 4）0.32 ppmであった（表1）。その他、マグロ油漬（No. 1, No. 2, No. 6）、ズワイガニ混合品（No. 24）、カツオなまりぶし（No. 27, No. 28）、カマス焼（No. 40）、キンメダイ開き（No. 41）、アカウオ粕漬（No. 42）及びメロ西京漬（No. 43）の総水銀が0.1 ppmを超えていた。

まとめ

魚介類加工品中の総水銀含有量を分析するに当たり、前処理法として用いられるマイクロウェーブ加熱分解法と硫酸還元分解法の比較を行った。その結果、総水銀の測定値はマイクロウェーブ加熱分解法の方が硫酸還元分解法

より全試料においてほぼ同等か、やや高い傾向を示した。また、添加回収率もマイクロウェーブ加熱分解法の方が高く、再現性も良好であった。マイクロウェーブ加熱分解法を用いた魚介類加工品の分析結果において、マグロ油漬及びマグロ水煮がそれぞれ、0.32 ppm及び0.24 ppmと鮮魚の暫定規制値の0.4 ppmに近い値を示した。

文 献

- 1) 衛生試験法・注解2005:日本薬学会編, 389, 金原出版, 東京.
- 2) L.Aduna de Paz, A.Alegria, R.Barbera, R.Farre, et al. : *Food Chemistry*, **58**, 169-172, 1997.
- 3) S.Zhou, N.Belzile and Y.Chen : *Intern.J. Environ. Anal. Chem.*, **72**, 205-216, 1998.
- 4) K.Julshamn and J.Brenna : *J.AOAC Int.*, **85**, 626-631, 2002
- 5) L.Noel, V.Dufailly, N.Lemahieu, C.Vastel, et al.: *J. AOAC Int.*, **88**, 1811-1821, 2005.
- 6) S.C.Hight and J.Cheng : *Food Chemistry*, **91**, 557-570, 2005.
- 7) 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