短 報

Magos による無機・有機水銀分別定量法における若干の技術的問題点

Some Technical Problems in the Selective Measurement for Inorganic and Organic Mercury by Magos

無機水銀と有機水銀の分別定量法として、著者らは Magos (1971) による方法¹⁾ をとりあげ、それが簡便、敏速に利用できることから日常的に用いている。本報告では、これまで用いられている各種の方法²⁻⁶⁾ との比較には直接ふれないが、Magos の方法自体を適用するにあたっての 2, 3 の問題を検討する。

Table 1 は方法を示したもので、第 1 のステップでは SnCl_2 を、第 2 のステップでは $\text{SnCl}_2\text{-CdCl}_2$ を加え、第 1 のステップでは無機水銀を水銀蒸気に、第 2 のステップでは有機水銀を分解し水銀蒸気にして原子吸光光度計（ここでは東芝ベックマン水銀分析計 253 型を用いた）によって測定する。

Figure 1 はメチル水銀を経口投与したハツカネズミの肝ホモジネートの測定時に得られた波形である。A, B, C のいずれにおいても左半分はステップ 1 (すなわち無機水銀)、右半分はステップ 2 (有機水銀) による波形である。ここで、B と C は A と同じ検体を用い、ホモジネートを 1 N HCl で抽出したときの液相と残渣について測定したものであり、すでに報告されている⁷⁾ ように、有機水銀は塩酸相にその大部分が移行している。しかしここで注目すべきことは、ステップ 1 の波形の違いで、B においては低いピークで長い tailing があるのに対し、C では tailing がみられない。この tailing は Magos がすでに述べているように、ステップ 1 のプロセスで有機水銀の分解が少量、しかもゆっくり起こることに由来するものと判断される。なお、塩酸抽出から測定まで約 1 時間経過しているが、メチル水銀の C-Hg 結合は pH 3~4 の溶液中で 3 時間放置しても分解しない⁸⁾ ことが知られており、それゆえここでは塩酸抽出操作による有機水銀の分解は考慮する必要がないと考えている。

Figure 2 は、コントロールとして飼育しているハツカネズミの肝ホモジネート（反応槽内の肝組織重量が約 8 mg になるように作成）にメチル水銀を水銀として、50, 100, 200 ng 加え測定した波形である (B, C₁, D)。図の A にみるごとく、非添加の場合、無機水銀、有機水

Table 1. Flow-chart of the procedure of selective measurement for inorganic and organic mercury by Magos.

REACTION VESSEL	SAMPLE 1 ML OF 1 % CYSTEINE HCl SOLN. 2 OR 3 DROPS OF N-OCTYLALCOHOL DISTILLED WATER ↓
STEP 1 (INORGANIC Hg)	ADD 3 ML OF 16N H_2SO_4 AND ABOUT 100 MG OF SnCl_2 START AN AIR FLOW THROUGH THE REACTION VESSEL ADD 6 ML OF 45% NaOH SOLN. ↓ RECORD THE RELEASE CURVE ↓
STEP 2 (ORGANIC Hg)	DISCONNECT THE AIR FLOW ADD 3 ML OF 16N H_2SO_4 AND 1 ML OF $\text{SnCl}_2\text{-CdCl}_2$ ↓ RESTORE THE AIR FLOW ADD 6 ML OF 45% NaOH SOLN. ↓ RECORD THE RELEASE CURVE

Magos L. : Analyst, 96, 847, 1971.

Fig. 1. Release curves obtained from the actual measurement on the liver homogenate of mouse fed with methylmercury.

Fig. 2. Release curves given by varying amounts of methylmercury which is added to the liver homogenate of control mouse.

銀ともに、ほとんど検出されない。それにもかかわらず、メチル水銀を添加すると、無機水銀が検出され、しかもその波高は、加えたメチル水銀の増加とともに増加している。C₂の波形はメチル水銀 100 ng を加え、ステップ1の反応を省略して、ステップ2の反応を行なったものであるが、C₁のステップ2と比較すると、C₂のほうが波高は高くなっている。

以上のことより、ステップ1において、有機水銀が分解し、それが tailing を伴う波形を示すことは明らかである。次に分解割合について検討してみた。ハツカナズミの肝ホモジェネートにメチル水銀 100, 200, 300 ng 加え測定する実験を5回くり返し、その分解割合を波形の波高および面積で別々に求めた。分解割合は波高による場合5~9% (ステップ1の波高とステップ2の波高の和を100とする)、面積による場合12~22%となる。面積による場合はステップ1の反応時間は2分間と定めた。この実験結果につき、加えたメチル水銀の量と実験との二つの要因をとりあげ分散分析を実施したところ、メチル水銀量の差異による有意の変動はみられなかったが、実験による有意の変動が認められた(波高の場合: $F=6.64$, $p<0.05$, 面積の場合: $F=12.34$, $p<0.01$)。このような結果は、測定ごとに気流の速度、室温などに微妙な違いがあるものと想像され、そのために tailing の起こり方が異なるためと考えられる。

測定試料中の無機水銀に対し、有機水銀が多い場合に、上述のごとき有機水銀の分解による無機水銀量のみかけ上の増加が生ずることになる。他方試料中に無機水銀が多く有機水銀が少ない場合についても若干の検討を行なったが、この場合はステップ1の時間を十分にとり、基線まで波形がもどることを確認することによって、ステップ2へのくりこみは生じなかった。

以上の結果から、現実の測定において、測定ごとに、無機水銀と有機水銀をそれぞれ単独に加えて内部標準とし、ステップ1の反応時間を一定(2分)とし(コントロールのハツカナズミの肝ホモジェネートに無機水銀を加え、測定してみると、ピークが約2分で基線までもどる)、Table 1 のように反応させる。これによって、無機水銀と有機水銀のそれぞれの検量線が作成できる。次に有機水銀を内部標準とした測定結果により、有機水銀

の分解割合を求める。この分解割合と先に作成した検量線から得られた試料中の有機水銀量とから、分解によって生じた無機水銀量を求める。この値を検量線によって得られた無機水銀量から差し引けば、試料中の無機水銀量が求められる。

本研究は昭和48年度文部省科学研究費(特定研究・人間生存)の援助によって実施した。

文 献

- 1) Magos, L.: Selective atomic-absorption determination of inorganic mercury and methylmercury in undigested biological samples, *Analyst*, 96: 847—853, 1971.
- 2) Gage, J. C.: The trace determination of phenyl- and methylmercury salts in biological material, *Analyst*, 86: 457—459, 1961.
- 3) Westöö, G.: Determination of methylmercury salts in various kinds of biological material, *Acta Chem. Scand.*, 22: 2277—2280, 1968.
- 4) Magos, L. and Cernik, A. A.: A rapid method for estimating mercury in undigested biological samples, *Brit. J. Ind. Med.*, 26: 144—149, 1969.
- 5) Norseth, T. and Clarkson, T. W.: Studies on the biotransformation of ²⁰³Hg-labeled methylmercury chloride in rats, *Arch. Envir. Hlth.*, 21: 717—727, 1970.
- 6) Clarkson, T. W. and Greenwood, M. R.: Selective determination of inorganic mercury in the presence of organomercurial compounds in biological material, *Analyt. Biochem.*, 37: 236—243, 1970.
- 7) Suzuki, T., *et al.*: Metabolic fate of ethylmercury salts in man and animal. In: Miller, M. W. and Clarkson, T. W. (Eds.): *Mercury, Mercurials and Mercaptans*, Springfield, C. C. Thomas, 209—232, 1973.
- 8) Weiner, I. M., *et al.*: Studies on mercurial diuresis: Renal excretion, acid stability and structure-activity relationships of organic mercurials, *J. Pharm. Exptl. Therap.*, 138: 96—112, 1962.

穴戸幸子, 鈴木 経美

東北大学医学部公衆衛生学教室

Sachiko SHISHIDO and Tsuguyoshi SUZUKI

Department of Public Health, Tohoku University
School of Medicine
昭和49年4月25日受付