加熱気化-金アマルガム法による食品中の微量水銀の定量

(昭和 58 年 6 月 9 日受理)

宮 永 昭 一^{*1} 林 哲 生^{*1}
角 昭 美^{*1} 浅 野 彦 二^{*1}

Determination of Total Mercury in Foods by the Gold Amalgamation Method

Shyoichi MIYANAGA, Tetsuo HAYASHI, Shyobi KADO and Hikoji ASANO

(Hokuriku Public Health Laboratory: 1103, Koyo 4-chome, Fukui, Japan)

The gold amalgamation method to determine the total mercury content in various foods was examined in comparison with the wet digestion-reduction method. The results can be summarized as follows.

(1) In the case of the gold amalgamation method, the effect of moisture can be eliminated by covering the sample with cobalt oxide, and that of acids such as hydrochloric acid can be eliminated by the use of alkaline reagents according to method C (mixtures of calcium hydroxide and sodium carbonate, with cobalt oxide and activated alumina).

(2) The relationship between the values obtained by the wet digestion-reduction method (X) and the gold amalgamation method (Y) could be expressed as follows: $Y = 1.010X - 1.344$, $r = 0.998$.

(3) The determination of trace amounts of mercury in various kinds of food samples, which is difficult by the wet digestion-reduction method, can be achieved satisfactorily by the gold amalgamation method.

(Received June 9, 1983)

Key words: 金アマルガム法 gold amalgamation method; 還元気化法 wet digestion-reduction method; 総水銀 total mercury

緒 言

食品中の水銀定量法としては、厚生省通達（昭和48年7月23日、環乳第99号）による魚介類の総水銀の検査法が公定法として定められている¹⁾が、この方法は分解に長時間を要し、しかも分解操作が繁雑であり、かつ定量限度は食品で 10 ng/g と微量水銀を定量することは困難である。

微量水銀の測定には金アマルガム-冷原子吸光法が用いられ、良好な結果が報告されている。この方法は、迅速・簡便で短時間に多数の試料を分析できるなどの特長

を有し、かつ定量限度が 0.1 ng/g と微量水銀の定量が可能である²⁾。

しかし、還元気化法と比較すると精度及び正確さの点でいくつかの問題が提起されている³⁾。その原因として、検量線作成時及び試料⁵⁾・*2へそれぞれ加える添加剤の加え方、試料中の水分量及び加熱分解方法等²⁾・6)⁸⁾が影響を及ぼしているのではないかと指摘されている。

著者らは、金アマルガム法による食品中の微量水銀の測定に及ぼす諸条件を検討するとともに、還元気化法と

*1 (財)北陸公衆衛生研究所：福井市光陽 4-1, 103

*2 水銀測定専用装置リガク・マーキュリー /SP テクニカル・レポート (1979)。

の比較を行ったところ、若干の知見が得られたので報告する。

実験方法

1. 試料

玄米、大豆、緑茶、乾燥ひじき、乾燥わかめ、牛肉、身欠にしん、にぼし、イカ、ブリ、チカダイ及びハマチを用い、玄米は直接農家から入手し、その他の試料は福井県内で購入した。

2. 試薬

水銀標準液は和光純薬工業(株)製、原子吸光分析用を、L-システイン、塩酸ヒドロキシルアミン、尿素、塩化第一スズ、水酸化カルシウム、無水炭酸ナトリウム及び活性アルミナは和光純薬工業(株)製、特級を、硫酸及び硝酸は和光純薬工業(株)製、精密分析用を、過マンガン酸カリウムは和光純薬工業(株)製、有害金属測定用を、酸化コバルトは半井化学工業(株)製を使用した。

水銀標準液は使用の都度、適宜これを水銀希釈液で希釈して用いた。水銀希釈液はL-システイン 10 mg を水に溶かし、硝酸 2 ml を加え水で 1 L とし使用の都度、調整した。金アマルガム用添加剤は水酸化カルシウム、無水炭酸ナトリウム、活性アルミナ及び酸化コバルトをそれぞれ約 800° の電気炉で約 4 時間加熱処理したものを用いた。使用に際しては、空試験値を測定し補正した。

3. 装置

還元気化法には、日立製原子吸光光度計 518 型を用いた。金アマルガム法には、理学マーカーリー/SP 型を用いた。

4. 実験操作

4.1 試料の前処理

魚肉試料は、試料の適当量をホモジナイザーで磨碎し、小ガラスビンに入れ分析直前まで冷凍保存した。海藻類及び植物試料は、50° で乾燥後粉碎し、小ガラスビンに入れ保存した。

4.2 還元気化法

500 ml の丸底フラスコに試料 1~5 g を秤取し、硫酸 20 ml と硝酸 20~40 ml を加え 2 時間加熱、放冷後更に 6% 過マンガン酸カリウム溶液 20~40 ml を加え 1 時間加熱・分解し、水で希釈し 100 ml 定容とした。分解液の一定量を取り水で 200 ml とし、硫酸 (1+1) 5 ml 及び 10% 塩化第一スズ溶液 5 ml を加え水銀を還元気化し、水銀分析計で測定した。検量線は、水銀標準液 (0~0.5 µg) について、試料と同様に還元気化し作成した。

4.3 金アマルガム法

試料 50~200 mg をあらかじめ 800°, 1 時間加熱処理した磁製試料容器に秤取し、Fig. 1 に示す方法に従い添加剤を加え、磁製試料容器を加熱炉に入れ水銀濃度を測定した。加熱温度及び時間は、水銀標準溶液では 370°, 1 分間、700°, 4 分間、試料では 370°, 4 分間、500°, 4 分間、又は 700°, 6 分間、900°, 6 分間とした。空気流量は水銀標準溶液及び試料の加熱に際しては 0.5 L/min、水銀第二捕集室より吸収セルへの導入に際しては 0.3 L/min とした。

実験結果及び考察

1. 金アマルガム法の定量条件の検討

1.1 各種添加剤の加え方

添加剤の加え方は Fig. 1 に示す通りである。添加剤としては活性アルミナ、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム及び炭酸ナトリウムなどが用いられており、活性アルミナは試料を徐々にかつ均一に加熱する目的で、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム及び炭酸ナトリウムは酸性ガスを吸収する目的で用いられている。一般に金アマルガム法では、Fig. 1 に示す添加法 A 又は B が用いられている^{*2}。また、試料を完全に灰化させるため酸化触媒として酸化コバルト^{9),10)}の添加も検討されている。本実験では、添加法 A, B, C 及び D の 4 種類の方法について比較検討した。

1.2 水銀標準溶液に対する添加剤の影響

水銀標準溶液に対する添加剤の影響を Table 1 に示す。平野⁴⁾は、検量線作成時に添加剤として水酸化カルシウムを用いると、水銀の回収率が低下することを報告している。一方、添加剤を全く加えないことあるいは添加剤の種類及びその加え方を工夫することにより回収率の低下をきたさないという報告もある^{5),6)}。そこで 10 ng/ml の水銀標準溶液を作り、この溶液 1 ml を磁製試料容器にとり、添加剤を加えないで測定した場合と、添加法 A 又は添加法 B の二種類の方法について加熱温度を変化させ水銀の回収率を調べたところ、添加剤を加えない場合、回収率は加熱温度にかかわらず 100% であるのに対し、添加法 A の回収率は加熱温度 370~700° では 99.6% であったが、添加法 B の回収率は加熱温度 370~700° では 74.9%、加熱温度 500~900° では 91.0% であった。

以上のことから、水銀標準液を炭酸ナトリウム及び水酸化カルシウムの混合物と接触させて加熱すると、溶液中の水銀の一部が炭酸ナトリウム及び水酸化カルシウムの混合物に捕捉され、一旦捕捉された水銀は装置内の気化条件では気化しにくくなることが推察された。従って、水分含量の高い試料を添加法 B で測定すると、水銀測定値が低くなる可能性が示唆された。

1.3 各種添加法に対する酸の影響

田中ら¹¹⁾は、酸、特に塩酸の存在は金アマルガムの生成を妨害して負の誤差を与えるが、これらを中和して塩として固定すれば妨害しないと報告している。そこで各種添加法に対する塩酸の添加の影響を調べた結果を Table 2 に示す。添加剤を加えない場合、添加法 A, C 及び D の水銀の回収率はそれぞれ 24%, 93%, 100% 及

Table 1. Effect of Additives on the Determination of Standard Mercury

Method to use additives		A		B		B	
Temp. (°C)	1st step	370, 1 min	370, 4 min	370, 4 min	500, 1 min	500, 4 min	
	2nd step	700, 4 min	700, 6 min	700, 6 min	900, 4 min	900, 6 min	
Hg added* (ng)		10	10	10	10	10	
Hg found (ng)		10.0	9.96	7.49	10.0	9.10	
Recovery (%)		100	99.6	74.9	100	91.0	
n		5	5	5	5	5	
S.D.		0.26	0.32	0.65	0.19	0.36	
C.V. (%)		2.6	3.2	8.7	1.9	4.0	

* Standard mercury solution: 10 ng/ml

Table 2. Effect of Addition of Hydrochloric Acid on the Determination of Standard Mercury

0.5 N HCl added (ml)	0	0.1	0.1	0.1	0.1
Method to use additives			A	C	D
Hg added (ng)	10	10	10	10	10
Hg found (ng)	10.0	2.4	9.3	10.0	6.1
Recovery (%)	100	24	93	100	61

Heating temperature: 1st step 370°C-4 min, 2nd step 700°C-6 min

Fig. 1. Methods of additives packing amounts of sample and additives
 (A) sample, 50~200 mg; Al_2O_3 , 2 g; alkali reagents, 1 g
 (B) sample, 50~200 mg; Al_2O_3 , 1 g; alkali reagents, 2 g
 (C) sample, 50~200 mg; Al_2O_3 , 1 g; alkali reagents, 2 g; cobalt oxide, 1 g
 (D) sample, 50~200 mg; Al_2O_3 , 2 g

び 61% を示した。

以上のことから、試料を炭酸ナトリウム及び水酸化カルシウムの混合物にはさみこみ測定すると、加熱時に発生する酸性ガスを完全に吸収することがわかった。本装置では、塩酸のような酸性ガスは酸化促進炉内の酸化銅を侵すため、水銀測定値に負の影響を与えるものと考えられた。

1.4 加熱条件の影響

4 種類の食品を用い添加法 B 及び C に対する加熱温度の影響を調べた結果を Table 3 に示す。添加法 B, 加熱温度 370~700° は、添加法 C, 加熱温度 370~700° に対し、水銀測定値は全体に低い値を示した。添加法 B, 加熱温度 500~900° は添加法 C, 加熱温度 370~700°

とはほとんど大差なかったが、添加法 B, 加熱温度 500~900° では加熱温度が高いため炭酸ナトリウムの一部が融解し固化する現象が認められた。また本水銀気化装置の加熱炉は 900° の高温で使用すると劣化が顕著になるといわれており、従って添加法 B の高温での使用は添加剤の一部融解及び装置の劣化を考えた場合問題である。

1.5 添加剤（酸化コバルト）の量の影響

試料として身欠にしんを用い、試料 100 mg に酸化コバルト量を 0.25~1.0 g とした場合、また酸化コバルト量 1 g に試料を 50~200 mg とした場合の測定値の違いを検討した結果を Fig. 2 に示す。試料を 100 mg と一定にした場合、酸化コバルト量 0.25~1 g の範囲ではほぼ同一の測定値が得られたが、酸化コバルト 0.25 g では変動係数が 8.7% と大きく、酸化コバルト量は 0.5~1 g が適量と考えられた。酸化コバルト量を 1 g と一定にし、試料を 50~200 mg と変化させた場合、水銀測定値に差異はみられなかった。

1.6 添加方法の検討

一般に添加方法として、水、尿、血液等の液体試料は添加法 A が用いられ、土壌、生物試料等は添加法 B がよく用いられている^{*)2)}。しかし、この両法は酸性ガス及び水分の影響を同時に除去できない欠点を有している。著者らは、添加法 C はこの影響を同時に除去でき、また酸化コバルトの触媒効果により試料の完全燃焼が可能であると考えた。そこで添加法 B と添加法 C について、魚肉 6 種類、肉類 1 種類、海藻類 2 種類及び植物性試料 3 種類、計 12 種類の試料を用い比較検討した結果を Table 4 に示す。各試料の水銀濃度を比較すると、6 種類では添

Table 3. Effect of Heating Temperature on the Determination of Mercury in the Food Samples

Sample	Method to use additives	Heating temperature (°C)	n	Average (ng/g)	S.D.	C.V. (%)
Brown rice	B	370-700	3	7.7	0.58	7.6
	B	500-900	3	8.3	0.58	6.9
	C	370-700	3	8.7	0.58	6.7
Green tea	B	370-700	5	10.2	0.45	4.4
	B	500-900	5	11.4	0.55	4.8
	C	370-700	3	11.8	0.58	4.9
Dried herring	B	370-700	3	37.5	0.55	1.5
	B	500-900	3	42.1	1.9	4.5
	C	370-700	3	41.2	1.6	3.9
Immature yellowtail	B	370-700	3	95.0	2.0	2.1
	B	500-900	3	95.3	3.1	3.2
	C	370-700	5	96.6	2.6	2.7

Fig. 2. Effect of amounts of cobalt oxide and sample on the total amounts of mercury (A) sample, 100 mg; cobalt oxide, 0.25~1 g (B) sample, 50~200 mg; cobalt oxide, 1 g

加法Bと添加法Cでは大差なかったが、3試料では添加法Cの方が添加法Bより平均値が高く、また残りの3試料では添加法Bと添加法Cで明らかに有意差がみられ、添加法Cの方が添加法Bより高い値を示した。以上のことから、食品の水銀分析には添加法Bより添加法Cが適していると考えられた。

2. 還元気化法と金アマルガム法の比較

水銀濃度が10 ppb以上の魚肉7試料、海藻類1試料、計8試料について還元気化法と金アマルガム法の比較検討を行った。その結果はFig. 3に示す通りである。金アマルガム法の添加法はCである。還元気化法の数値をX、金アマルガム法の数値をYとし、両者の関係式を求めた結果、 $Y=1.010X-1.344$ 、相関係数0.998が得られた。両者の分析精度を変動係数でみると、還元気化

Fig. 3. Comparison of total mercury determined by the wet digestion-reduction method and the gold amalgamation method in various food samples 1, octopus; 2, immature yellowtail; 3, yellowtail; 4, dried herring; 5, squid; 6, dried sardines; 7, dried wakame; 8, sea breams

法では3.9~8.0%、金アマルガム法では2.7~9.9%で両者の精度には有意な差はなかった。水銀濃度が10 ppb未満の試料についてみると、還元気化法では定量限界以下であるが、金アマルガム法では1 ppb以上の試料の測定が可能であり測定値のバラツキも小さかった。

要 約

加熱気化-金アマルガム法による食品中の微量水銀の測定に及ぼす諸条件を検討するとともに、還元気化法との比較を行った。

1) 添加法C、すなわち試料を酸化コバルト及びアルカリ剤ではさみこむ添加法は、試料より発生する酸性ガスの影響を完全に除去できるのみならず、試料が酸化コバルトで覆われているため、水分の影響も除去でき、ま

Table 4. Comparison of Mercury Analysis between the Two Methods of Additives Packing (Method B and Method C) in Various Food Samples

Sample	Method B				Method C			
	n	Average (ng/g)	S.D.	C.V. (%)	n	Average (ng/g)	S.D.	C.V. (%)
Brown rice	3	7.7	0.58	7.6	3	8.7	0.58	6.6
Soybean	3	5.0	0	0	3	5.3	0.58	11
Green tea	5	10.2	0.45	4.4	5	11.8	0.45	3.8
Dried hijiki	3	25.7	2.5	9.7	3	25.3	0.58	2.3
Dried wakame	3	9.3	1.1	12	3	14.3	1.2	8.4
Beef	3	4.7	1.2	25	3	5.7	0.58	10
Dried herring	6	37.5	0.55	1.5	5	41.2	1.6	3.9
Squid	3	35.7	1.5	4.2	3	36.3	1.5	4.1
Dried sardines	3	26.7	1.5	5.7	3	29.0	2.0	6.9
Yellowtail	3	77.0	3.0	3.9	3	80.7	3.1	3.8
Sea breams	3	17.7	2.5	14	3	17.7	1.5	8.6
Immature Yellowtail	3	95.5	2.5	2.7	3	96.6	2.6	2.7

た測定の見現性も良好であった。

2) 還元気化法の定量値 (X) と金アマルガム法のそれ (Y) との間には、 $Y=1.010X-1.344$ の関係式が得られ、相関係数は 0.998 であった。変動係数は、前者が 3.9~8.0%, 後者は 2.7~9.9% で両者の精度に有意な差はなかった。水銀濃度が 10 ppb 未満の試料についてみると、還元気化法では定量限界以下であるが、金アマルガム法では 1 ppb 以上の試料の測定が可能であり、測定値のバラツキも小さかった。

なお、本研究の要旨は日本食品衛生学会第45回学術講演会 (昭和58年5月, 東京) で発表した。

終りに、本研究について論文のご校閲を賜った東京大学農学部熊沢喜久雄教授に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 厚生省環境衛生局長通達 (昭和 48 年 7 月 23 日環乳第 99 号)。
- 2) 中島秀治, 越野正義: 農技研肥料化学課資料第 239 号, 14~54 (1982)。

- 3) 田口 正, 保田健二, 土器屋由紀子, 清水 誠, 戸田昭三: 分析化学 **26**, 496~498 (1977)。
- 4) 平野 譲: 新潟公害研報告, **6**, 22~26 (1981)。
- 5) 内川 浩, 古田力久, 三原康央: 分析化学 **31**, 367~372 (1982)。
- 6) 牧野和夫, 桐田久利子, 相平伸幸, 渡部欣愛: 環境と測定技術 **9**, 40~48 (1982)。
- 7) 安部美津子, 新倉信子: 分析化学 **29**, T 5~T 9 (1982)。
- 8) 白井文雄, 藤田昌彦, 岩島 清: 食衛誌, **24**, 52~56 (1983)。
- 9) 辻野隆三, 上田貞夫, 森田武憲: 分析化学 **22**, 591~593 (1973)。
- 10) 田中之雄, 池辺克彦, 田中凉一, 国田信治: 食衛誌, **15**, 386~389 (1974)。
- 11) 田中克彦, 深谷勝久, 福井昭三, 菅野三郎: 衛生化学 **20**, 344~348 (1974)。