

# 自然環境における重金属の分析に関する研究（第6報）

## ——爪中の水銀分析——

石 井 猛\*

（昭和51年 9月16日受理）

### 概 要

日本は今日世界でも順位の高い水銀汚染国である。その中で日本人の頭髮中に含まれる総水銀量は正常な人で $6.02 \pm 2.88$ ppmといわれ欧米人に比べて4~6.5倍である。これは日本人の白米に端を発していると考えられる。白米は、1945年で総水銀0.02ppm, 1965年で0.14ppm, 1975年で0.17ppmと年々激増の傾向にある。自然環境中の重金属汚染問題は、人類にとって特に重大である。還元気化原子吸光分析により、上記の重金属汚染の指標として爪の水銀の濃度を求めた。

### 1. 緒 言

水銀は常温で唯一の金属であり、沸点 $356.9^{\circ}\text{C}$ から融点 $-38.89^{\circ}\text{C}$ の間は液体状態にある。しかしながら、水銀はどんな温度でも昇華性をもっており金属水銀として存在する限り大気中に拡散する可能性を秘めている。水銀の人体に対する影響は、水銀は常温で揮発性が強く、又、水に難溶であるため、経口的に多量に誤量しても、ほとんど体内に吸収されることなく、そのまま排出されるので無害とされている。しかし、水銀が気化しその蒸気を吸収した場合は、肺から吸収されて、内臓器官の中に沈着する為、危険である。水銀化合物には1価、2価があるが、塩化水銀等、水溶性の水銀化合物はもちろん口から入った場合でも強い毒性を呈する。有機水銀化合物のうち、アルキル水銀中毒は最も激しい中枢神経障害を起こす。これは生体内の蛋白のSH基との結合が極めて強く、解離定数 $K = -7$ を示しており、他の重金属と違ってしまうので、体内に入ってから100日から1年しなければ排出されないといわれている。他の器官に影響を与えず脳神経のみに選択的に障害を与えるのが特徴である。フェニル水銀、その他、長鎖アルキル水銀は分解せず脳内に入りにくいので定型的中枢性中毒は起こさない。このように、水銀の内でも、メチル水銀、エチル水銀が人体にとって最も恐しいものであるが、これらの物質は自然界において金属水銀から簡易に出来ることが明らかにされているため水銀による汚染については、十分に注意を払う必要がある。<sup>1)2)</sup>自然界での水銀化合物の変化について組織的な研究に取り組ん

\* 理学部応用化学科

だのはスウェーデンであった。河川に排出される水銀化合物はほとんど無機水銀かあるいは有機水銀であってもメチル水銀として放出される量はごくわずかであるのに魚体中の水銀のほとんどがメチル水銀の形であるという事実からスウェーデンの化学者達は自然界で水銀がメチル化される機構が存在することを予想したのであった。<sup>3)4)</sup> Jensen, Jernelöv<sup>5)</sup> は自然界において微生物の関与により、無機水銀のメチル化が行なわれることを初めて明らかにし、これが魚肉中の高いメチル水銀含有率の原因の1つであり、更により揮発性の高いジメチル水銀の生成は、大気中に排出され、しかも酸性で簡単に分解してもメチル水銀に変わることにより、他の水系、その他の環境をメチル水銀で2次的に汚染する要因になるものと考えた。一方米国の woods<sup>6)</sup> らはメチルコバラミンのメチル基が水素に転移してメタンを産出する反応系に水銀イオンを加えることによりメチル基は水銀に移ってメチル水銀が生成するという機構が考えられた。しかしながら、Yamada, Tanomura<sup>7)</sup> はメタン産生菌が生成する程度の嫌気度においては、多くの場合、硫酸還元菌が共存して盛んに増殖し、硫化水素が発生するために水銀は不溶性の硫化水銀の形になってしまうことで水銀イオンのメチル化反応は実際にはメタン醗酵を行っている醗酵槽中に無機水銀を添加しても全く起こらないと報告している。一方、好気性の微生物によっても水銀のメチル化が行なわれることを Landper<sup>8)</sup> が報告している。すなわち、X線照射によって水銀に対する耐性を獲得した *Neurospora crassa* の株をホモシスライン、又は、システインと塩化第2水銀を加えた培地中で培養することによりメチル水銀ができる。ただし、*clcochlearium* の1%以下である。又、喜田村<sup>9)</sup> らは好気性微生物の集団である活性スラッジによってにも無機水銀がメチル化を受けることを見い出しており、このことは Yamada, Satomura らの活性スラッジは無機及び有機水銀化合物を金属水銀に変えて気化する能力を持つことを考えると興味深い。Westöö<sup>10)</sup> は肝臓のホモジェネートに塩化第2水銀を加えてインキュベートすると100%以上のメチル水銀が回収され、ニワトリに無機水銀、フェニル水銀及びメトキシメチル水銀を経口的に投与すると、いずれの場合も体内でメチル水銀及びメトキシメチル水銀中のメチル水銀への変換が起こり、卵にメチル水銀が含まれていることを確かめた。又、田島<sup>11)</sup> はラットに0.4mg/dayの塩化第2水銀を30日間投与した後、各臓器、血液、体毛中からメチル水銀の生成は観察されなかった。一方、喜多村<sup>3)</sup> らは同じくラットを用いて500ppmの塩化第2水銀を550日間にわたって投与したところ血液及び腎臓のメチル水銀が検出されたと報告している。Westöö<sup>10)</sup> は経口的投与によらずラットに無機水銀を投与した場合、水銀のメチル化は起こらないと報告している。又、井村<sup>3)</sup> らはICRマウスに塩化第2水銀を3mg/kgを第1及び第3日に投与したがメチル水銀の生成は認められなかった。又、妊娠15日目のICRマウスに3mg/kgに塩化第2水銀を注射し、出産直前の胎児中に含まれるメチル水銀及び有機水銀は検出されなかったと報告している。一方、市販されている魚介類のメチル水銀を調査した青木らによると、遠洋漁業で捕獲されたマグロに多量のメチル水銀が含まれていることを明らかにされた。喜多村、飯田<sup>3)</sup> ら

によるとマグロを食べる機会の多いマグロ漁船乗組員の頭髪を分析したところ最高67ppmという高いメチル水銀含有率を示した。そこでなぜマグロの体内にメチル水銀が多く含まれているのか、それについてマグロ魚肉中にメチル水銀が多く蓄積する原因の主なものとして、食物連鎖とマグロ自体の体内でメチル化する特殊な機構をもつことが考えられる。この原因説について、井村<sup>3)</sup>は新鮮なマグロの魚肉の10%ホモジェネートに2mgの塩化第2水銀を加え遮光12時間37°Cに伴った後、定量したところメチル水銀の生成はみられなかった。そこで種類のマグロ類を含む魚類及びホ乳類の肝臓について上記と同様な条件で実験を行ったところ、牛肝臓については、Westöoが報告した程度のメチル水銀が生成したが、マグロ類中でもギルダマグロとビン長マグロの肝臓によって、更に多量のメチル水銀が生成され、又、他の魚類及び動物に比べて多量のメチル水銀が検出されたと報告している。以上の結果から、マグロ類の肝臓には無機水銀をメチル化する因子が存在することは確かである。しかも、他の魚類及び動物に比べて著しく高い活性を持っていることから、一種の特異的な性質のものであることが予想される。一般人の頭髪、尿、血液中の水銀量についてはすでに多くの報告があるが、日本人の頭髪中の総水銀濃度は平均 $60 \pm 2.88 \mu\text{g/g}$ と報告されている。<sup>12)</sup>小学生166人の尿中水銀平均含有量は $4.8 \pm 0.43 \mu\text{g/l}$ であり、大学生39人の場合は $2.1 \pm 0.37 \mu\text{g/l}$ である。又、18人の大学生血液中水銀濃度は $5.3 \pm 0.63 \mu\text{g/l}$ である。<sup>13)</sup>一般に日本人成人(50kg)は、水銀を体内に約24mg持っていて、人体臓器中のメチル水銀量は脳で0.02ppm、肝臓と腎臓で0.02~0.03ppmであり、毛髪では1.16~3.46ppmである。<sup>14)</sup>これら体中の水銀は食品を通して、我々の体内に取り込まれたものと思われる。食品中で、特に多くの水銀を含んでいるものは魚介類であり、その中でもメカジキマグロは総水銀を平均0.89ppm、メチル水銀を0.61ppmも含んでいる。<sup>15)</sup>玄米には総水銀として0.06~0.02ppmも定量され、その中の10~30%がメチル水銀である。白米では0.07~0.17ppmの総水銀を含んでいる。<sup>16)</sup>ソウ類は、水銀含有量も低く、0.02~0.03ppm低いが、肉類も比較的安く総水銀は0.03~0.11ppm、メチル水銀は0.009~0.01ppmで、総水銀量中のメチル水銀の割合は16~23%と比較的多い。加工品では、総水銀、メチル水銀とも生体的に低い値(0.02~0.04ppm)である。ただし、サメ、その他を原料とするカマボコでは、ほかのものに比べて比較的高い値(0.12ppm)である。このような食品を摂取している我々は毎日食品から水銀を30~40 $\mu\text{g}$ 、メチル水銀を48 $\mu\text{g}$ 摂取していると推定される。<sup>16)</sup>

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料採取

測定のための試料はおもに足の爪を使用した。それは人間が1回に切る爪の量が生後2ヶ月の人で0.0022g、23才の人で0.1342g、63才の人で0.1568gである。この爪の伸びが、1回切って次に又切るまで、2~4週間かかるので、手の爪より足の爪を使用した。

## 2. 2 試料の洗浄<sup>17)</sup>

採取した試料をビーカーに4 mlの洗剤と200mlのイオン交換水を入れてマグネティック スチーラーを用いて、30分間攪拌した後、ブフナーロートに東洋ロ紙 No. 1-12½cm を装着し、ハンディアスピレータを用いて吸収口過した。次にロ紙上の爪をステンレススチール製のピンセットを用いてビーカーに戻し、230mlのイオン交換水を加注し、マグネティックスターラーを用いて10分間攪拌、すすぎを行った後、先に用いた No. 1-12½cm ロ紙を用いて、洗浄を繰り返し、最後に蒸留水を用いて、吸収口過を終了した。次に、アセトンで数回洗浄し、十分に脱脂、脱水し、ブフナーロートのロ紙上に乗せたまま、硫酸紙で覆って一昼夜室温で放置後、葉包紙に移し変え、デシケーター中に保存して、洗浄済試料とした。

## 2. 3 試験溶液及び空試験溶液の調製<sup>18)</sup>

試料約0.5gをとり、フラスコに入れ、水10ml、濃硫酸5 ml、濃硝酸5 mlを加え、還流冷却器を付け弱く加熱をドラフト内で行なった。次に、褐色ガスの発生が止むまで加熱を続けた後、放冷した。分解が完了していない場合には、濃硫酸5 mlを追加し、加熱する操作を分解液が無色になるまで繰り返した。分解終了後、冷却器の内面を60～70℃、0.25N-硫酸10mlをフラスコ内に流し込み、冷却後、分解液を口過し、残分を(1+3)硫酸4 ml及び少量の水で洗浄した。洗液はロ液に戻し、再び分解フラスコに入れ、5%過マンガン酸カリウム溶液30mlを加え加熱した。過マンガン酸イオンの色が消失したならば、冷却後、更に5%過マンガン酸溶液を加えて加熱する操作を冷却後に過マンガン酸イオンがわずかに残るまで繰り返した。冷却後、冷却器の内面を60～70℃、0.25N-硫酸10mlでフラスコ内に洗い込み、冷却後、50%塩酸ヒドロキシルアミンを分解液がイオンの色をわずかに残すまで加えた。次に、蒸留水を加えて200mlとし、試験溶液とした。(別に同様の操作にて得た溶液を空試験溶液とした)

## 2. 4 試験操作

1) 検量線を図1に示す。なお、水銀標準液は1 ml=0.25µg/Hgであるので、それぞれ、0, 1, 2, 3, 4 mlをとった。

2) 試験溶液及び空試験をそれぞれ  $V_1$ ,  $V_2$  ml, 水を加えて100mlとしたものを反応容器(平沼水銀濃度計HG-1に連結したもの)に入れ、これに硫酸(1→2)5 mlを加え、次に、 $\text{SuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  10mlを加えただけに栓をした。そして、レコーダーによりピークの高さを読み取り、試料中の総水銀濃度を次式により算出した。

$$C \text{ (ppm)} = (A - A_0) \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{1}{S}$$

C: 試料中の総水銀濃度 (PPm)

- A : 試験溶液 $V_1$ ml中の水銀量 ( $\mu\text{g}$ )
- $A_0$  : 空試験溶液 $V_2$ ml中の水銀量 ( $\mu\text{g}$ )
- $V_1$  : 試験溶液全量 (ml)
- $V_2$  : 試験溶液及び空試験溶液量 (ml)
- S : 試料採取量 (g)

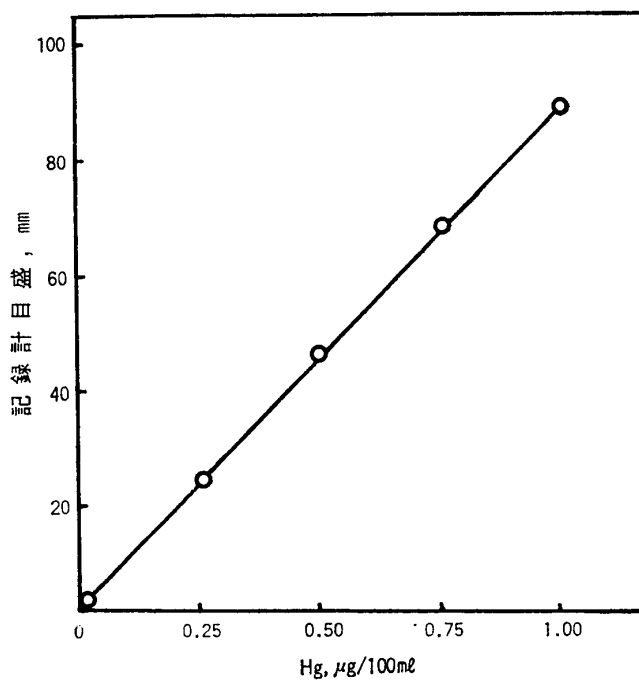


図1 水銀の検量線

### 3. 実験結果

試料は23才の男性の足の爪, 約0.5gを約4ヶ月かけて採取したものを水銀分析した結果

表1 爪中の水銀値

		総水銀	メチル水銀	平均値
A	手	—	—	—
	足	4.13~4.39	—	4.26
B		0.48~2.45	—	1.55
C	手	—	0.38~1.22	0.52
	足	—	0.24~0.73	0.42

(単位: ppm)

を表3に示す。

表 2 蒸留水に水銀添加後の水銀消失  
(1l ポリエチレン容器に 50 $\mu\text{g/l}$  の水銀として  $\text{HgCl}_2$  の添加)

水銀添加後の時間		蒸 留 水	保存剤添加
分	0	54	54
	7	50	50
	13	50	49
	40	40	40
	47	40	44
	57	41	35
	75	40	32
	108	29	34
	138	32	32
	147	32	25
	200	28	30
	230	28	28
	日 数	2	0.5
7		ND	ND

注1. 保存剤は酢酸10：ホルムアルデヒド1の溶液添加

2. 単位は  $\mu\text{g/l}$

3. N：検出限界 (1  $\mu\text{g/l}$  以下)

表 3 還元気化用試料溶液中の水銀吸光度への影響

イオン名	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	吸 光 度
O	0	0.735
$\text{Pb}^{2+}$	1000	〃
$\text{Cd}^{2+}$	〃	0.720
$\text{Cu}^{2+}$	〃	0.730
$\text{Zn}^{2+}$	〃	〃
$\text{Mn}^{2+}$	〃	0.735
$\text{Mg}^{2+}$	〃	〃
$\text{Fe}^{3+}$	〃	0.720
$\text{Bi}^{3+}$	〃	0.735
$\text{Al}^{3+}$	〃	〃
$\text{Fe}^{2+}$	〃	0.725
$\text{Ag}^{2+}$	〃	0.730
$\text{SO}_4^{2-}$	〃	0.735
$\text{NO}_3^{2-}$	〃	0.730
$\text{PO}_4^{2-}$	〃	0.720
$\text{CO}_3^{2-}$	〃	0.735
$\text{Cl}^-$	〃	0.720
$\text{F}^-$	〃	0.735
$\text{I}^-$	100	0.450

#### 4. 考 察

微量分析にあつては塩素化合物，苛性ソーダ，金属化合物，硫酸等は極力さけることが

望ましいが、使用する場合は、正確なブランクテストを併用する必要がある。本実験においては、有害金属測定用、特級試薬を使用した。空試験の結果0.0002~0.0025ppmの範囲であったので問題はないと考えた。次に、検量線標準液の用時調整の実験の問題としてどの程度水銀が低下するかという点、0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の塩化第2水銀は24時間で40%の水銀減、100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の塩化第2水銀は30日後において15%の水銀減を見る。<sup>1)</sup>この減量はポリエチレン容器に保存すると更に激しく、又、pHが高くなるほど水銀が減失する。<sup>10)</sup>表2は1lポリエチレン溶液に50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の塩化第2水銀として添加した蒸留水を入れ、時間と共に溶液中の水銀の消失を保存剤添加したものを比較したものであるが、ポリエチレン容器に採取後、15分以内に分析しないと真の試料とはいえないということが示されている。及びpH1以下においても、標準溶液の際、5日間位までが使用限度として注意する必要がある。又、

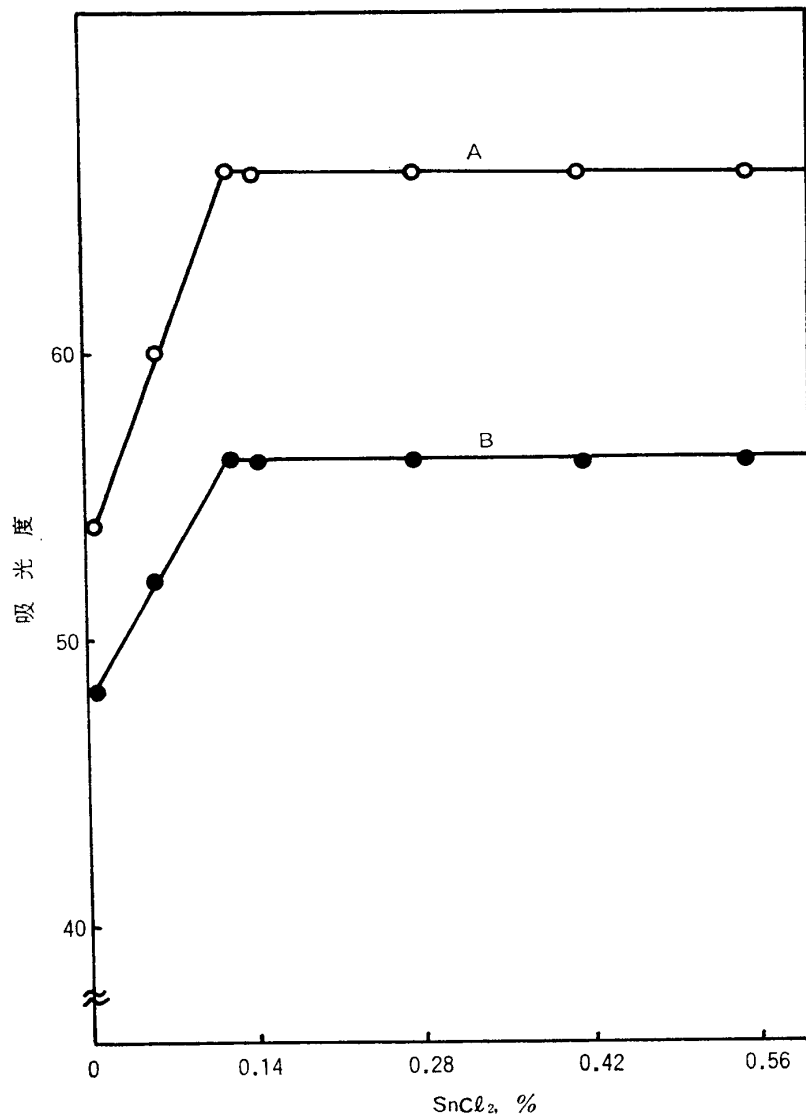


図2 塩化第1スズ濃度による吸光度の影響  
 A : 0.5 $\mu\text{gHg}$ —○— $\text{HgCl}_2$   
 B : 0.5 $\mu\text{gHg}$ —●—塩化メチル水銀 +  $\text{C}_6\text{O}^{2+}$

妨害物質について、表 3 に示すように、水銀 0.4 $\mu$ g を含む液に 1000 $\mu$ g の他のイオンを添加し、還元気化法により水銀を測定したものであるが、これを見る限り共存イオンの多くはヨウ素を除いて吸光度数に妨害を与えていない。これはヨウ素が水銀と鉛イオンになり、還元気化の際に、水銀放出がおさえられるからではないかと思われる。又、水銀分析において最大の妨害物質となるのは、ある種の有機ガスであり、芳香族炭化水素と、亜硝酸ガス、アセトン等である。<sup>1)</sup> Windham<sup>2)</sup> は有機溶媒を除去しながら水銀を還元気化法で、測定方法として塩化パラジウム管を通過させることによって、アセトン、メチルイソブチル、ケトン、塩化水素の原子吸光妨害を除去している。このことは、ベンゼン、アセトン等を初めとする多くの揮発性有機物の存在が水銀分析において、致命的な欠陥を与えるとし、本実験でアセトンを脱脂のため用いたため、いくらかの影響が出たと思われる。又、塩化第 1 スズの濃度を種々変化させ、水銀の還元に及ぼす影響は、図 2 に示すように塩化第 1 スズの濃度が 0.14% 以上であれば一定の吸光値を示すことがわかる。<sup>2)</sup>

## 5. 総 括

爪の分析を行ってみて文献値より少し高い水銀値を得た。このことは、洗浄の途中でアセトンを使用したことが測定の際、有機ガスとして測定にひびいたのではないかと思われる。又、測定にあたって採取した人が主にカマボコ、チクワを毎日のように食べているところから、おのずと水銀値が高い値を示すことが、ある程度わかっていたため、測定から出た結果の値を裏付ける方法として、アセトンを使用しないで実験してみるとよいと思う。又、仮に結果で得た総水銀中にメチル水銀が 20% 含まれているとすると、メチル水銀は 0.85ppm 含まれていることになる。このことは水銀は体内 (50kg) 1225~40mg で知覚障害、55mg で失調、120mg で難聴、200mg で死亡という重大性を増すので、ひきつづきメチル水銀の測定から今回の結果を裏付けるとと思われる。

最後にこの実験に協力して戴いた各位に対して深甚の敬意を表する次第である。

## 文 献

- 1) 喜多村, 近藤: 水銀の分布と大気中の水銀に関する研究, 環境庁委託報告書, 169 (1973)
- 2) 五十嵐: 公害防止対策土壌汚染, 環境庁土壌農薬課, 213 (1973)
- 3) 井村: 自然界における水銀化合物の変化, 衛生学, 291 (1972)
- 4) 久下: 無機水銀の有機水銀化について, 水処理技術, 1059 (1973)
- 5) Jenen and Jernelöv: **Nature**, 223, 753 (1969)
- 6) J. M. Wood, F. S. Kennedy, C. G. Roson: **Nature**, 220, 173 (1968)
- 7) M. Yamada, K. Tanomura, J. Ferment; **Technol.**, 50, 159 (1972)
- 8) L. Landper; **Nature**, 230, 452 (1971)
- 9) 喜田村, 平良, 飯田: 日衛誌, 767 (1970)
- 10) G. Westöö: **Varföda**, 19, 121 (1967)
- 11) 田島: 熊本医学会雑誌, 44, 889 (1970)



- 12) 星野, 円沢, 長谷川, 浮田: 衛生化学, 12, 90 (1966)
- 13) 山口: 産業医学, 5, 695 (1963)
- 14) 上田, 青木: 日本医師会誌, 61, 1034 (1969)
- 15) 山中, 鈴木, 近藤, 上田: 日衛誌, 27, 117 (1972)
- 16) 近藤: 環境保健レポート, 日本公衆衛生協会, 47 (1971)
- 17) 岸本, 原, 山下, 畑, 藤本: 尼崎市における毛髪中重金属調査結果報告書, B-IV-8, 132, 尼崎市立衛生研究所
- 18) 浮田, 星野, 円沢: 衛生化学, 9, 138 (1963)
- 19) S. Shimomura: **Japan Analyst**, 17, 1148 (1968)
- 20) Robert. V. Coyne, Janes A. Collins: **Anal. Chem.**, 44, 1093 (1972)
- 21) Ron L. Windham: **Anal. Chem.**, 44, 1334 (1972)
- 22) 鎌田, 林, 熊丸, 山本: **Japan Analyst**, 22, 1481 (1973)

## Study for Metal Analysis under Environment in Nature (No. 6)

### —Mercury analysis in human nail—

TaKeshi Ishii\*

Japan is one of high level mercury contaminated countries in the world. The total mercury content in the hairs of the Japanese people is said to be  $6.20 \pm 2.88$  ppm. This value is 4—66 times larger than that in the European countries. This may be due to ingestion of polished rice.

The value of total mercury content in polished rice showed a tendency to increase every year. It was 0.02 ppm in 1945, 0.14 in 1965 and 0.17 in 1975.

The problem of heavy metal contamination under environment in nature is very serious for human body. By means of the Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry the concentration of mercury in the human nail was measured as a reliable source for an index.

---

\* Department of Applied Chemistry, Okayama College of Science, Ridai-cho, Okayama-City, 700, Japan