

粉末試料による毛髪中メチル水銀の分析について

全 浩 若 林 明 子 川 原 浩
(北京環境保護監測中心)

1 はじめに

水銀化合物による水域の汚染は、水俣病の発現以来、主として魚介類を通じての食物連鎖の観点から重要視されている。そして水系を含め環境中の水銀化合物による人体曝露を把握する手段として、毛髪中の水銀の分析が各試験研究機関で行われてきている。これは毛髪が試料として簡便に採取出来ること、および毛髪中の水銀含有量が生体への水銀曝露量と相関がある事が既に知られている事等による。

毛髪中の総水銀は金アマルガム法による水銀分析計等によって分析され、比較的短時間にかつ正確に分析値が出されてきている。一方、メチル水銀の分析は、細切した毛髪を塩酸で浸出後ベンゼンで抽出し、ガスクロマトグラフに注入する方法がとられてきている。しかし、表1に示した様に、浸出の際に用いる酸の濃度や浸出時間が実験者によって異なり、しかもこの前処理条件の検討は必ずしも充分なされてきていない。現在、毛髪総水銀中のメチル水銀の占める割合から汚染源の追求等の検討が行われている事を考えると、

毛髪中の総水銀含有量のみではなく、メチル水銀の含有量についても出来るかぎり正確に分析を行う必要がある。著者らは今回メノウの遠心式ボールミルを用いて毛髪の均一な粉末試料の作成に成功したので、この試料を用いて毛髪中のメチル水銀の分析条件について検討を行い、従来から行われてきている細切試料の分析方法と比較しながら考察を加えた。

2 実 験

(1) 材料：実験に用いた毛髪試料は0.3%ドデシル＝ポリオキシエチレン＝エーテルで洗浄し風乾後、一部はハサミで40mm以上、約20mm、2～3mmの3種の試料に細切し、残りは西独アルフレッドリッシュ製のメノウ遠心式ボールミルで粉碎した。粉碎は直径9cmのメノウ乳鉢(有効容量150ml)に直径20mmのボール12個と約10gの毛髪を入れ、100rpmの回転速度で2時間行った。

(2) 総水銀の分析：日立501型ゼーマン水銀計またはスギヤマゲン製水銀分析装置(金アマルガム法)で

表1 毛髪中のメチル水銀分析の報告例

細切試料の細かさ (mm)	塩酸酸度 (N)	浸出時間 (hr)	抽出回数 (回)	文 献
1～3	2	(1)	—	1)
—	2	16	1	2)
2	2	16	2	3)
—	0.5	1 ^{a)}	—	4)
—	3	1	1	5)
5	2	16	—	6)
—	3	2	1	7)
—	3	1	2	8)

—：記載なし

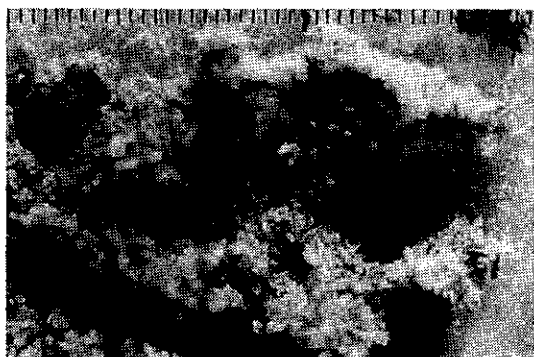
a)：振とう抽出

定量した。

(3) メチル水銀の分析：毛髪試料約 100 mg を精秤して 50 ml の共栓遠沈管に入れ、更に塩化ナトリウム 1.0 g, 3 N 塩酸 5 ml およびベンゼン 10 ml を加え、一定時間放置した。その後、振とう機で 10 分間振とうし、塩化メチル水銀のかたち（以下 MMC と略す）で抽出した後、遠心分離（2500 rpm）し、ベンゼン層を ECD 検出器（⁶³Ni）着島津 4 BM ガスクロマトグラフに注入した。また、1% シスチン溶液で上記のベンゼン層を逆抽出して MMC のピークが消失する事を確認した上で、同定および定量を行った。ガスクロマトグラフィーの条件は以下のとおりである。カラム：ガラス製 1 m × 3 mm φ, 充てん剤：20% DEGS, chromosorb W AW DMCS, 80~100 メッシュ, キャリアーガス（N₂）流量：60 ml/min カラム温度：140°C, 検出器温度：240°C。

3 結果と考察

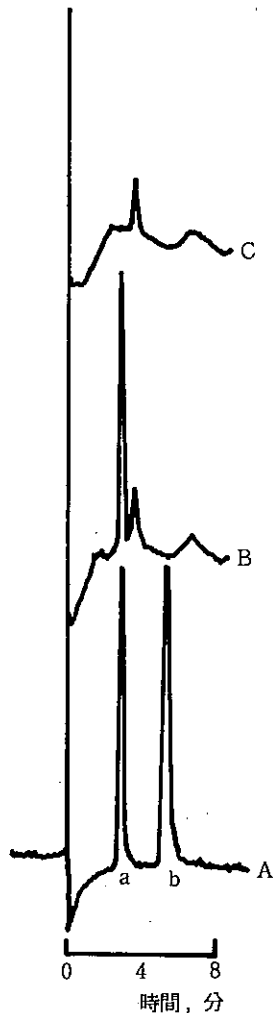
写真 1 に粉末試料の顕微鏡写真を、図 1 に MMC のガスクロマトグラムを示す。また表 2 に細かさの異なる毛髪試料を 3 N 塩酸で 2 時間浸出後ベンゼンで MMC を抽出し、その抽出率を相互に比較した実験の結果を示す。細切試料では 2 回目の MMC の抽出量が 1 回目の 2.5~4.0% と高かったのに対し、粉末試料では 1 回目の約 1.0% であった。他の著者らの研究で、MMC の 3 N 塩酸とベンゼンとの分配比（ベンゼン中の MMC



(1 目盛は 0.1 mm)

写真 1 粉末試料の光学顕微鏡写真

C 濃度 / 3 N 塩酸中の MMC 濃度) は約 5 であり、塩酸の 2 倍量のベンゼンで抽出を行えば 1 回目の抽出率は、約 90% である事が解っている。⁷⁾ この事から粉末試料中の MMC は、本実験条件下では、ほぼ定量的に浸出され、ベンゼンと塩酸に分配されるものと推定できる。そこで粉末試料での 1 回目と 2 回目の抽出量の合計を毛髪中のメチル水銀の全量とみなして、他の試料の抽出率を計算してみた。すると、細切試料の場合は全般に抽出率は低く、2~3 mm の試料でも 1 回の抽出では



A : 標準 (a : CH₃HgCl 0.2 ng
b : CH₃CH₂HgCl 0.2 ng)
B : 毛髪サンプルのベンゼン抽出液
C : B をシスチン溶液で洗浄

図 1 メチル水銀のガスクロマトグラム

表2 毛髪試料の細かさが抽出率におよぼす影響

試料	細切, mm									粉末			
	> 4.0			ca. 2.0			2~3						
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
第1回抽出	毛髪中MMC濃度 $\mu\text{g/g}$	0.71	0.74	0.72	0.89	0.89	1.06	0.93	0.98	1.17	1.61	1.68	1.67
	抽出率, %	39	41	40	48	49	59	51	54	65	89	93	92
	平均抽出率, %	40			52			57			91		
第2回抽出	毛髪中MMC濃度 $\mu\text{g/g}$	0.33	0.35	0.22	0.31	0.31	0.17	0.27	0.27	0.22	0.18	0.16	0.12
	抽出率, %	18	19	12	17	17	9	15	15	12	10	9	7
	平均抽出率, %	16			14			14			9		
合計	平均抽出率, %	56			66			71			100		

表3 毛髪試料の抽出率と塩酸による浸出時間の関係

実験番号	試料 (mm)	検体数	抽出率	
			2時間浸出	20時間浸出
1	粉末	5	102	100
2	細切 (ca. 2.0)	2	49.0	98.1
	細切 (2~3)	2	41.0	104
	粉末	2	103	100
3	細切 (2~3)	3	78.8	90.8
	粉末	3	98.8	100

57%しか抽出出来ず、4.0 mm以上の試料ではわずか40%であった。また浸出および抽出を2回行った場合でも、細切試料の抽出率は60~70%にすぎず、粉末試料に比較してかなり悪かった。

次に、表3に同様の試料について3N塩酸による浸出を2時間と20時間の2通り行ない比較した結果を示す。今回は粉末試料の20時間浸出時の抽出を100として比較すると、粉末試料の場合は予想通り、浸出時間によって抽出率は変わらなかった。しかし細切試料では浸出時間によって大きく異なり、2時間浸出時の抽出率はいずれも低かったが、24時間浸出時の抽出率は粉末試料とほぼ同じであった。以上の結果を総合して考えると次の事が結論できる。

① 粉末試料を用いると2時間程度3N塩酸浸出後ベ

ンゼン抽出を2回くり返す事によりほぼ完全にメチル水銀を毛髪より抽出する事ができる。②細切試料の場合は、3N塩酸で2時間浸出する条件では毛髪中のメチル水銀は充分には浸出できず、しかも浸出率は毛髪の長さによって異なる。細切試料からメチル水銀を充分に浸出させるためには、より長時間塩酸溶液と接触させる必要がある。

したがって今後毛髪中のメチル水銀を正確に分析するためには、毛髪を粉碎するか、またはなるべく細かく切った後、3N程度の塩酸で一夜以上浸出する必要がある。

最後に本研究を行うにあたって有意義な御助言をいただいた国立公害研究所の森田昌敏博士に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 青木弘：水銀による環境汚染に関する研究，日衛誌 24 (5.6)，556 (1970)。
- 2) 三谷一憲ほか：生体試料中の重金属に関する研究 名古屋市衛生研究所報告，20, 68 (1973)。
- 3) 秋山高ほか：毛髪中の総水銀及び有機水銀の測定とその前処理，環境庁委託調査報告書，159, (1974)。
- 4) 古理潤治ほか：水銀測定法の検討ならびに山口県徳山湾沿岸住民の毛髪水銀量，医学と生物学，89 (6)，443 (1974)。
- 5) 二島太一郎ほか：人における血液と毛髪中の総水銀およびメチル水銀濃度とその相互関係，東京衛研年報，27，258, (1976)。
- 6) 安倍和則ほか：都市住民の毛髪中水銀濃度，日本公衛誌 24 (5)，347 (1977)。
- 7) 皆川興栄ほか：生体試料中の総水銀およびメチル水銀の迅速定量法，秋田医学，5, 263 (1979)。
- 8) 土井陸雄：土葬遺体の毛髪水銀濃度，日本公衛誌，28 (8)，400 (1981)。