



水銀を安全に，環境にやさしく， 楽に分析する ～加熱気化原子吸光光度法～

水銀分析の背景

1950年代後半に工場から有機水銀が海水中に放出され，深刻な公害（水俣病，新潟水俣病）が発生し，多くの人が水銀の毒性について知ることになりました。水銀には無機水銀と有機水銀があり，有機水銀は体内に容易に取り込まれる性質を持ち，神経障害などの強い急性毒性があります¹⁾。厚生労働省の調べによると，日本人の水銀摂取の80%以上が魚介類由来となっており²⁾，他にも，大気や水といった複数の経路から摂取されます。上述のように，水銀には毒性があり，多様な摂取経路が存在するため，多量に摂取することがないように様々な分野で衛生管理の対象となっています（表-1）。

表-1 水銀の法規制の例^{1), 3), 4)}

分野	法規制	内容
食品	魚介類の水銀の暫定的規制値について （昭和48年厚生省環境衛生局長通達）	総水銀：0.4 ppm メチル水銀：0.3 ppm（水銀として）
	清涼飲料水の成分規格 （厚生省告示第370号）	ミネラルウォーター類の個別規格 水銀：0.0005 mg/L 以下
化粧品	化粧品基準（厚生省告示第331号）	水銀及びその化合物：配合禁止
飼料	飼料の有害物質の指導基準及び管理基準 について （昭和63年農林水産省畜産局長通達）	水銀の管理基準 魚粉，肉粉及び肉骨粉：1 mg/kg 家畜及び家きんに給与される配合飼料：0.2 mg/kg
医薬品	水銀法及び水銀に関する水俣条約	水銀添加製品である駆除剤，殺生物剤及び局所消毒剤：製造及び輸出入禁止
化学品	RoHS2 指令	電気・電子機器に使用する水銀の最大許容濃度 ：0.1 wt%
環境	環境基準	総水銀：0.0005 mg/L 以下

水銀分析法

水銀の微量分析には原子吸光光度法及び誘導結合プラズマ質量分析法があります。なかでも，冷原子吸光光度法は操作が簡便かつ感度が高いため，公定法として広く用いられています⁵⁾。

冷原子吸光光度法には還元気化原子吸光光度法（以下 還元気化法）と加熱気化原子吸光光度法（以下 加熱気化法）があります。還元気化法は，試験溶液中の2価の水銀イオン（ Hg^{2+} ）を還元剤によって金属水銀（ Hg^0 ）に還元し，発生した水銀蒸気をセルに導入し吸光度を測定する方法です⁶⁾。加熱気化法は，試料を装置内で加熱して発生した水銀蒸気を

セルに導入し吸光度を測定します⁶⁾。硫酸や硝酸などの劇物試薬を使用して試験溶液を調製する必要がなく，安全で環境にやさしい簡便な試験方法です。

今回は「加熱気化法」について詳しく紹介します。

加熱気化法の紹介

1 概要

1) 測定原理

試料を加熱炉の中で加熱し，原子化した水銀蒸気を金アマルガムとして，水銀捕集管に捕集します。試料中に有機物がある場合，有機物の燃焼により発生したガスは，水銀捕集管を通過し排気として除去されます。その後，水銀捕集管を加熱し気化した水銀を，セルに導入し波長 253.7 nm の吸光度を測定します（図-1）。

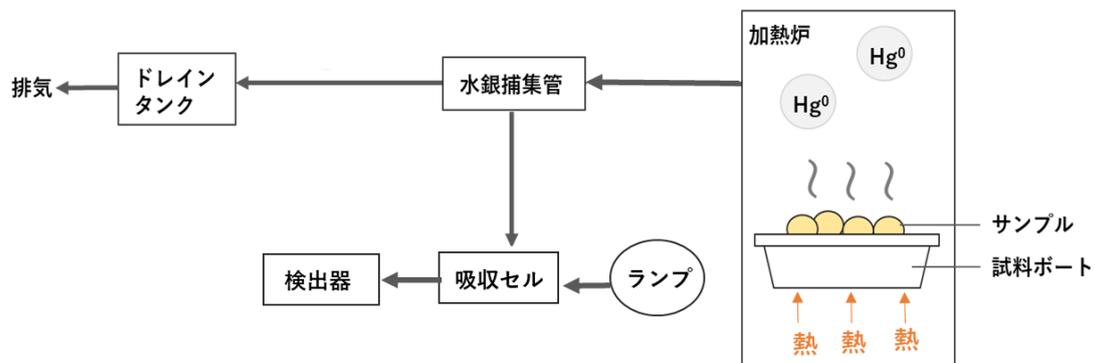


図-1 加熱気化原子吸光光度計の原理⁶⁾

2) 対象検体

食品，化粧品，医薬品，化学品，環境水，土壌，鉱物，飼料，ペットフード

3) 分析法出典例

加熱気化法は様々な分野で採用されています。分析法の分野別出典例を表-2 に示します。

表-2 加熱気化法の出典例

食品	衛生試験法・注解 2020 2.4 食品汚染物試験法
化粧品	衛生試験法・注解 2020 追補 2021 3.2 化粧品試験法 ISO 23674 Cosmetics
医薬品	第十八改正日本薬局方 一般試験法 2.23 原子吸光光度法
化学品	IEC 62321-4
水質	JIS K0102:2016 工場排水試験方法 66. 水銀
環境試料	EPA Method 7473

2 利点と課題

還元気化法と加熱気化法の分析法フローチャートを図-2 に示しました。

加熱気化法の利点は，劇物試薬を使用しないため安全で環境にやさしいこと，操作が簡便であることです。還元気化法では使用する硝酸，硫酸及び塩化スズ(Ⅱ)といった劇物試薬を使用しますが，加熱気化法はこれら危険物を使用しないため安全に作業することができます。環境負荷の低減が可能です。加熱気化法は，試料を採取後，そのまま装置に導入し測定するため，還元気化法と比較し作業時間が短くなります。

加熱気化法の課題は，試料を採取する専用容器が小さいため，不均一な試料では精度の良い結果が得られないことが挙げられます。粉碎機等を用いて試料を十分に均質化させる必要があります。また，海藻類など，ヨウ素を多く含む試料の測定において，ヨウ素による負の干渉があることが知られています¹⁾。この場合は，ヨウ素が原子化しない温度を上限として，時間をかけて加熱することで，干渉の抑制が期待できます。さらに，液状の試料は，採取後から測定開始までの待機時間中に，水銀が揮散するリスクが考えられますが，添加剤として酸化アルミニウム粉を試料に添加することで，水銀の揮散を抑制することができます。

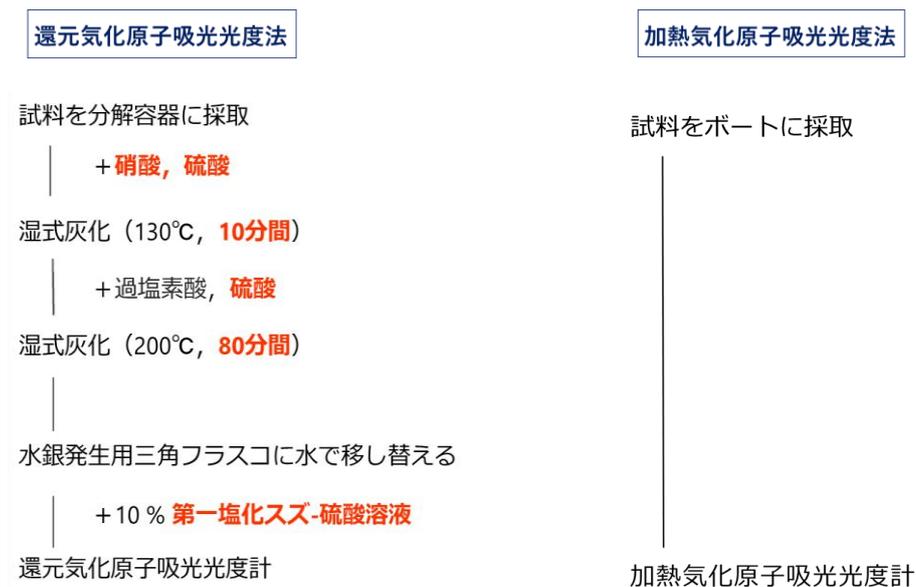


図-2 還元気化法及び加熱気化法の装置導入までの分析法フローチャート⁷⁾

3 アプリケーション例

食品，化学品，飼料，ペットフード，化粧品を加熱気化法にて分析し，真度，精度及び定量下限を表-3 に示しました。真度及び精度については，「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」(食安発第 0926001 号)の別添の目標値範囲内であることを確認しました。また，水銀を含む検体について，加熱気化法と還元気化法で測定した結果を図-3 に示しました。

表-3 様々な検体種における加熱気化法の真度および精度⁷⁾

	食品 (砂糖)	化学品 (プラスチック)	飼料 (魚粉)	ペットフード (ウェット製品)	化粧品 (ファンデーション)
真度 [添加回収率%]	101.8	107.7	93.7	94.2	103.4
併行精度 [RSD%]	7.1	0.8	4.7	6.0	4.9
室内精度 [RSD%]	7.1	1.4	14	9.4	5.9
定量下限 [ppm]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

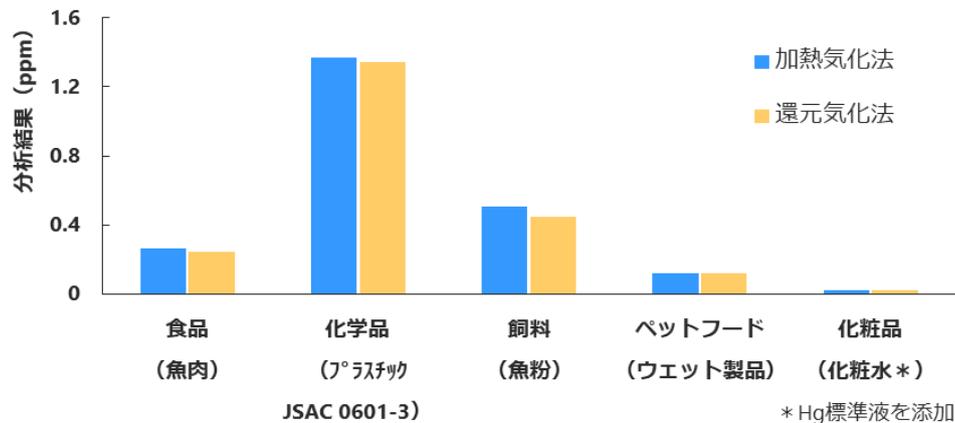


図-3 様々な検体種における加熱気化法と還元気化法の測定結果

おわりに

弊財団では2021年10月から総水銀の分析方法を還元気化原子吸光光度法から加熱気化原子吸光光度法に変更しました。水銀の調査や品質管理の際にはお気軽にご相談ください。また、今後も引き続き安全で環境負荷が小さく、精度に優れた分析方法の導入を推進し、皆様のお役に立てるよう努めてまいります。

参考資料

- 1) 衛生試験法・注解 2020 金原出版 (2020)
- 2) 厚生労働省ホームページ：魚介類の摂食と水銀に関する対応について
<https://www.mhlw.go.jp/shingi/2010/05/s0518-8.html>, (参照 2022-08-02)
- 3) 環境省ホームページ：水銀に係る健康リスク評価について
https://www.env.go.jp/council/toshin/t07-h1503/mat_02-3.pdf, (参照 2022-08-02)
- 4) 国際化粧品規制 2021 薬事日報社 (2021)
- 5) 環境省ホームページ：水銀分析マニュアル
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h15-04/>, (参照 2022-08-02)
- 6) 分析化学実技シリーズ機器分析編 5 原子吸光分析 共立出版 (2011)
- 7) 一般財団法人日本食品分析センター主催 第10回 技術成果発表会 “水銀を安全に，環境にやさしく，楽に分析する加熱気化原子吸光光度法の開発 ～食品，化粧品，飼料，医薬品，化学工業品への適用～”