

# 海水中に溶存する微量メチル水銀 の魚貝類への蓄積について

城 久

Studies on the Accumulation of  
Methylmercury Chloride to Marine Fishes.

Hisashi JOH

ま え が き

海水中にごく微量しか存在しない多くの金属が、海産生物の種類によっては著しく蓄積されるという事はかなり知られている。宇井等<sup>1)</sup>によると生物体内の濃度と環境水の濃度の比(濃縮係数)は金属や生物の種により異なるが、大体 $10^2 \sim 10^5$ の範囲にあり、場合によっては高度な蓄積が生物体内で行なわれていると述べている。

廃水中に含まれるメチル水銀やカドミウムのような金属が自然界の生物を汚染して恐しい公害病をひきおこしていることは周知の事実である。大阪府下においても微量ではあるがメチル水銀を含めて水銀を廃出している幾つかの工場があって、これらの廃水は淀川、大和川等の河川を通して大阪湾に流入しており、その濃度と量によっては内湾に生息する魚貝類に蓄積する可能性も考えられる。そこで大阪湾で漁獲される魚貝類を実験対象にして、微量メチル水銀溶液中に一定期間飼育して定期的にとりあげ、飼育環境水の水銀濃度別に体内での蓄積について試験を行なった。なお、この試験は供試魚の飼育を水産試験場が行ない、水銀分析は府立公衆衛生研究所が担当した共同試験である。

## 試 験 方 法

### I 供試魚の飼育

1) 供試魚 大阪湾で普通に漁獲される種類で、飼育が容易なものとして次の3種を選んだ。

アナゴ	大阪湾産	平均体重	11.6g	200尾
ウナギ	〃		11.7g	200〃
アサリ	〃		20.9g	400粒

2) 使用薬剤 塩化メチル水銀

3) 飼育濃度 水銀はもともと海水中に微量元素として $0.03 \mu\text{g} / \text{l}$ 程度含まれているので、 $5 \times 10^{-5}$  ppmを下限にその10、100倍の3濃度を試験系列とし、薬品を投入しない原海水を対照系列とする4系列で行なった。

系列 I	メチル水銀濃度	0	対照系列
II	〃	$5 \times 10^{-5}$ ppm	試験系列
III	〃	$5 \times 10^{-4}$ 〃	
IV	〃	$5 \times 10^{-3}$ 〃	

4) 飼育期間 44年9月17日～12月15日

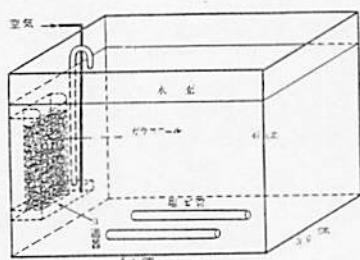
5) 試料の取り揚げ

- 1回 9月24日 メチル水銀投入時
- 2〃 10月14日 投入後 20日経過
- 3〃 11月4日 〃 41日 〃
- 4〃 11月24日 〃 61日 〃
- 5〃 12月15日 〃 82日 〃

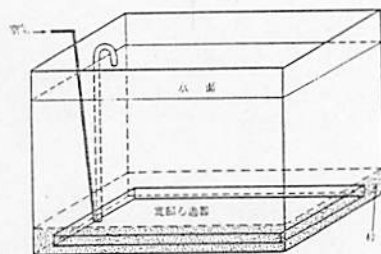
上記の5回にわたってアナゴ、ウナギは毎回各系列とも8尾、アサリは同じく15粒ずつ取り揚げた。供試魚は淡水でよく洗浄したのち体重を測定し、分析の魚体処理まで $-20^{\circ}\text{C}$ で凍結する。

6) 飼育条件

アクリル製水槽 (60×40×30cm) に海水50ℓを入れ、アナゴ、ウナギは下図のA水槽に14尾ずつ、アサリはB槽に50粒収容し5回の取り揚げ時の試料をまかなえるよう全部で44個の水槽に分けて飼育した。



A槽 アナゴ、ウナギ用



B槽 アサリ用

飼育水は流水式とせず、空気を注入して水槽内で循環させ (ろ過材はガラスウール) 週に一度40ℓの水を交換する。水槽内には供試魚が安定するようにA槽には塩ビ製パイプ (径6cm長さ40cm) を入れ、B槽にはろ過材に用いられる径1～2mmの清浄な砂を底面ろ過槽の上に3～4cmの厚さに敷きつめた。投餌は水槽内の水質を悪化させるおそれがあるので原則として行なわなかったが、飢餓状態になると共喰いするおそれのあるアナゴには、状況に応じて食べのこさない程度にアサリを与えた。水槽は室内に放置し水温調節は行なわなかった。

また、薬剤は塩化メチル水銀溶液 250, 25, 2.5ppmの3種を用意し試験開始時および換水時にこれを1～0.8mlの間で水槽に注入して各濃度系列の飼育水とした。

7) 飼育経過

供試魚は8月下旬～9月上旬に購入してあらかじめコンクリート水槽で飼育馴したのち、薬剤投入7日前に実験用水槽に移した。蓄積試験を開始した9月24日は水温 $23^{\circ}\text{C}$ であったが、その後徐々に低下して実験終了時は $7^{\circ}\text{C}$ となった。この間ほぼ直線的に低下している。ウナギ、アサリは水槽からと

び出してへい死した2尾のウナギを除いて正常で水槽内でのへい死は全くみられなかった。アナゴは水温が18℃以上であった10月中旬まで、やや弱い気味で各槽とも2～3尾のへい死魚があったが、水温が低下してからは元気になり終了時まで正常であった。

## II 魚体処理と分析方法<sup>2)</sup>

試料を解凍したのちよく水洗いする。アサリは貝殻を除いたそのままを、ウナギ、アナゴは表皮をベンゼンでぬぐって骨皮をとり去り魚肉をミキサーにかけ、その10grに水40ml、6N塩酸10mlを加えホモゲナイザーにかける。この試料にベンゼン(残留農薬用)20ml添加、15分間振とう後遠心分離(11,000rpm)しその上澄を採取する。同様にベンゼン10mlで2回抽出し全抽出液を合せ水10mlで振とう洗浄を行なう。次にベンゼン層に0.1%グルタチオン液10mlを加え、振とうして有機水銀を水層に移行させる操作を2回くり返しその全水層をベンゼン10mlで洗浄する。さらに、水層に6N塩酸4mlを加えベンゼン5mlで2回抽出を行なう。このベンゼン層をとりベンゼンを加えて15mlとしてその1～10 $\mu$ lをガスクロマトグラフに注入する。別に標準有機水銀を用いて作成した検量線から算出する。なお、メチル水銀ピークが0.1%グルタチオンで消失することを確認した。

### 1) 使用装置

Varian Aerograph 2100型

検出器はElectron Capture Detectorを使用した。

### 2) ガスクロマトグラフ条件<sup>2)</sup>

カラム 25% DEGS on chromosorb W

100-120, Mesh gasscolumn  $\frac{1}{8}$ in 5 feet

カラム温度 180℃

試料注入温度 200℃

検出器温度 195℃

キャリアーガス N<sub>2</sub> 25ml/min

## 結果と考察

供試魚の分析結果を生肉1kg中に含まれるメチル水銀量で示すと表1のようになる。なお、アナゴの第3回取り揚げ時の4サンプル、ウナギのIV系列第2回目については操作上のエラーで除外した。

表によるとアナゴはII、III系列では各取り揚げ時とも0.01～0.02の値で日数が経過しても水銀の値は全く増加していない。IV系列では第2回の時に幾分高い値となっているが、61日経過した第4回目には0.191となりこの間に徐々に蓄積が行なわれたようである。しかしその蓄積量はウナギ、アサリよりもかなり低い。

ウナギでは最終取り揚げ時のサンプルがII III IV系列とも前回より高い値となっているが、明らかに蓄積したと認められるのはIV系列の $5 \times 10^{-3}$ ppmである。この濃度では第3回に0.024でII III系列と変りないが、その後の20日間で0.648となり急激に蓄積が行なわれたことを示している。そして最終の82日目には0.852となり3種中ではもっとも多くのメチル水銀を蓄積する結果となった。

アサリについては第2回取り揚げ時の値がアナゴ、ウナギより幾分高くなっており、II III系列ではその後全く増加していない。蓄積が認められる濃度は $5 \times 10^{-3}$ ppmで20日後には0.218となり、短期間にある程度の蓄積が行なわれているようである。そしてそれ以降も増加して82日目には0.450となった。

大阪湾で一般に漁獲される魚の水銀含有量は別途衛生研究所が行なった分析結果によると表2のとおりで0～0.08の間にある。また、他府県産のものでも0～0.09で大阪湾の魚に特に多く含まれているということはなかった。したがって今回の結果でも魚種は異なるが体内の量が0.1ppm以下の値では

表1 飼育実験によるメチル水銀の蓄積量

試料	濃度 系列 日	I	II	III	IV
		control	$5 \times 10^{-5}$ ppm	$5 \times 10^{-4}$ ppm	$5 \times 10^{-3}$ ppm
アナゴ	0	0.000 ppm	— ppm	— ppm	— ppm
	20	0.000	0.016	0.013	0.071
	41	—	—	—	—
	61	—	0.014	0.014	0.191
	82	0.000	0.012	0.010	0.180
ウナギ	0	0.000	—	—	—
	20	0.000	0.008	0.008	—
	41	—	0.008	0.052	0.024
	61	—	0.012	0.041	0.648
	82	0.000	0.040	0.060	0.852
アサリ	0	0.000	—	—	—
	20	0.000	0.031	0.025	0.218
	41	—	0.023	0.031	0.306
	61	—	0.017	0.027	0.306
	82	0.000	0.036	0.025	0.450

飼育日数の経過とともに幾分値が高くなっても蓄積が行なわれていると考えるのは無理であり、明らかに蓄積が認められる濃度は3種とも0.1以上の値となった $5 \times 10^{-3}$ である。そしてアサリは蓄積が比較的早く、ウナギでは40日以上経過した後、アナゴでは20～60日の間であらわれている。

表2 海産魚貝類のメチル水銀含量

魚種	産地	メチル水銀	
		肉	内臓
ボラ	大阪湾	0.045 ppm	0.000 ppm
アジ	〃	0.023	0.010
スズキ	〃	0.083	0.042
マガレイ	〃	0.003	0.000
コノシロ	〃	0.000	0.000
アジ	対島	0.094	0.027
カレイ	〃	0.023	0.000
コノシロ	〃	0.000	0.000

注、44年5月 分析

あり更に追求しないとその理由は明らかにはできない。

一方大阪府公害室が43年11月に府下の水銀廃工場のメチル水銀濃度を調査した資料によれば、最も高い値で0.0001ppmである。この濃度は経済企画庁が告示した検出方法では負の範ちゅうに入るもので、かりに全く稀釈をうけないまま湾に流出したとしても今回の結果の蓄積濃度よりはるかに低い

メチル水銀溶液中で魚を飼育してその蓄積濃度を調査した2、3の例によれば、金魚<sup>3)</sup>を $3 \times 10^{-5}$  ppmの溶液中で39日間飼育するとメチル水銀濃度で0.71ppm、 $3 \times 10^{-4}$ 溶液では38日間で0.15ppmと軽度ではあるが蓄積が認められている。また、コイ<sup>4)</sup>を使った試験ではメチル水銀濃度 $3 \times 10^{-5}$  ppm以下では蓄積が認められず、 $3 \times 10^{-4}$ 溶液では80日間に全水銀として1.1 ppmとなり、その平衡値は約1 ppmでこれ以上蓄積する傾向はないと報告している。これらの実験値は $3 \times 10^{-4}$  ppmの濃度で体肉への蓄積が行なわれることになるが対象が淡水魚であり、海産魚で行なった本実験で蓄積が認められるのはその溶液濃度が約17倍の $5 \times 10^{-3}$  ppmであった。この相違は対象魚の生息環境によることも考えられるが、飼育条件のちがいがいも

値であり、本湾産魚貝類が生息している環境水から直接有機水銀汚染をうけることはない。しかしこれらの微量金属は自然界においてプランクトン等の食物連鎖を通じ栄養段階の高いものほど濃縮されることを考えれば、たとえ少量たりといえども廃水として流出させない努力が必要である。

#### 文 献

- 1) 宇井 純等 : 科 学 Vol. 38, No.12, 1968. 12  
環境の汚染—廃水の稀釈と生体濃縮—
- 2) KIMI AKI SUMINO : Kobe J. Med. Sci 14, 1968  
ANALYSIS OF ORGANIC MERCURY COMPOUND  
BY GAS CHROMATOGRAPHY
- 3) 喜多村正次 : 日衛誌 Vol. 23, No.1, 1968. 4  
水俣病の発生機序
- 4) 寺本亘二等 : 用水と廃水 Vol. 10, No.12, 1968. 12  
極微濃度溶液中におけるメチル水銀の魚体への蓄積
- 5) 大阪府公害室 : 水銀およびカドミウムによる環境汚染実態調査報告書,  
1969. 10