食品中に残留する農薬成分に関する研究 (第5報)

米その他食品中の水銀含量について

古 谷 貞 治*・箆 島 豊*

前報¹⁾で水稻に散布された水銀系農薬の一部が用水路を経て河川中へ流入していることならびに工場廃液、下水などからも常時ある程度の水銀化合物が河川へ流入していることなどを明らかにした。これらの流入水銀化合物は少しずつ川底へ沈殿しながら下流へ移り、河口付近でその大部分が沈殿する模様である。水銀化合物は一般の薬剤と異なり歳月とともに分解消失することなく土壌や河川、海底の堆積物中に蓄積され、さらに微生物、魚介類、植物などの作用を受けて動的な変化を続けるものと考えられる。著者らはこれまで主として水銀剤散布農作物を対象にして水銀の食品内残留量などについて研究^{2,3)}を続けて来たが、水銀汚染はこのような1次的、直接的汚染に止らず、“水”その他を媒体としてさらに次々に広がって行くものと考えなければならない。

本報では稲いもち病、もみがれ病防除剤としての有機水銀系農薬の普及前後における米粒内水銀含量の変化、小麦製品の水銀含量、水を媒体とする2次的汚染、年令的に見た頭髮中の水銀含量の差、自然物中の水銀含量などについての結果を報告する。

実 験 方 法

1. 試料の分解消化

前報¹⁾に準じたがパン類、魚介類のように分解しがたい試料の場合には、混酸分解を促進する目的で次のように加温操作を加えた。細断または乳鉢中で磨砕した試料10~50 g に混酸 50~100 ml を加える (混酸を加えるときは発熱による酸化窒素の発生-水銀の損失-を防止するため寒剤で十分冷却しながら行なうことを忘れてはならない)。1晩放置後 30~40°C の湯煎中で固形物が無くなるまで 7~9 時間加温分解する。有機質、とくに糖含量の高い試料の場合は加温中に酸化窒素を発生する危険率が高いので、十分留意しなければならない。このため面どうでも寒剤 (氷と食塩で可) を準備することが望ましい。さらに1晩放置後、常法にしたがい過マンガン酸カ

リを加え加熱処理して分解を終る。

2. 水銀の定量

前報¹⁾に準じて行なった。

実 験 結 果

1. 米の水銀含量の変化

米の水銀含量は水銀系農薬の使用によって顕著に増大し、幼穂期散布区では無散布区の2倍、出穂後散布区では約3倍量にも達する²⁾。米粒中の水銀は精白によって約30%しか除かれず、炊飯による減少は約10%弱であった²⁾。したがって米粒中に含まれる水銀の約60%以上が3度の食事を通してわれわれの体内に入っているものと考えられる。

水田に散布された水銀成分は土壌中に一部残留するため、水田土壌中の水銀含量は増加の一途をたどり、しかもこの蓄積水銀は稲によって吸収され米粒内へ移行する³⁾。水銀系農薬の使用前後の米粒内水銀量の変化の概略を知る目的で、最近発掘された平城京跡の地下から発見された弥生時代のものと考えられる米粒をはじめとして、昭和15年ごろすなわち未だ水銀剤が水田で使用されていなかった時代の米、水銀剤使用開始 (昭和29年ごろ) 直前-昭和27年の産米、いもち病特効薬としての水銀農薬が全国に普及し、水稻に盛んに散布されはじめた昭和35年、ならびに38年、39年、40年度各産米についてその水銀含量を求めた。

第1表の結果は同一圃場の産米についての値ではないため厳密な意味での比較には無理があるが、昭和27年代までは玄米100g当たり2~4μgに過ぎなかった米の水銀含量は水銀剤散布の汎用化、多用化に伴って急増し、昭和35年には10μg台、昭和39年度産米では50μg台と15倍量に達し、40年度産米ではさらに増加して60μg台にも及ぶのではないかと推定される結果が得られた。

* 九州大学農学部食糧化学工学科 (福岡市箱崎)

Study on Residual Components from Agricultural Chemicals in Foods. Part V. Mercury content of rice and others. By SADAJI FURUTANI and YUTAKA OSAJIMA.

第1表 米の水銀含量の変遷

年代	産地	試料米 品 種	水銀農 薬散布 の有無	水銀含量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	
				検出量	平均
弥生時代	?	—	—	こん跡	
昭和15年	茨木農試 岡山農試 岐阜農試	千 葉	旭	2.0	3.5
		朝 日	—	3.8	
		美 濃	旭	4.2	
昭和27年	九大農場	?	—	4.0	
昭和35年	九大農場 福岡県内 大分県内	ベニセンゴク	?	11.5	13.8
		?	?	9.8	
		旭	+	20.2	
昭和38年	九州農試 九大農場	ホ ウ ヨ ク	+	33.2	29.2
		ベニセンゴク	?	25.3	
		—	—	25.6	
昭和39年	九州農試 九大農場 福岡県内 大分県内	ホ ウ ヨ ク	+	49.0	52.7
		ベニセンゴク	+	90.0	
		?	?	30.0	
		若 葉	—	48.0	
		旭	+	34.0	
		—	—	92.5	
昭和40年	福岡県内 大分県内	ベニセンゴク	+	42.0	78.8
		—	—	77.5	
		旭	+	56.0	
				140.0	

2. 小麦、パンの水銀含量

小麦の水銀吸収力は稲に比べて低く、たとえば乾土 100 g 中に 30.5 μg の水銀を含む圃場で栽培した場合、米粒中からは 100 g 当たり 30 μg の水銀が検出されたが、小麦粒中には 1.5 μg しか含まれていなかった³⁾。第2表はわが国の代表的製粉会社3社について、その市販製品別、および製造年月の異なるものなどについて分析した値、ならびにこれらの小麦粉を使用して製造されたパン—福岡、大阪、東京—について水銀量を求めた結果である。

小麦粉については各5種類ずつ分析したが水銀含量は 100 g 中こん跡程度から最高 10.2 μg に過ぎなかった。パンは 11 業者のものを試料とした。食パンの水銀含量

第2表 小麦粉、パンの水銀量

製品名	会社	水分量(%)	水 銀 含 量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$ 風乾物)
小麦粉	a	15.2	0~こん跡
	b	18.0	こん跡~8.0
	c	13.9	こん跡~10.2
食パン	d~k	32.8~36.0	こん跡~20.0(平均 9.7)
	l	34.4	31.8
	m	47.8	34.4
	n	50.5	33.6
菓子パン	e~k	29.2~41.5	11.0~21.5(平均12.3)
	l	32.8	41.0
	m	28.5	40.0

は風乾物 100 g 中に平均 9.7 μg 、菓子パンについては 12.3 μg であったが分析試料のうち1~n製パン業者の製品は食パン、菓子パンともに 100 g 中 40~50 μ とかなり高い値を示した。

3. 魚介類の水銀含量

水銀系農薬、工場廃液、下水などによる河川およびその流入海域の水銀汚染状況に関しては既に報告¹⁾した。河川へ流入した水銀化合物は河底の堆積物(底質)中に多く沈降している。したがってこれらの水域に生息する魚介類を分析し、体内水銀含量を求めることは水銀の2次的汚染の状態を知る上に有力な手掛りを与えるのではないかと考えられた。

第3表はさきに調査した多々良川水系(福岡市東部を流れ博多湾へ注ぐ)を中心に博多湾、志賀島で採集した魚介類について定量した値である。多々良川に住む魚としてはフナおよびドンコを試料とした。表には一例を示したに過ぎないが回游性の比較的小さいドンコの場合、風乾底質 100 g 中に 121 μg の水銀を含むような川底に住むものは生鮮物 100 g 当たり 81 μg もの水銀を含有しており、その体内水銀含有量は生息地の堆積物(底質)中の水銀量によく比例することを見出した。河川の流入する内海(博多湾、有明海)で、しかも直接河川の影響を受ける海域に住むアサリ、ハマグリおよび泥砂地を

第3表 魚介類の水銀含量

試料名	採集地	生息水域または底質中の水銀量($\mu\text{g}/100\text{g}$)	水銀含量($\mu\text{g}/100\text{g}$ 生鮮物)
フナ	多々良川	13.0 (底質)	5.2
		16.5 "	13.4
ドンコ	多々良川	23.5 "	16.0
		121.0 "	81.2
カキ	多々良川口 博多湾	25.0 (海水)	27.4
		4.1 "	12.5
シジミ	?	—	13.8
アサリ	博多湾 有明海	5.2 (海水)	18.6
		—	20.7
ハマグリ	有明海	—	29.5
ウバ貝	博多湾	4.0 (海水)	16.8
アカ貝	博多湾	3.8 "	20.0
サザエ	志賀島	2.0 "	こん跡
アワビ	志賀島	<2.0 "	こん跡
ナマコ	志賀島	<2.0 "	3.8
モズク	博多湾	—	13.0
オキウド	博多湾	—	18.5
ノリ	博多湾 多々良川口	4.0 (海水)	46.3
		25.0 "	182.5
ワカメ	志賀島	<2.0	5.0

好むウバ貝、アカ貝は外海（志賀島）で採れたサザエ、アワビに比べてより多くの水銀含有量を示し、同様にモズク、オキウドはワカメよりも高い値を示した。同じ博多湾で栽培されたノリでも海水 100 g 中 25 μg の水銀 (0.25 ppm) を含む多々良川口海域で採れたノリは 100 g 中 182 μg と 4 μg (0.04 ppm) の海域産のノリに比べて約 4 倍の含量を示したことは注目に値するであろう。

4. 水道水の水銀含量

前報¹⁾に数値を示したように今日河川水は、水銀化合物でかなり汚染されていると推定される。われわれが日常飲食に使用している水道水は大部分が河川水から得られたものである。福岡市近郊の市水について分析を試み第4表の結果を得た。

表の値から明らかなように、調査した各市水道水はいずれもこゝろ²⁾ 0.31 $\mu\text{g}/100\text{g}$ とわずかな量しか含んでおらず、きわめて好ましい結果を示した。

5. 茶の水銀含量

茶の栽培に際してはボルドウ液を使用するが、農家によっては病害に対して著効を示す水銀ボルドウ液を散布する場合もある。わが国の著名な茶生産地4カ所の製品について測定した結果を第5表に示す。

茶葉からの抽出液調製は、各茶葉 20 g に 60°C の温水 1 l を加えて 10 分間放置後濾過することによって行なった。数値はいずれも数回の繰返し実験の平均値をもって表わした。第5表に示したように茶葉は各産地品ともに若干の水銀化合物を含有していたが、この茶葉か

第4表 2, 3 の水道水の水銀含量

名 称	水銀含有量	
	$\mu\text{g}/100\text{g}$	ppm
福岡市	0.16	0.0016
飯塚市	<0.02	<0.0002
久留米市	0.13	0.0013
大牟田市	0.21	0.0021
大川市	0.31	0.0031

第5表 茶の水銀含量

産 地	水銀検出量	
	茶葉 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	抽出液 ($\mu\text{g}/\text{l}$)
a	48.0	3.0
b	90.0	5.2
c	97.2	7.3
d	79.0	3.7

ら抽出液へ移行する水銀量は約 30% 弱に過ぎなかった。したがって好ましいことではないが、この程度水銀を含む茶葉についてとくに注意する必要はないと考えられる。

6. 自然物中の水銀含量

わが国で田畑に散布される水銀系農薬は年平均約 10 万 t に達し⁴⁾、さらに各種工場で使用されている水銀化合物を加算するとその消費量はきわめて多大である。都市の塵芥、排気ガスあるいは農村での農薬などに影響されない山野の産物について水銀含量を知ることは水銀許容量設定の一準拠として水銀汚染対策の上から大切なことと思われる。福岡市郊外の八木山峠、立花山および老岐の山野から栗、ドングリ、山イモならびにその付近の腐植、土壌を採集し、常法に従って分解消化して水銀含量を求めた。結果は第6表に示した。

栗、ドングリは皮を剥いた実、山イモは外皮のまま、腐植、土壌は石、根を除き、いずれも風乾物 100 g 中の水銀 μg 数で表わした。自然物中の水銀含量は栗、ドングリで 100 g 当たり 5~8 μg 、土壌で 2~4 μg であった。腐植は土壌より高い水銀含量を示したが、これは土壌中の水銀が植物の根によって吸収され地表部へ運ばれたことを示すものであろう^{5), 6)}。

7. 毛髪の水銀含量

体内に摂取された水銀化合物はその化学的形態によって体内での蓄積や排泄に難易が認められている^{7), 8)}。排泄経路としては糞尿のほか毛髪が注目されている^{9), 10)}。福岡市および近郊在住者 60 例について毛髪中の水銀含量を測定し第7表の結果を得た。

毛髪は土その他からの汚染を防ぐため刈布上のものだけを採集し、中性洗剤で繰返し洗浄してボマードなどの汚れを除いた風乾物 1~2 g を試料とした。各年令区ごとに 3~10 人分の頭髪を集めなるべく全年令にまたがるように採集し分析した。表に示したように同一年令であっても個人によってかなりの差を示したので、最高値および最低値を消去して平均値を求めた。毛髪中の水銀含量は年令に伴なって増大する傾向を示した。すなわ

第6表 自然物中の水銀含量

試料名	採集地		
	八木山峠	立花山	老岐
栗	7.5 (μg)	7.0 (μg)	8.1 (μg)
ドングリ	6.8	7.5	6.3
山イモ	2.0	2.2	—
腐植	10.4	12.3	9.5
土壌	2.5	3.8	2.5

第7表 福岡市および近郊在住者の頭髪中の水銀含量

年 令 (才)	水銀検出量($\mu\text{g}/100\text{g}$)	
	最 低 ~ 最 高	平 均
0 (30~50 日)	3200~3500	3400
1~3	190~1220	610
5~10	80~280	180
11~15	190~470	280
16~20	170~330	260
21~25	320~1420	440
26~30	370~630	460
31~40	420~620	460
41~50	410~670	570
51~60	440~1200	630
61~	520~1050	670
50年前(当時30才)		95

第8表 家族員とその水銀含量

家族構成	水 銀 量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	家族構成	水 銀 量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)
父 (30 才)	356	父 (56 才)	650
母 (30 才)	370	母 (45 才)	530
長男(4 才)	190	長男(23 才)	330
長女(2 才)	220		

ち 5~10 才で最低値 180 μg を示し、10 才台で 260~280 μg 、20 才台は 440~460 μg 、30 才台 460 μg 、40 才台では 570 μg 、50 才を越えると 600 μg 以上の値を記録した。比較のために 50 年前当時 30 才であった婦人の毛髪を分析して 95 μg の値を得た。同じような環境で同じような食生活を営む家族について比較すると第 8 表に示したように、第 7 表で示された年令随伴増加傾向はさらに明りょうとなる。頭髪 100 g 中に 356 μg および 370 μg の水銀を持つ 30 才の両親のもとで生活する 4 才と 2 才の子供の頭髪からはそれぞれ 190 μg と 220 μg の値が得られ、また 56 才の父は 650 μg 、45 才の母は 530 μg 、23 才の長男は 330 μg と同一家庭で類似的の食生活を営む場合でも年令が異なれば頭髪中から検出される水銀含量も顕著な差を示した。

考 察

水銀系農薬の使用が始って既に 10 カ年余を経過し、この間に増産された米の量は膨大な数量に達する。いっぽう 10 年間の継続的な水銀剤の散布によって米の水銀含量は 100 g 当たり当初の 2~4 μg から 60 μg 以上と約 20 倍量となっている。米粒内に取り込まれた水銀の

化学的形態が未だ解明されていないため人体への影響は明らかでないが、荒木¹¹⁾はシロネズミに与えた玄米中の ^{203}Hg の約 5~10% が臓器内に蓄積されたと報告している。この数値が人体にも適応されると仮定すれば、われわれ日本人は米食によって毎日 25 μg の水銀を肝臓あるいは腎臓中に加算蓄積している計算となる。

市販の小麦粉は大部分が米国、カナダなどからの輸入小麦によるものと推定されるが、水銀含量はその大多数がこん跡程度であった。この小麦粉を原料としたパン(風乾物) 100 g からは約 10 μg の水銀が検出された。この水銀は製造工程中数パーセント加えられる各種の添加物などに由来するものと考えられる。しかしこの量をもってしても他の食品に比べるとなお比較的水銀含量の少ない食品といつてよいであろう。

水を介しての水銀汚染には水田などからの流入農薬のほか、各種工場からの廃液、都市の下水などの水銀含量が関係する。河川に住む魚の水銀含量が川底の堆積物中の水銀量に影響を受け、下流では生鮮物 100 g 中に 81 μg もの水銀を含む魚が生存していることは注目すべきと考える。同様に河川の影響下にある海域の魚介類が外海産のものより高い値を示し、とくに川口付近で栽培されたノリ 100 g から 182.5 μg の水銀が検出された事実は、この種の水産業においても一考を要するものであろう。第 1 表に示した値はノリの場合を除いて急を要するほど大きくはないが、水銀汚染が水を媒体として次々に広がっていることを明りょうに示すものである。われわれ日本人が主要蛋白源を今日なお近海で採れる魚介類に依存していることを考えるとき、手遅れとならないうちに万全の措置が講ぜられることを希望したい。

自然物中の水銀含量は 2~8 $\mu\text{g}/100\text{g}$ であった。この値は 15 年前の米の含量、大多数のパン、外海の魚介類中の含有量とほぼ同じ程度であり、人体に影響を与えない量として食品内水銀許容量のひとつの目安として差しつかえないものとする。

頭髪中の水銀含量は個人差がかなり大きいとはいえ、年令が進み体の機能が低下するとともに増大する傾向を示し、とくに同じ食生活を営むにもかかわらず親のほうが子供より高い値を示したことは、毛髪が糞尿と同じ単なる水銀の排泄経路としてではなく、もっと積極的な役割りを果たしていることを推定させるものとして興味深い。

総 括

(1) 我国産米の水銀含量は水銀系農薬普及前には玄

米 100 g 当たり 2~4 μg であったが、今日では 50~140 μg に増大している。

(2) 市販小麦粉の水銀含量はこん跡~10 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 、同じくパンは風乾物 100 g 中 10~15 μg のものが多かった。

(3) 河川およびその流入海域の魚介類を分析し、外海産のものに比べて体内水銀含量が高いことを示した。

(4) 山野から栗、ドングリなどを採集しその水銀含量は風乾物 100 g 中に 2~8 μg と小麦、農薬使用前の米の含量などと同じ程度であることを示した。

(5) 頭髮中の水銀含量は 50 年前に比べて数倍に増大しており、またその含量は年令とともに増加する傾向を示した。

文 献

- 1) 古谷貞治・箴島 豊：九大学芸，22，(2)，199 (1966)。

- 2) 古谷貞治・箴島 豊：九大学芸，21，(4)，371 (1965)。
- 3) 古谷貞治・箴島 豊：九大学芸，22，(1)，45 (1965)。
- 4) 農林省農政局植物防疫課監修：農薬要覧，(日本植物防疫協会)，p. 21 (1965)。
- 5) 能勢和夫・福永一夫：農薬生産技術，3，37 (1960)。
- 6) STEWART, D.K.R. and Ross, R.G.: *Canadian J. Plant Sci.*, 40, 659 (1960)。
- 7) FRIBERG, L., ODEBLAD, E. and FORSSMAN, S.: *A.M.A. Arch. Ind. Health*, 16, 163 (1957)。
- 8) SWENSSON, A., LUNDGREN, K.D. and LINDSTRÖM, O.: *A.M.A. Arch. Ind. Health*, 20, 432 (1959)。
- 9) 浮田忠之進・星野乙松・舟沢桂子：衛生化学，9，138 (1963)。
- 10) 甲斐文朗：熊大医誌，37，19 (1963)。
- 11) 荒木隆男・豊田 栄・水沢芳名・鈴木直治：散布水銀剤の作物体における動体と残留，(日本植物防疫協会)，p. 10 (1965)。

(1966 年 7 月 4 日受理)