沿岸魚介類の総水銀、アルキル水銀およびメチル水銀含量について

熊谷 洋・佐伯清子

(1978年2月9日受理)

Contents of Total Mercury, Alkyl Mercury, and Methyl Mercury in Some Coastal Fish and Shells

Hiroshi KUMAGAI*¹ and Kiyoko SAEKI*¹

This investigation was conducted in an attempt to clarify the levels of total, alkyl, and methyl mercuries in the fish and shells caught in coastal waters where mercurial pollution was not assumable.

The development of analytical procedures proposed by the present authors for mercury determination made it possible to conduct an extensive survey of the mercury distribution in the fish and shells, totaling 133 samples, available at Yamaguchi and adjacent waters.

The results obtained are as follows:

1) The results of the analysis for total mercury were that mean values of 0.069, 0.078, 0.058, and 0.041 ppm were obtained in the edible portions of fish, crustacean, cephalopod, and bivalve and gastropod groups respectively, with wide within-group variation.

2) No lower alkyl mercuries, except methyl mercury, were detected in any of the samples. It is conceivable, therefore, that the content of lower alkyl mercury coincides with that of methyl mercury when the sample is obtained from the coastal waters probably uncontaminated with mercury. Mean values of methyl mercury in the edible portion of the four above-mentioned groups were 0.046, 0.009, 0.025, and 0.003 ppm respectively.

3) The mean ratios of methyl mercury to total mercury in the edible portion of the four groups were 0.67, 0.46, 0.70, and 0.18 respectively.

わが国における魚介類の総水銀 (T-Hg と略記) 含量およびメチル水銀 (Me-Hg と略記) 含量を調べた研究は多い¹⁻⁷⁾が、アルキル水銀 (正確には低級アルキル水銀で R-Hg と略記) 含量についての報告は数少ない^{1,8-10)}。よつて、著者らは食用に供される沿岸魚介類を対象として、それらの T-Hg, R-Hg および Me-Hg 含量を調べ、かつ相互間の関係について検討を行い若干の知見を得た。得られた結果をここに報告する。

実験方法

実験材料 1975年2月25日から同5月7日の間に、主に山口県沿岸で漁獲された魚介類で、Table 1に示すように44種133検体 (魚類30種97検体、甲殻類4種6検体、頭足類5種14検体および貝類5種16検体) を用いた。

分析試料 水銀分析に供する試料は、可食部と内臓部とに大別したが、可食部は厚生省通達¹¹⁾に準じてサンプリングを行い試料を作製した。一方、内臓部は心臓、肝

臓、腎臓など諸器官をすべて合せ細切均一化した後一定量をとつて試料とした。なお、甲殻類の内臓部は検体としてその量が少な過ぎたため試料に供さなかつた。また、貝類は殻を取り除き、筋肉部と内臓部を合せて可食部とした。

水銀分析法 T-Hg は試料5gを先に報告した方法¹²⁾で湿式灰化した後、還元化原子吸光法¹³⁾により求めた。R-Hg, Me-Hg, エチル水銀およびブチル水銀は、試料20gを水蒸気蒸留¹⁴⁾した後、R-Hg は原子吸光度計を用いた高感度定量法¹⁵⁾により、Me-Hg, エチル水銀およびブチル水銀は電子捕獲型ガスクロマトグラフィー*² (ECD-GC と略記) により、それぞれ求めた。

結果および考察

T-Hg 含量 用いた魚介類44種133検体の T-Hg 含量を Table 2 に示す。魚類、甲殻類、頭足類および貝類ともその T-Hg 含量の最小値と最大値とは大きな差があり、魚介類中の T-Hg 含量には、種類や同じ

*¹ 山口県衛生研究所 (Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health, Aoi, Yamaguchi City 753).

*² 熊谷 洋・佐伯清子: 日誌投稿中

種類でも個体によりかなりの変動があつた。次に、可食部と内臓部の T-Hg 含量を比較すると、魚類では可食

Table 1. Number of respective fish and shells examined.

Sample*	No. of samples
Fish	
Flounder (Karei)	13
Greenling (Ainame)	12
Rock fish (Mebaru)	10
Mackerel (Saba)	6
Lizard fish (Eso)	5
Mullet (Bora)	4
Puffer (Fugu)	4
Jack mackerel (Aji)	3
Gizzard shad (Konoshiro)	3
Halfbeak (Sayori)	3
Sand borer (Kisu)	3
Brown sole (Akashitabirame)	3
Black sea bream (Kurodai)	3
Croaker (Guchi)	3
Common nibbler (Mejina)	2
Flathead (Kochi)	2
Bitterling (Tanago)	2
Sardine (Iwashi)	2
Conger eel (Anago)	2
Red sea bream (Madai)	2
Yellowtail (Hamachi)	1
Harvest fish (Managatsuo)	1
Hobō gurnard (Houbou)	1
Barracuda (Kamasu)	1
Branchiostegus fish (Amadai)	1
Wrass (Bara)	1
Goby (Torahaze)	1
Nibe croaker (Nibe)	1
Oval filefish (Umazurahagi)	1
Common seabass (Suzuki)	1
Crustacean	
Shrimp (Shibaebi)	2
Tiger prawn (Kurumabi)	2
Blue crab (Gazami)	1
Mantis shrimp (Shako)	1
Cephalopod	
Squid (Mizuika)	6
Cuttlefish (Kouika)	1
Octopus (Madako)	3
(Tenagadako)	2
(Iidako)	2
Bivalve and gastropod	
Short necked-clam (Asari)	9
Oyster (Kaki)	3
Cockle (Torigai)	2
Soft clam (Oonogai)	1
Winkle (Naganishi)	1

* Japanese name is given in parentheses.

* 熊谷 洋・佐伯清子：日水誌投稿中

部が、頭足類では逆に内臓部が若干高い値を示した。しかし、いずれの検体も厚生省通達の暫定的規制値の 0.4 ppm¹¹⁾ を越さなかつた。

ここに示した沿岸魚介類の T-Hg 含量は、すでに報告されているわが国の魚介類 T-Hg 含量¹⁻⁷⁾より概して低値を示している。これは、T-Hg 定量法の相違^{12-15,16)}と実験材料として用いた魚介類の生息水域の相違に基づくものであろう。本実験に用いた魚介類はすべて人為的汚染の影響がない海域の沿岸魚介類で、遠洋性魚類、深海性魚介類および人為汚染のおそれのある河川産魚介類を含まない。

R-Hg 含量 R-Hg 含量を Table 3 に示す。R-Hg 含量についても T-Hg 含量と同様なことがいえる。すなわち、魚類、頭足類および貝類とも R-Hg 含量の最大値と最小値とでは大きな差があり、またその値は種類により同じ種類でも個体により大きな差を示した。しかし、その値は T-Hg 含量よりすべて低く、とくに貝類において顕著に低い値を示した。このことは、魚介類体内には R-Hg 以外の水銀、すなわち、無機水銀やここで示した水銀分析法では確認できない有機水銀が存在することを示唆している。また、可食部と内臓部の R-Hg 含量を比較すると、魚類および頭足類とも可食部の方が内臓部より約 2 倍高い値を示した。

わが国における魚介類の R-Hg 含量についての報告^{1,8-10)}はすべて人為的汚染水域の魚介類について調べたものであり、人為的汚染の影響がない海域の沿岸魚介類の含量についての報告は見あたらない。

Me-Hg 含量 Me-Hg 含量を Table 4 に示す。Me-Hg 含量についても T-Hg および R-Hg 含量とほぼ同様なことがいえる。Me-Hg 含量と R-Hg 含量との関係については後で述べる。可食部と内臓部を比較すると R-Hg と同様魚類および頭足類とも可食部が高い値を示した。また、規制値の 0.3 ppm¹¹⁾ を越すものはなかつた。

ここに示した沿岸魚介類の Me-Hg 含量も、すでに報告されているわが国の魚介類 Me-Hg 含量¹⁻⁷⁾より概して低い値である。この理由は、T-Hg 含量の場合と同様、Me-Hg 分別定量法の相違^{*,13,17-18)}と本実験材料が人為汚染の影響のない沿岸魚介類であるためであらう。

R-Hg に占める Me-Hg の割合 ECD-GC による Me-Hg の分別定量で、いずれの試料においても Me-Hg 以外の R-Hg、すなわちエチル水銀やブチル水銀は検出感度 0.0001 ppm をもって全く検出することができなかつた。ところで、R-Hg 含量と Me-Hg 含量との関係を示すと Fig. 1 および Fig. 2 のとおりである。R-Hg 含量 (y) と Me-Hg 含量 (x) との間には可食

Table 2. Total mercury content in fish and shells from coastal waters.

		No. of Samples	Range (ppm)	Mean (ppm)
Fish	Edible portion	97	0.007-0.225	0.069
	Visceral portion	81	0.009-0.133	0.051
Crustacean	Edible portion	6	0.008-0.245	0.078
Cephalopod	Edible portion	14	0.019-0.196	0.058
	Visceral portion	9	0.026-0.109	0.062
Shellfish	Edible portion*	16	0.008-0.164	0.041

* Including viscera

Table 3. Lower-alkyl mercury content in fish and shells from coastal waters.

		No. of Samples	Range (ppm)	Mean (ppm)
Fish	Edible portion	97	0.003-0.162	0.050
	Visceral portion	81	0.004-0.077	0.023
Crustacean	Edible portion	6	0.005-0.204	0.056
Cephalopod	Edible portion	14	0.009-0.165	0.042
	Visceral portion	9	0.007-0.055	0.027
Shellfish	Edible portion*	16	0.001-0.083	0.014

* Including viscera

Table 4. Methyl mercury content in fish and shells from coastal waters.

		No. of Samples	Range (ppm)	Mean (ppm)
Fish	Edible portion	88	0.003-0.149	0.046
	Visceral portion	71	0.003-0.070	0.022
Crustacean	Edible portion	2	0.004-0.013	0.009
Cephalopod	Edible portion	9	0.010-0.044	0.025
	Visceral portion	9	0.005-0.042	0.023
Shellfish	Edible portion*	10	0.001-0.035	0.008

* Including viscera

Fig. 1. Comparison of lower-alkyl mercury with methyl mercury in the edible portion of fish and shells from coastal waters. **Fig. 2.** Comparison of lower-alkyl mercury with methyl mercury in the visceral portion of fish and shells from coastal waters.

Table 5. Ratio of methyl mercury to total mercury in the edible and visceral portion of fish and shells from coastal waters.

		No. of Samples	Range	Mean
Fish	Edible portion	88	0.086-1.000	0.668
	Visceral portion	71	0.073-1.000	0.464
Crustacean	Edible portion	2	0.448-0.500	0.474
Cephalopod	Edible portion	9	0.500-0.917	0.699
	Visceral portion	9	0.132-0.686	0.393
Shellfish	Edible portion*	10	0.053-0.403	0.182

* Including viscera

部および内臓部とも良好な直線関係が得られ、可食部で $y=0.936x+0.002$, $r=0.991$, 内臓部で $y=0.890x+0.003$, $r=0.950$ の関係式が示される。ここに、 y と x の関係式が近似的にしか得られないのは、R-Hg 定量法における回収率が平均 97.5%¹³⁾ であるのに対し、Me-Hg 定量法のそれが平均 88.9%* と低いためと考えられる。

ところで、青木⁹⁾、川崎ら⁹⁾ および山中ら¹⁰⁾ はある種の魚介類にエチル水銀が存在することを報告し、その存在の原因として特定工場廃液からのエチル水銀の河川汚染を指摘している。したがって、とくに人為的汚染が考えられない場合、厚生省通達¹¹⁾ による魚介類（一部を除く）Me-Hg 定量法による値にかえ、迅速かつ簡便に求められる R-Hg 定量法¹²⁾ による値をもつて規制値として支障ないとする。

T-Hg に占める Me-Hg の割合 用いた魚介類における T-Hg に占める Me-Hg の割合を Table 5 に示す。魚類および頭足類はほぼ同じ値の約 70%，甲殻類は約 50% であったが、貝類はこれらに比較して著しく低い 18% であった。これは、貝類の可食部が内臓を含む軟体部であるということでは説明できない。多分貝類の水銀蓄積および排泄機構が他の動物のそれと相違するためであろうと思われる。T-Hg に占める Me-Hg の割合については種々報告があり、WESTÖÖ¹³⁻²⁰⁾、KAMPS²¹⁾、西垣ら²²⁾ および伊藤ら²⁾ はその割合が 80~100% と高いことを報告している。一方、山中ら²³⁾ は 20~60% と報告し、また近藤³⁾ は 40~70% と報告しているが、著者らが調べた沿岸魚介類におけるそれは、山中ら²³⁾ や近藤³⁾ の報告に近い値である。また、魚類および頭足類とも内臓部の T-Hg に占める Me-Hg の割合は可食部のそれより低い値であったが、これは Me-Hg の蓄積が内臓部より可食部に顕著であることを示唆しているといえよう。この T-Hg に占める Me-Hg の割合が内臓部より筋肉部の方に高い傾向にあることは、カツオ²⁴⁾ やマグロ²⁵⁻²⁶⁾ においてすでに報告されている。

要 約

主に山口県沿岸で漁獲された魚介類 44 種 133 検体（魚類 30 種 97 検体、甲殻類 4 種 6 検体、頭足類 5 種 14 検体および貝類 5 種 16 検体）の T-Hg, R-Hg および Me-Hg 含量を調べ、かつ相互間の関係について検討を行った。

(1) T-Hg, R-Hg および Me-Hg とも種類によりその含量に大きな差がある。T-Hg および Me-Hg とも規制値の 0.4 ppm および 0.3 ppm を越すものはなかった。

(2) とくに人為的汚染が考えられない場合、魚介類の低級 R-Hg としては Me-Hg しか存在しない。

(3) 貝類では、T-Hg に占める Me-Hg の割合が 18% と特異的に低い値を示した。

終わりに臨み、本研究に対し御指導いただいた当研究所長田中一成博士および藤村暢男化学部長に深謝するとともに、御助言を賜りました水産大学校教授山田金次郎博士に謝意を表します。

文 献

- 1) 日本公衆衛生協会：環境と公害情報資料，No. 23，水銀環境汚染（生物汚染）調査結果総覧，1973.
- 2) 伊藤弘一・竹内正博・江波戸肇秀・雨宮 敬・原田裕文・戸谷哲也：東京衛研年報，25，141-152 (1974)
- 3) 近藤雅臣：衛生化学，20，47-66 (1974).
- 4) 長倉克男：食の科学，18，71-80 (1974).
- 5) 日本公衆衛生協会：環境と公害情報資料，No. 33，水銀・PCB に関する全国環境調査結果，1975，pp. 9-71.
- 6) 雨宮 敬・竹内正博・伊藤弘一・江波戸肇秀・原田裕文・戸谷哲也：東京衛研年報，26，129-133 (1975).
- 7) 雨宮 敬・竹内正博・伊藤弘一・江波戸肇秀・原田裕文・戸谷哲也・松本 茂：東京衛研年報，27，122-125 (1976).

* 熊谷 洋・佐伯清子：日水誌投稿中。

- 8) 青木 弘: 日衛誌, **24**, 546-555 (1970).
- 9) 川崎軍治・前田左門・宮本 勲・西野治身・荒井優実・千田 逸郎・久保田 憲太郎: 日衛誌, **28**, 392-399 (1973).
- 10) 山中すみえ・上田喜一: 日衛誌, **28**, 574-581 (1974).
- 11) 厚生省環境衛生局長通達: 環乳第 99 号 (昭和 48 年 7 月 23 日). 食品衛生研究, **23**, 989-997 (1973).
- 12) 熊谷 洋・佐伯 清子: 食衛誌, **17**, 200-203 (1976).
- 13) 田辺弘也: 食品衛生研究, **23**, 999-1012 (1973).
- 14) 熊谷 洋・佐伯 清子: 日水誌, **43**, 755-759 (1977).
- 15) 熊谷 洋・佐伯 清子: 食衛誌, **18**, 553-556 (1977).
- 16) 田中克彦・深谷勝久・福井昭三・菅野三郎: 衛生化学, **20**, 344-348 (1974).
- 17) G. WESTÖD: *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2277-2280 (1968).
- 18) 田中克彦・島田武憲・福井昭三・菅野三郎: 衛生化学, **18**, 256-263 (1972).
- 19) G. WESTÖD: *Acta Chem. Scand.*, **20**, 2131-2140 (1966).
- 20) G. WESTÖD: *Science*, **181**, 567-568 (1970).
- 21) L. R. KAMPS, R. CARR, and H. MILLER: *Bull. Environ. Contami. Toxicol.*, **8**, 273-279 (1972).
- 22) 西垣 進・田村行弘・真木俊夫・山田 洋・鳥羽啓子・嶋村保洋・木村康夫: 東京衛研年報, **24**, 239-248 (1973).
- 23) 山中すみえ・上田喜一・吉田多摩夫: 日衛誌, **28**, 582-587 (1974).
- 24) 勝木康隆・安田和男・上田 工・木村康夫: 東京衛研年報, **25**, 257-263 (1974).
- 25) 田村行弘・真木俊夫・山田 洋・嶋村保洋・落合節子・西垣 進・木村康夫: 東京衛研年報, **26**, 200-204 (1975).
- 26) 浜田 盛承・稲益 猷二・上田 正: 水大研報, **25**, 213-220 (1977).