

秋田県民の毛髪中水銀量について

勝又 貞一* 北林 敏郎* 藤盛 義英*

I はじめに

頭髪中の水銀を測定して、人体の水銀被曝の指標とすることは、試料採取が簡単であり保存も容易なことから、水俣病以来広く行われてきている方法である。

通常、水銀の体内への蓄積は食物連鎖による経口摂取が主で、なかでも魚介類の寄与が最も大きいと考えられている。しかるに近年、環境汚染による魚介類の水銀汚染が問題となり、本県でも調査¹⁾したところであるが、深海魚やマグロ類は別として一応安全という結論が得られ、全国的にも同様な調査結果が報告されている。

しかし、秋田県民は魚介類の摂取量が多いことから、今回その水銀蓄積量を知るため、調査対象に魚介類多食者と目される鮮魚商の中から秋田市民市場の業者を選び、その頭髪中の総水銀とメチル水銀を測定した。またその業者の子供(2~17才)並びに当所環境衛生科が昭和47年度に採取した県内4地区住民の頭髪³⁾についての成績も得られたので、併せて報告する。

II 実験方法

A 試料の採取

鮮魚商及びその子供については、散髪時に後頭部毛髪を各自採取してもらい、簡単なアンケートを依頼した。採取期間は昭和49年7月から11月までである。また県内4地区住民のものは、各地区の混合試料をそのまま用いた。

B 試料の洗浄

毛髪約2gをとり、ステンレス製ハサミで3~5mmに細切り、500mlビーカーに入れ1%中性洗剤(ライボンF)200mlを加え、スターラーを用いて30分間室温で攪拌する。これを脱イオン水で十分洗浄した後、300mlビーカー内でアセトン100mlを入れて、スターラーで10分間攪拌、更にアセトンで2回洗浄後風乾し、シリカゲルデシケーター内に保存する。

C 定量方法

1 総水銀

a, 装置

- (1) 酸素ポンプ : 離合社製(白金内張)
- (2) 還元気化装置 : 日立製

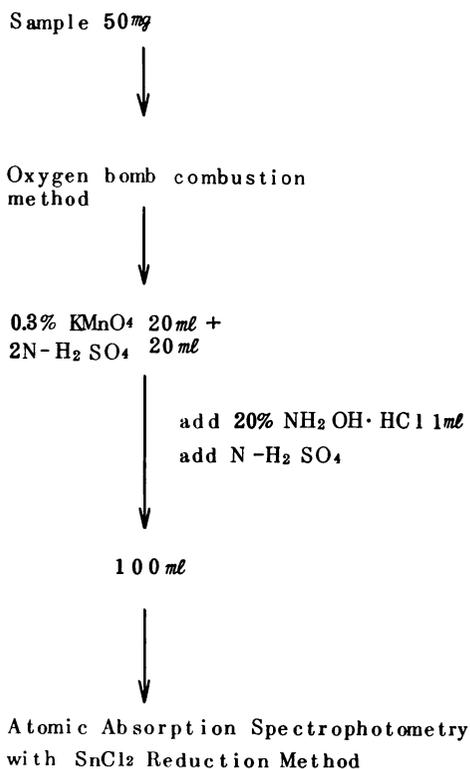
(3) 原子吸光装置 : 日立製518型

b, 試薬

- (1) 硫酸 : 精密分析用(和光純薬)
- (2) 過マンガン酸カリウム : 有害金属測定用(和光純薬)
- (3) 塩化第一スズ : 特級(和光純薬)
- (3) 塩酸ヒドロキシルアミン : 特級(和光純薬)
- (5) 過塩素酸マグネシウム(無水) : 元素分析用(キシダ化学)
- (6) 塩化第二水銀 : 特級(関東化学)

c, 測定法

図一Aに示す。



2 メチル水銀

a, 装置

- (1) 電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ : 柳本製G-80E型

*秋田県衛生科学研究所

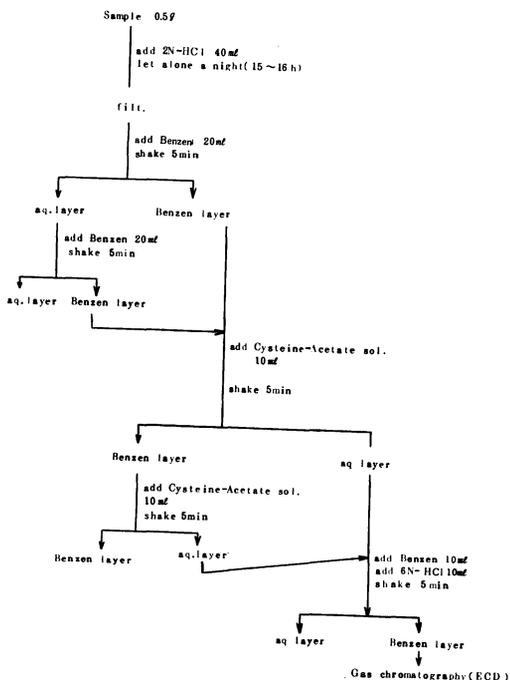
- (2) 検出器：ECD ⁶³N
 (3) カラム：3mm×2mガラスカラム
 (4) カラム充填剤：10%DEGS—ChromosorbW
 (AW-DMCS) 60~80mesh
 (日本クロマト)
 (5) 条件：カラム温度：190°C
 注入口温度：220°C
 デテクター温度：220°C
 キャリヤーガス：N₂40ml/min

b, 試薬

- (1) ベンゼン：残農用（和光純薬）
 (2) 塩酸：精密分析用（和光純薬）をあらかじめベンゼンで洗浄したもの
 (3) シスチン・アセテート溶液：塩酸Lシスチン1g，酢酸ナトリウム0.8g，無水硫酸ナトリウム12.5gを水に溶かして100mlとする。
 (4) 無水硫酸ナトリウム：残農用（和光純薬）
 (5) 塩化メチル第二水銀：特級（和光純薬）

c, 測定法

フローシートを図一Bに示す。



II 結果

鮮魚商男子（20才以上）については表1の通りである。総水銀の平均値が10.0±4.6ppmで最高21.0~最低3.7ppmとなっている。これをヒストグラム（図1）でみてもかなり分散しており，個人差が多いことを示している。年代別では図2のように20才代の4.6ppmに対し，30才代以上がいずれも10ppmをやや上回り，ほぼ同じレベルにある。またメチル水銀は平均値が7.2±3.3ppmで最高が15.2ppm，最低は1.9ppmであり，総水銀中のメチル水銀の比率は72.9%となっており，図3に示すように両者間には高度な相関が認められ，相関係数r=0.96，回帰直線y=0.71x+0.16の関係が得られた。

鮮魚商の子供（2~17才）については表2，図4に示す。男女平均が9.5才で総水銀を2.8±1.0ppm含有し，最高が5.1ppm，最低が0.6ppmである。

県内4地区の住民については表3に示す。男子平均は総水銀が5.2ppm，メチル水銀が3.1ppm，メチル水銀/総水銀の比率は59.6%であり，女子平均は総水銀が2.7ppm，メチル水銀が1.8ppm（但し3地区），同じく比率は66.7%となっている。各地区とも男子の含有量が女子のそれを上回っており，総水銀の男女比は1.9:1.0となっている。

鮮魚商男子から直接答えてもらった1日当りの魚介類平均摂取回数と毛髪中総水銀量を比較すると，3回，つまりほとんど毎食魚介類を食べている者の平均が12.7ppm，2回程度の者が11.4ppm，1回以下の者の場合は5.3ppmとなり，1回以下と2回以上では後者の平均値が2倍強となっている。

表-1 Total Mercury and Methyl Mercury Contents in Hair of Fishdealers

Sample No.	Age	Total-Hg ppm	CH ₃ HgCl (asHg) ppm	CH ₃ HgCl TotalHg × 100	Intake Times of Fishes per Day
1	61	21.0	15.2	72.3	2
2	59	18.2	13.0	71.4	2
3	59	9.6	7.6	79.2	2
4	59	8.2	6.6	80.5	2
5	59	4.4	3.5	79.5	0.5
6	58	11.0	7.9	71.8	2
7	58	8.4	6.1	72.6	3
8	58	7.3	4.8	65.8	1
9	58	4.4	3.3	75.0	1
10	57	13.1	9.6	73.3	3

Sample No.	Age	Total-Hg (ppm)	CH ₃ HgCl (asHg) (ppm)	CH ₃ HgCl / TotalHg × 100	Intake Times of Fishes per Day
11	57	10.0	7.4	74.0	2
12	57	8.7	8.1	93.1	2
13	56	11.3	6.1	54.0	2
14	55	7.6	4.7	61.8	1
15	52	17.0	10.3	60.6	2
16	52	16.4	13.5	82.3	3
17	51	3.7	1.9	51.4	1
18	50	6.9	5.7	82.6	2
19	49	13.3	10.8	81.2	3
20	47	6.2	3.3	53.2	1
21	43	10.4	7.3	70.2	2
22	42	18.5	12.1	65.4	3
23	41	8.4	5.6	66.7	3
24	40	7.4	5.9	79.7	2
25	39	12.1	10.4	86.0	2
26	38	11.1	7.4	66.7	3
27	35	12.5	9.8	78.4	2
28	34	13.2	9.8	74.2	2
29	29	4.2	3.4	81.0	2
30	22	5.4	4.1	75.9	1
31	22	3.8	3.4	89.5	0
32	20	5.0	3.2	64.0	1
M	9.95	7.24	72.9	1.9	
σ	±4.57	±3.31			

表-2 Total Mercury Contents in Hair of Fishdealer's Children

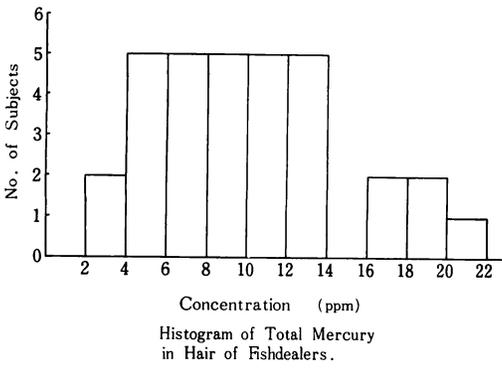
male			female		
Sample No.	Age	Total-Hg (ppm)	Sample No.	Age	Total-Hg (ppm)
1	4	5.0	1	2	3.2
2	5	1.6	2	6	3.0
3	7	2.0	3	7	5.1
4	9	1.3	4	7	3.2
5	10	2.1	5	7	2.7
6	11	0.6	6	7	2.1
7	12	2.0	7	10	4.1
8	13	4.3	8	11	2.4
9	14	3.5	9	16	0.8
10	14	3.2	10	17	3.0
Ave	9.9	2.56	Ave	9.0	2.96

Ave mixed Male and Female
Age 9.5 Total-Hg 2.8±1.0

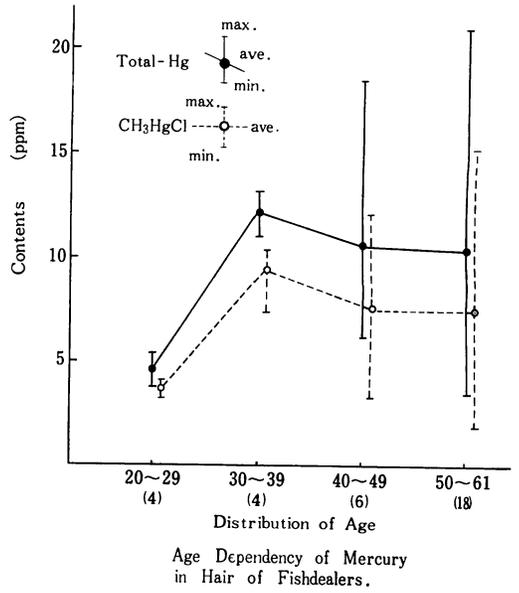
表-3 Total Mercury and Methyl Mercury Contents in Hair due to Environment

Area	sex	number	Total-Hg (ppm)	CH ₃ HgCl (asHg) (ppm)	Me-Hg / T-Hg × 100
Kosaka	♂	208	5.3	3.2	60.4
	♀	180	2.8	1.8	64.3
Hinai	♂	23	4.8	3.0	62.5
	♀	99	2.0	—	—
Nishisen boku	♂	146	6.6	3.8	57.6
	♀	209	2.7	1.6	59.3
Ôuchi	♂	157	4.1	2.2	53.7
	♀	251	3.1	2.0	64.5
Ave.	♂		5.2	3.1	59.6
	♀		2.7	1.8	66.7

☒ 1



☒ 2



☒ 3

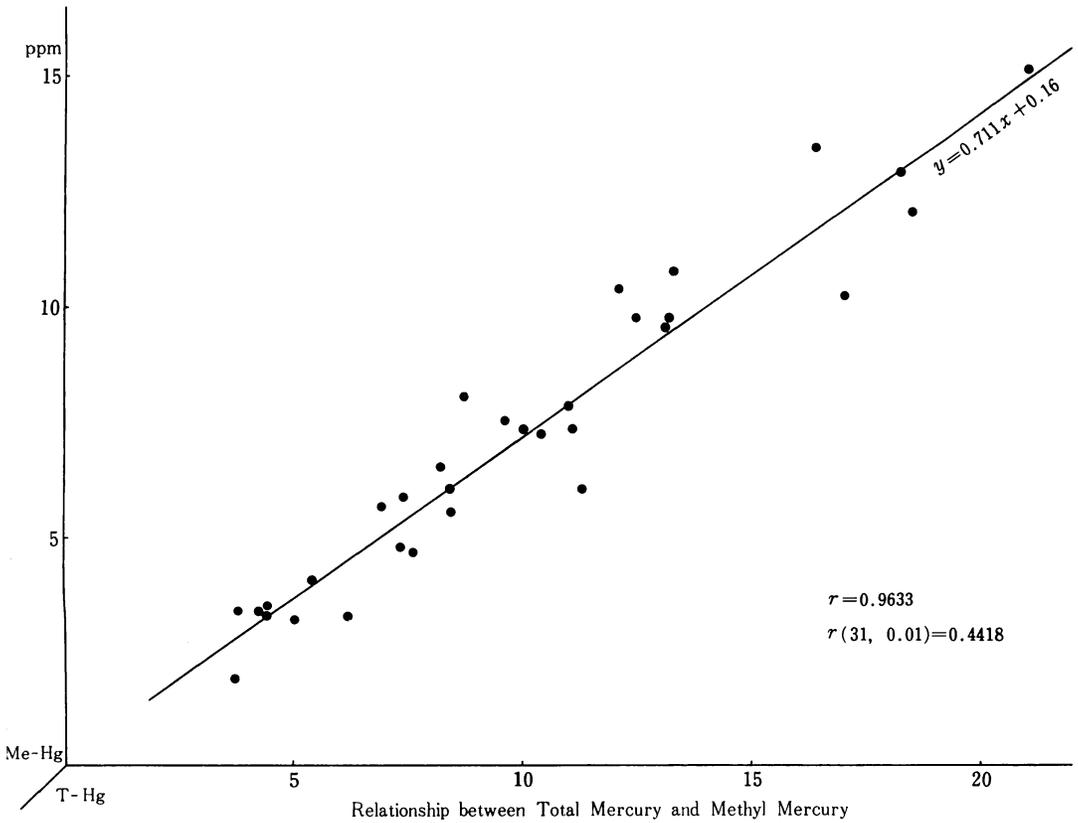
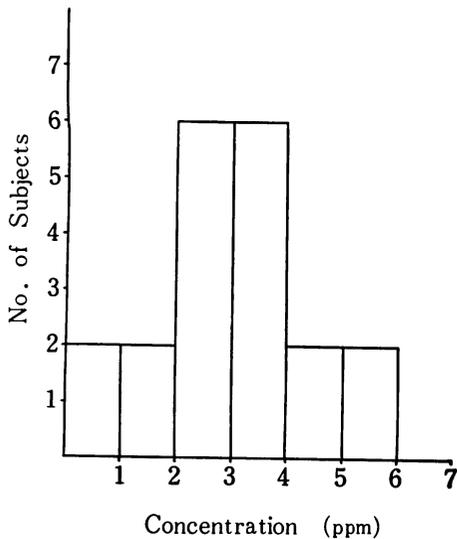


図4



Histogram of Total Mercury
in Hair of Fishdealer's Children

IV 考 察

今回、調査対象として特に一般市民の中で、魚介類摂取量の多いと思われる鮮魚商を選んだ訳であるが、アンケートでもみられるように一日3食のうち平均がほぼ2回で、一般市民と比べかなり多い量と推測される。鮮魚商男子(20才以上)の総水銀平均10.0ppm、は孤塚⁴⁾らの全国を対象とした男子の平均5.42ppmや石井⁵⁾らの大分県民男子の平均5.01ppm、今井⁶⁾らの岐阜県民男子の平均4.74ppm等と比較して約2倍となっている。しかも魚介類摂取回数一日1回以下のグループが5.3ppmで、上記の男子平均と近似しているのに対し、2回以上のグループは11~12ppmと一挙に2倍以上に増加している。毛髪中水銀量と魚介類摂取量との間に相関があるという説は多くの報告⁷⁾⁸⁾にも言われているが、今回の調査も同様な結果となった。しかし10.0ppmは、東京都内鮮魚商⁹⁾の19.3ppmやマグロ漁船員の19.9ppmの約半にすぎない。またメチル水銀の総水銀中にしめる割合は、山中¹⁰⁾のマグロ漁船員の63%、中村¹¹⁾の(男子)58%、秋山¹²⁾の北九州市地区男子の64%よりやや高い72.9%であるが、県内4地区(男子)の場合は60%でほぼ似たような値である。

なお、毛髪中メチル水銀の分析法について三谷¹³⁾らが指摘したように、浸出の際に起るメチル水銀化合物の塩酸による分解や、一夜の浸出操作だけでは十分でないことなどから、上記の測定値をそのままメチル水銀量とは言い切れず、今後の研究課題となろう。

鮮魚商子供の総水銀については、平均値が2.8ppmで、石川県の20才未満の子供(77名平均年齢9.8才)¹⁴⁾らの2.6ppmや名古屋市内小中学生(177名)ら¹⁵⁾の2.5ppmに近い。これは同一家族でも勤務時間の関係から親子の食事時間がずれたり、学校給食などにより他の一般の子供たちとほとんど同じ魚介類摂取量になるであろうことが、大きく影響していると思われる。

なお今回の調査は、対象を特に水銀蓄積量が最も多いグループと目される鮮魚商に絞ったことと、県内4地区のうち大内が農村地区で他が鉱山地区であり、これら混合試料の年齢構成も一定しておらなかったため、一般的な県民の正常値を算出することは出来なかった。

V 結 語

秋田市民市場鮮魚商男子(20才以上、35人)の毛髪中総水銀量は平均(算術)10.0ppm、範囲は21.0~3.7ppmであった。またメチル水銀量は平均7.2ppm、範囲が15.2~1.9ppmで総水銀にしめるメチル水銀の比率は72.9%であり、両者の間には高度な相関が認められた。

更に、同魚商子供(2~17才、20人)については、総水銀平均2.8ppm、範囲は5.1~0.6ppmであった。

県内4地区(小坂、比内、西仙北、大内)住民の毛髪中水銀は総水銀で男子平均5.2ppm、女子平均が2.7ppmメチル水銀は男子が3.1ppm、女子は1.7ppmであり、総水銀中のメチル水銀の比率は男子59.6%、女子66.7%であった。

終りに、試料採取に際し全面的に御協力をいただいた秋田保健所衛生指導課の方々に深謝いたします。

文 献

- 1) 勝又貞一、北林敏郎、池田栄次：秋田県産魚介類の水銀調査について、秋田県衛生科学研究所報、18、73~74、(1974)
- 2) 厚生省：国民栄養の現状、124(1973) 秋田県環境保健部公衆衛生課・昭和45、46年度国民栄養調査成績(秋田県分)
- 3) 芳賀義昭、佐藤志津子、菅生倫子、北林敏郎、豊口徹郎、高山和子、児島三郎：重金属汚染の環境医学的調査研究、秋田県衛生科学研究所報、17、67~75(1973)
- 4) 孤塚寛、磯野秀夫、角田紀子、丹沢瀬登：毛髪の放射化分析(第7報)日本人毛髪中の微量元素の特質、衛生化学、18(1)、1~6(1972)
- 5) 石井芳満、年光隆幸、田部和子、松本美恵子、宮崎善光、高浜桂一、三木基、益田徹郎、神田瑞穂：大分県下に居住する健康人毛髪中の水銀量及び同奥獄川水

- 系住民の尿中カドミウム量の検査成績について，熊本医学会雑誌，44(1)，150～154，(1970)
- 6) 今井準三，白木康一，森本隆司，林峯雄，山田不二造，大橋妙子，傍島賢，林直光，大沢一郎：重金属の人体影響の実態調査（第1報）岐阜県民の毛髪中水銀量について，岐阜県衛生研究所報，第19号，7～14，(1974)
- 7) 山中すみへ，西村正雄，矢崎武，上田喜一：日衛誌 26，(1)，(1971)
- 8) 山口誠哉，松本久男，賀来俊輔，松尾サチ子，立石美保，白水美智子，桑原芳郎，ローリー・デスーザ；産業医学，14，3，(1972)
- 9) 二島太一郎，池田真吾，野牛弘，長崎護，有働亮二，上条宏，三好千種，中村洋子：魚介類多食者の毛髪及び血液中総水銀量に及ぼす影響，日本公衆衛生学雑誌，20(10) 456，(1973)
- 10) 山中すみへ，鈴木三恵，近藤武，上田喜一：マグロおよびマグロ漁船員の毛髪中水銀量（第2報）日衛誌 27(1)，117，(1972)
- 11) 中村俊，浅沼信治，鈴木彰，山口茂男，佐々木喜一郎，阿部栄四郎，柳沢正，島崎邦夫，黒沢和雄，広岡佑三郎：毛髪中の水銀化合物の分析，日本農村医学会雑誌，408～409 (1974)
- 12) 秋山高，中野才子，藤原亮太：毛髪中の総水銀及び有機水銀の測定とその前処理，環境汚染健康影響指標の正常値に関する研究（第1報）159～161 (1974)
- 13) 三谷一憲，山田普子，近藤正人：生体試料中の重金属に関する研究，第3報毛髪中有機水銀の定量について，名古屋市衛生研究所報，20，68～73 (1973)
- 14) 加藤充哉，中川千枝：石川県におけるひと頭髪中の重金属調査成績，環境汚染健康影響指標の正常値に関する研究（第2報），96～106 (1975)
- 15) 近藤正人，三谷一憲，星野道雄，土屋博信，児玉京子：名古屋市における頭髪中総水銀濃度の分布に関する研究（第2報），環境汚染健康影響指標の正常値に関する研究（第2報），149～158 (1975)