

# 自然環境における重金属の分析に関する研究(第3報)

—岡山県民の毛髪中水銀—

圓 堂 稔\*, 石 井 猛\*

昭和50年9月16日受理

## 概 要

自然環境中の重金属による汚染は人体にとっては特に重大である。人体の重金属汚染指標としては毛髪中の重金属値が用いられている。本研究では岡山県民の毛髪中水銀量を知るために湯原, 湯郷, 奥津, 備前原地域において採取した毛髪について還元気化原子吸光分析法により分析した。その結果, 湯原地域  $4.57 \pm 1.81 \mu\text{g/g}$ , 湯郷地域  $4.21 \pm 1.26 \mu\text{g/g}$ , 奥津地域  $5.98 \pm 2.05 \mu\text{g/g}$ , 備前原地域  $3.36 \pm 1.35 \mu\text{g/g}$ , 全体では  $4.33 \pm 1.58 \mu\text{g/g}$  となり正常値の範囲内であった。また試料提供者のうち  $3.5 \sim 4.0 \mu\text{g/g}$  を示す者が最も多かった。湯原, 湯郷, 奥津地域の試料提供者は温泉利用者がほとんどであったが, 温泉中に含有される総水銀量と毛髪中総水銀量との関係は認められなかった。

## 1. 緒 言

産業の発展にともない人為的な自然環境の汚染がますます増大しているのが現状である。その中において重金属の生体におよぼす影響は特に重大である。現在, 人体の重金属指標として毛髪中の重金属量が用いられている。我国においては環境汚染健康影響指標の正常値に関する研究が昭和48年から環境庁によって実施されているが, まだ一部の値しか示されておらず全国値は得られていないのが現状である。岡山県においては魚貝類の水銀汚染騒動のあった昭和48年に水銀汚染の疑われる地区の総点検が, 岡山衛生研究所により実施されたのみであり岡山県民の重金属値としては示されていない。従って, 本研究では重金属中の重要成分と思われる水銀について検討した。

我国は環太平洋水銀鉱床群の中に位置し, 水銀鉱山も非常に多く「続日本記」の巻1に水銀の四大産出国として, 常陸国, 備前国(岡山県和気郡和気町藤野に位置し昭和19年頃まで採掘しており今も水銀精製工場が残っている。)伊予, 日向があげられている。また, 地名として丹生, 丹布, 仁保, 仁井, 赤坂, 赤沢等, また丹生神社(丹生都比売と称する美しい女神)等の名残りがあることからも察知することができる。

自然環境中における水銀の分布はかなり地域差を示すが, 諸外国の土壤中水銀濃度は10

\* 理学部応用化学科

～150 ppb であるのに対して我国では 200～300 ppb という高濃度のバックグラウンドを示す水銀汚染国である。環境中の水銀の源は自然作用によるバックグラウンド汚染と、人為的活動による汚染の二つが考えられる。これらによる汚染のサイクルを図. 1 に示した。この中で最も重要と思われるのは生物学過程における食物連鎖による生物学的濃縮および、

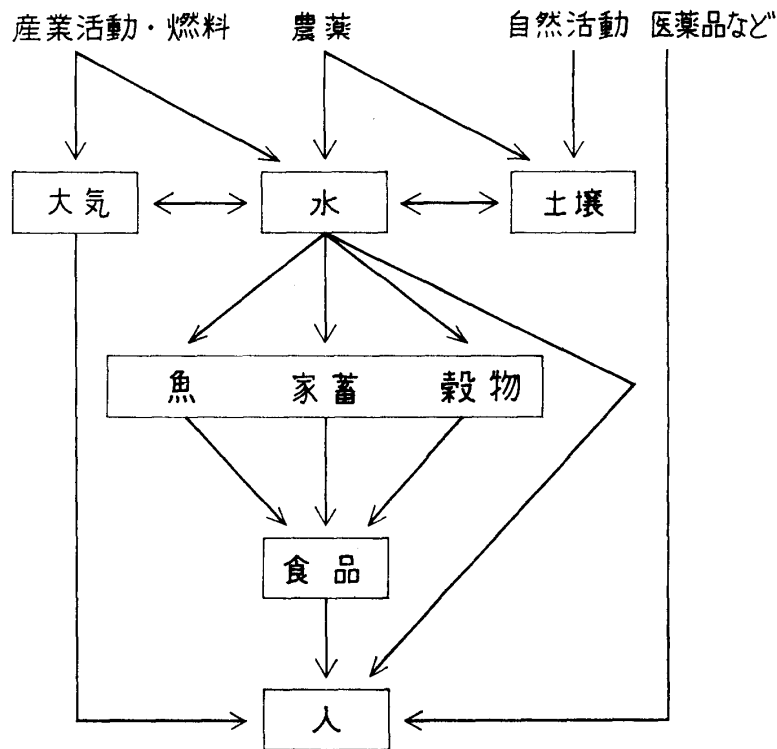
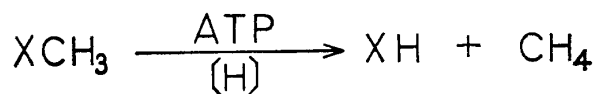
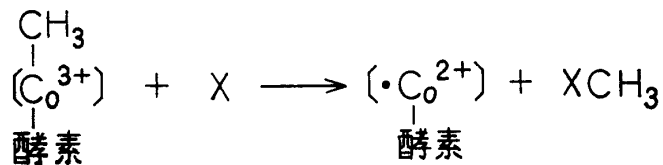
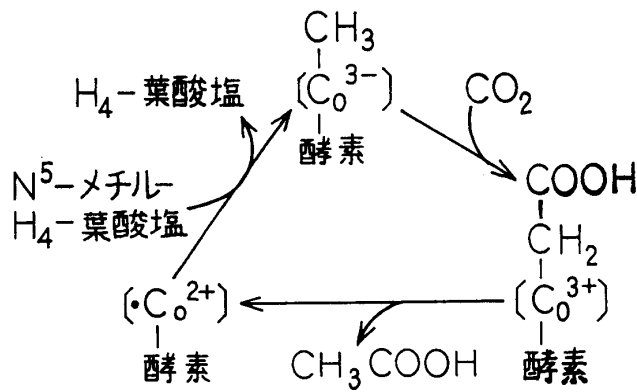
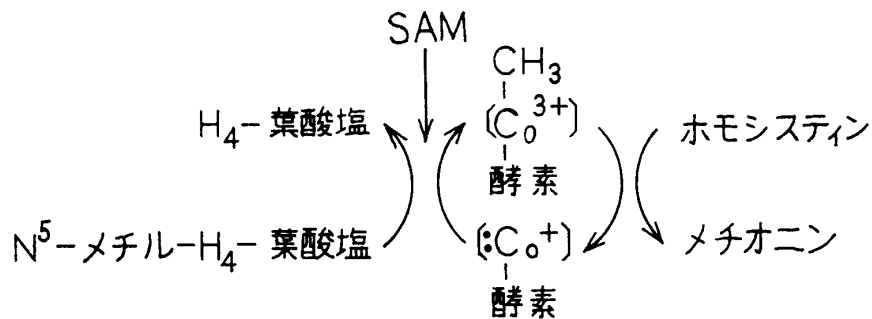


図 1. 環境中水銀との接触

表 1. 無機水銀, 有機水銀の人体におよぼす影響<sup>14)</sup>

	金属水銀・無機水銀	有機水銀	
		フェニール水銀	アルキル水銀 (特にメチル水銀)
急性中毒症状	流涎, 口内炎, 下痢, 腎障害(乏尿, 血尿, 尿毒症), 経気道では気管障害	口内炎, 腎障害など, 無機水銀とよく似る. 皮膚の接触では潰瘍	手指, 口唇の知覚異常, 倦怠感, 不眠など, 慢性中毒へ移行するものもある.
慢性中毒	症 状	知られていないが無機水銀と同様と考えられている.	視野狭窄, 聴力障害, 知覚障害, 運動失調.
	吸収代謝および排泄	水銀蒸気は経気道で50-70%, 昇汞は経口で10%前後血球より血清に多い. 腎に最も多く蓄積, 尿から多く排泄される.	経口で40-60%と考えられている. すみやかに無機水銀に分解されて左に同じ.
	蓄積性	腎>肝に蓄積, 他の臓器は少ない.	生物学的半減期70日, 肝, 腎, 脳に徐々に蓄積水俣病, イラク種麦事件, 人血漿事件, 水虫事件.
発 症 例	多くの水銀鉱山の職業病, その他水銀蒸気の慢性中毒は多い. 無機水銀の慢性中毒は少ない.	農薬散布時の皮膚症状, 慢性中毒例は知られていない.	

無機水銀のメチル化である。青木<sup>1)</sup>によるこれらの過程により自然界に蓄積、濃縮された水銀のうち50~70%がメチル水銀であると述べている。自然界に存在する無機水銀からメチル水銀への生成については 1) 生化学的なメチル基の転移反応としてのメチル化反応<sup>2) 3) 4)</sup>, 2) Jensen と Jernelöv<sup>5)</sup> による報告, 3) メチルコバラミンによる水銀のメチル化<sup>6) 7) 8) 9)</sup>, 4) *Clostridium cochlearium* による水銀のメチル化<sup>10)</sup> 等があげられている。転移するメチル基の形としては  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3^-$ , および  $\cdot\text{CH}_3$  (ラジカル) の三種類が考えられるが、水銀の転移の場合には  $\text{CH}_3^-$ ,  $\cdot\text{CH}_3$  のいずれかであると思われる。SAM の系と THF の系はメチル基を  $\text{CH}_3^+$  でのみ放出するため水銀の転移系としては考えがたく、



(c) メタンの生成<sup>4)</sup>

図 2. メチルコバラミンの関与する生化学反応

現在ではメチルコバラミンの関与する系が主として考えられている。メチルコバラミンの関与する生化学反応としてはこれまでに次の三つの反応が知られている。(a) メチルコバラミンの関与するホモシスチンからメチオニンが合成される系。(b) *Clostridium thermoaceticum* で  $\text{CO}_2$  が合成される系。(c) メタン発酵でメタンが生成される系で、各々図. 2 (a)<sup>2)</sup>, (b)<sup>3)</sup>, (c)<sup>4)</sup> に示した。その他エチル水銀の生成<sup>11)</sup>, 硫化水銀の生成<sup>12)</sup>, 酢酸フェニル水銀からジフェニル水銀の生成<sup>13)</sup> 等も確認されている。これら、無機、有機水銀の人体におよぼす影響について表. 1 に示した。この様に無機水銀の有機水銀化が知られている中において水銀量を知るには総水銀として知る方が適当と思われ、本研究では岡山県民の毛髪中に含有される水銀を総水銀として算出した。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料採取

本研究に用いた頭髪は図. 3 に示した地域において、昭和50年4月30日(湯郷地域)、5月1日(湯原地域)、5月2日(奥津地域)、5月10日(備前原地域)に採取した。試料提供者に対しては表. 2 の様なアンケートを実施し、考察した。

表2. 試料提供者アンケート

試 採	毛 髪 No.
採取年月日	年 月 日
採 取 地	BB, BS
所 在 地	市, 町, 村
氏 名	才. 男. 女
住 所	市. 町. 村
職 業	現無 無の場合何年前まで何をしていたか
在 住 歴	年
主 食	保有米. 配給米. パン
し 好	魚. 肉 週 回
飲 料 水	上水道. 井戸水
温泉利用回数	月. 週. 日 回
そ の 他	パーマ, 毛染,

2-2 試料洗浄  
採取した試料は尼崎市立衛生研究所方式<sup>15)</sup>により洗浄した後、酸処理を施したシャーレに移しシリカゲルデシケーター中に保存し洗浄済試料として定量操作に供した。

### 2-3 試料疎解

試料0.5 gを精秤したのち、神奈川県衛生研究所方式<sup>16)</sup>に従って硫酸-硝酸-過マンガン酸カリウムにより還流冷却器を付して加熱湿式灰化したのち、500 mlにメスアップした。また別に試料を用いないで同様に操作を行ない、空試験溶液とした。

### 2-4 測定

本実験に用いた測定装置は前報<sup>17) 18)</sup>と同様、平沼産業製還元気化原子吸光分析装置Hg-1型を使用した。本装置は濃度直読方式であり読取誤差を生じやすいため、レコーダーを接続して、ピークの高さより試料中の水銀濃度を求めた。

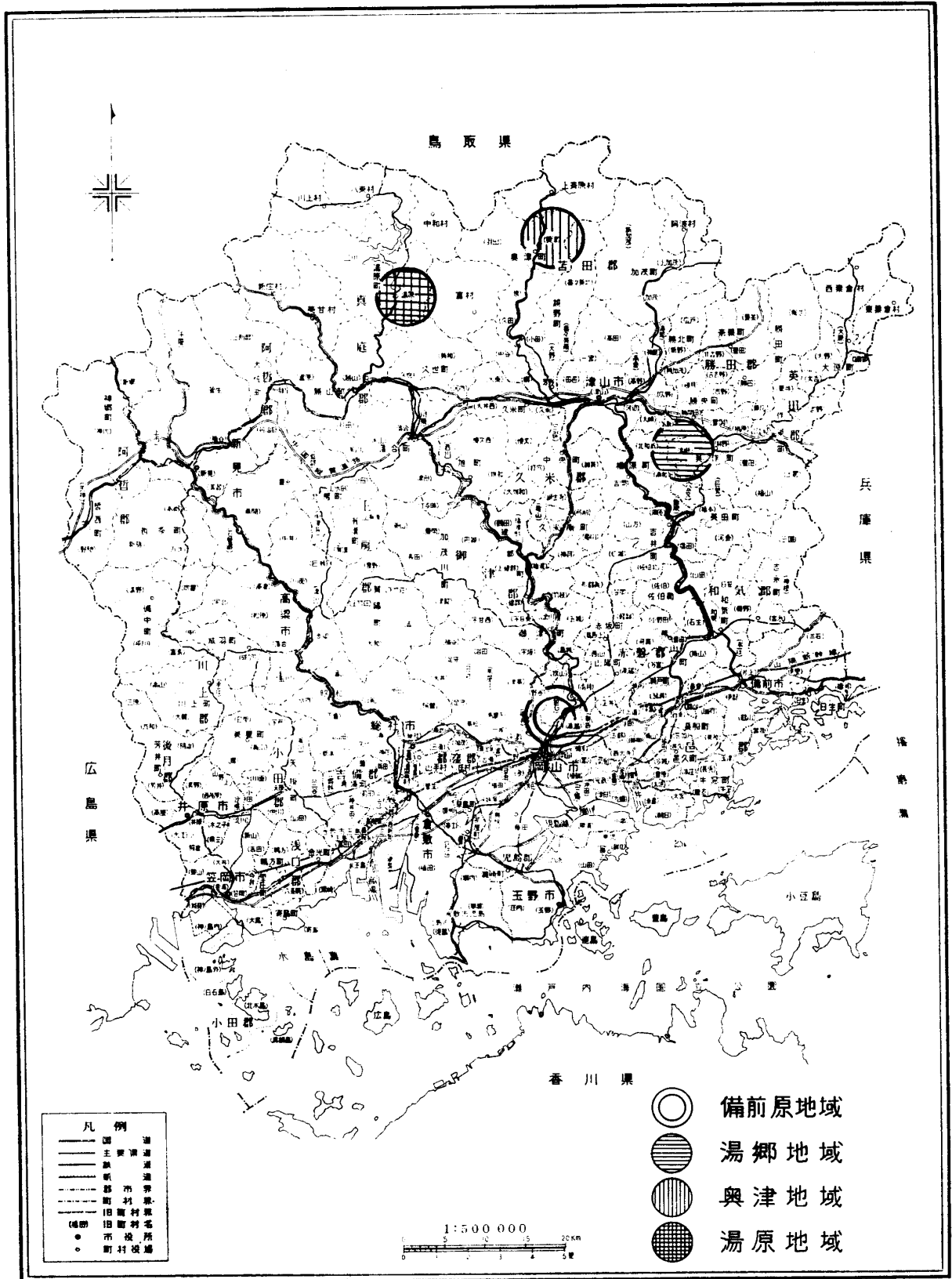


図 3. 毛髪試料採取地域図

3. 実験結果

3-1 湯郷地域住民の毛髪中の総水銀量

湯郷地域住民の毛髪中総水銀量を表. 3 に示した. その結果, 最小値は男性 (18才) の

表 3. 湯郷, 奥津地域住民の個人別毛髪中総水銀量  
および関連試料

	性 別	年 令 (才)	在 住 歴 (年)	職 業	毛 染	パー マ ネ ント	飲料水	主食	魚肉	温用	Hg 量 ( $\mu\text{g/g}$ )	男女別 平均値 ( $\mu\text{g/g}$ )	平均値 ( $\mu\text{g/g}$ )
							井戸 水道	配給 米	(週 何回)	回数 (週 何回)			
湯 郷 地 域	♂	18	10	学 生			○	○	○(2)	7	2.74	4.40±1.47	4.21±1.26
	〃	49	49	農 業			○	◎	△(3)	—	4.78		
	〃	7	7	小 学 生			○	○	△(7)	7	3.79		
	〃	71	40	温 泉 会 社			○	○	△(2)	7	6.76		
	〃	74	74	無 職			○	◎	△(3)	—	3.19		
	〃	23	4	調 理 師			○	○	△(7)	7	5.15		
	〃	8	8	小 学 生			○	○	△(3)	7	3.17	3.98±1.06	
	〃	31	9	美 容 業	○		○	◎	○(3)	7	4.26		
	〃	33	2	主 婦		○	○	◎	○(5)	7	2.86		
	〃	51	12	主 婦		○	○	○	○(7)	7	5.57		
奥 津 地 域	♂	64	20	建 築 業			○	○	○(4)	—	6.39	7.10±1.00	5.98±2.05
	〃	43	14	自 由 業			●	○	△(5)	7	7.80		
	〃	51	30	サービ ス業			○	◎	△(1)	7	3.76		

2.74  $\mu\text{g/g}$ , 最高値は男性 (71才) の 6.76  $\mu\text{g/g}$  であった. 全体では  $\bar{X}\pm u=4.21\pm 1.26$   $\mu\text{g/g}$  で, 男性については  $4.40\pm 1.47$   $\mu\text{g/g}$ , 女性については  $3.97\pm 1.06$   $\mu\text{g/g}$  となり, 女性の方が若干低い値を示した. 本調査対象者のほとんどが毎日温泉の利用者であった.

3-2 奥津地域住民の毛髪中総水銀量

奥津地域住民の毛髪中総水銀量を表. 3 に示した. その結果, 最小値は女性 (30才) の 3.76  $\mu\text{g/g}$ , 最高値は男性 (43才) の 7.80  $\mu\text{g/g}$  であった. 全体では  $\bar{X}\pm u=5.98\pm 2.05$   $\mu\text{g/g}$  となり, 湯郷地域よりわずかながら高い値を示した. 調査対象者が少なかったが男性については  $7.10\pm 1.00$   $\mu\text{g/g}$  であった.

3-3 湯原地域住民の毛髪中の総水銀量

湯原地域住民の毛髪中総水銀量について表. 4 に示した. 最小値は女性 (30才) の 2.27  $\mu\text{g/g}$ , 最高値は男性 (39才) の 7.57  $\mu\text{g/g}$  であった. 全体では  $\bar{X}\pm u=4.57\pm 1.81$   $\mu\text{g/g}$  で, 男性については  $5.89\pm 1.42$   $\mu\text{g/g}$ , 女性については  $3.25\pm 0.99$   $\mu\text{g/g}$  となり, 女性の方が低い値を示した. また本調査対象者のほとんどが魚の常食者, 温泉を毎日利用して

表4. 湯原, 備前地域住民の個人別毛髪中総水銀量  
および関連試料

性別	年齢(才)	在住歴(年)	職業	毛染	パーマメント	飲料水	主食	魚肉	温泉回数 (週何回)	Hg量 ( $\mu\text{g/g}$ )	男女別 平均値 ( $\mu\text{g/g}$ )	平均値 ( $\mu\text{g/g}$ )
						水道	配給米	(週何回)				
湯原地域	♂	13	3	中学生		●	○	○(-)	7	5.77	5.89 $\pm$ 1.42	4.57 $\pm$ 1.81
	♀	20	17	無職		○	○	○(7)	7	4.10		
	♀	40	30	農業者		●	◎	△(4)	4	6.10		
	♀	39	19	理容業		●	○	△(3)	7	7.57		
	♀	25	25	店員		○	○	△(2)	7	2.70		
	♀	46	20	会社員	○	○	○	△(3)	7	3.49		
	♀	30	8	飲食業員		○	○	△(7)	7	2.27		
備前地域	♀	45	20	店員		○	○	△(3)	7	4.53	3.36 $\pm$ 1.35	
	♂	35	35	運送業		○	○	△(2)	-	5.80		
	♀	7	7	小学生		○	●	○(6)	-	1.77		
	♀	27	27	理容業員		○	○	○(3)	-	3.87		
	♀	28	28	教員		○	◎	△(3)	-	3.85		
	♀	19	19	学生		○	○	○(2)	-	4.48		
	♀	44	44	無職		○	◎	△(4)	-	3.95		
湯原地域	♀	53	15	開業医	○	○	◎	△(3)	-	3.64	3.10 $\pm$ 1.22	3.36 $\pm$ 1.35
	♀	59	20	無職		○	◎	△(3)	-	1.70		

いる者であった。

3-4 備前地域住民の毛髪中の総水銀量

備前地域住民の毛髪中総水銀量について表.4 に示した。その結果、最小値は女性(59才)の1.70  $\mu\text{g/g}$ 、最高値は男性(35才)の5.80  $\mu\text{g/g}$ であった。全体では  $\bar{X} \pm u = 3.36 \pm 1.35 \mu\text{g/g}$  で、男性については  $3.95 \pm 1.46 \mu\text{g/g}$ 、女性については  $3.10 \pm 1.22 \mu\text{g/g}$  となり、女性の方が若干低い値を示した。本調査地域においては温泉利用者が全くなく、また魚の常食者がほとんどであった。

4. 考察

日本国民の毛髪中総水銀量については10  $\mu\text{g/g}$  以下と言われている。また星野ら<sup>19)</sup>は国内在住者の平均値は  $6.0 \pm 2.88 \mu\text{g/g}$  と示しており、この値を湯郷, 奥津, 湯原, 備前原の4地域の  $\bar{X} \pm u = 4.33 \pm 1.58 \mu\text{g/g}$  と比較してみると正常値の範囲内であった。

男女差については狐塚ら<sup>20)</sup>によると算術平均値で男子 5.42  $\mu\text{g/g}$ 、女子 4.62  $\mu\text{g/g}$ で、女性の方が若干低いとしている。また、このことは狐塚<sup>21)</sup>による男女別ヒストグラムからも明らかとなっている。本調査地域全体の男性値は 4.94  $\mu\text{g/g}$  となり若干低い値を示したが、地域別の男性値では奥津, 湯原地域においてわずかながら高い値を示した。しかし、

岡山県衛生研究所が昭和48年に水銀汚染騒動のあった際に瀬戸内沿岸住民について毛髪中水銀量を測定した結果<sup>22)</sup>と比較するとほぼ同様の値であった。また女性についてみると、本調査地域全体では $3.53 \mu\text{g/g}$ となり狐塚ら<sup>20)</sup>の示した値より約 $1 \mu\text{g/g}$ 低かったが、岡山県衛生研究所の結果<sup>22)</sup>との比較では約 $1 \mu\text{g/g}$ 高い値となり、女性の水銀汚染が全地域ともわずかながら進行している様に思われた。

本研究結果を地方衛生研究所全国協議会環境保健部会の示した値<sup>15)</sup>と比較してみると、新潟県民では $3.31$ 、名古屋市民 $3.68$ 、京都府民 $3.17$ 、大阪府民 $2.59 \mu\text{g/g}$ を示されており岡山県民の算術平均値より約 $1 \mu\text{g/g}$ 低い値となっているが、これらの相違については明らかにすることが出来なかった。

図.4に毛髪中総水銀量度数分布ヒストグラムを示した。図.4からも明らかなように正

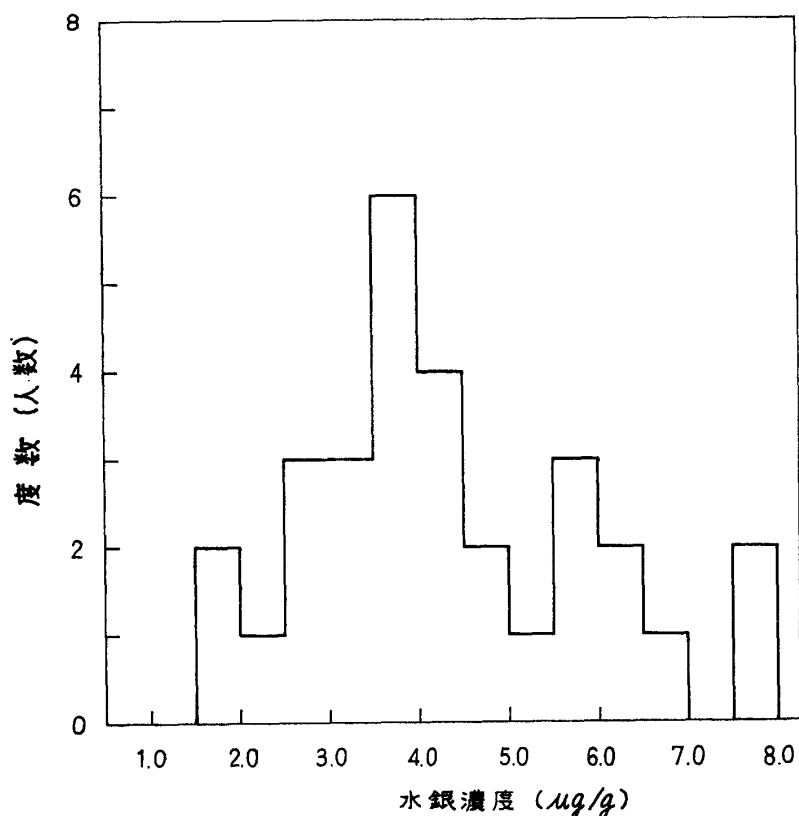


図 4. 毛髪中総水銀量と度数分布ヒストグラム

規分布は示さなかったが、試料提供者中 $3.5\sim 4.0 \mu\text{g/g}$ を示す者が最も多く、全体の20%を示した。

毛髪中総水銀量と年齢との関係について知るために表.5に毛髪中総水銀量と年齢別比較を示した。狐塚<sup>21)</sup>によると成人における年齢差は認められないと述べている。また長谷川ら<sup>23)</sup>によると二才以上から急速に毛髪中総水銀量が増加する傾向を示すと述べているが、表.5からも明らかなように特に年齢と水銀量との関係は認められなかった。



本研究の過程において湯郷, 奥津, 湯原地域の試料提供者のほとんどが温泉を毎日利用しているのに対して, 備前原地域住民は全く温泉を利用しておらず, 地域別水銀濃度の比較では備前原地域に比べて他の三地域が比較的高い値を示したため, 温泉中に含有される水銀による影響と思われたが, 湯郷, 奥津, 湯原(美作三湯)の温泉中に含有される水銀について中川の示した方法<sup>24)</sup>, および著者の

表5. 毛髪中水銀量と年齢別比較

年齢(才)	人数 ( )は男性	総 Hg 量平均値 ( $\mu\text{g/g}$ )
0 ~ 9	3 (2)	2.91 $\pm$ 1.04
10 ~ 19	3 (3)	4.33 $\pm$ 1.52
20 ~ 29	5 (4)	3.93 $\pm$ 0.87
30 ~ 39	6 (2)	4.46 $\pm$ 1.95
40 ~ 49	6 (3)	5.11 $\pm$ 1.59
50 ~ 59	4 (0)	3.67 $\pm$ 1.58
60 ~ 69	1 (1)	6.39
70 ~	2 (2)	4.98 $\pm$ 2.52

示した方法<sup>17)</sup>により測定した結果, これらの泉質はアルカリ性単純温泉であり, 美作三湯中に含有される水銀量はいずれも検出限界以下を示した. また地下水(井戸水)について調査した結果も, 検出限界以下となり, 温泉中水銀, 地下水(井戸水)による住民への影響は全くないと考えられた.

本研究で用いた分析方法<sup>15)</sup>について回収率を毛髪 0.5g を精秤し, 水銀標準溶液 0.5 $\mu\text{g}$  を添加した試料を用いて測定した結果は104.17%となり満足する結果であった.

### 総括

- 1) 本研究による全体および, 地域別男女別の値は正常値の範囲内であり, また年齢の推移と毛髪中総水銀量との関係は認められなかった.
- 2) 試料提供者のうち 3.5~4.0  $\mu\text{g/g}$  を示す者が最も多かった.
- 3) 温泉, 地下水中に含有される水銀濃度はすべて検出限界以下であり, 住民の毛髪中総水銀量との関係は認められなかった.
- 4) 本研究に用いた回収率は104.17%であった.

[昭和50年11月16日. 日本化学会中国, 四国支部合同岡山大会(岡山大学)において講演予定]

### References

- 1) 青木 弘, 日衛誌, **24**, 546 (1969)
- 2) R. T. Taylor, H. Weissbach, *Arch. Biochem. Biophys.*, **192**, 745 (1969)
- 3) L. Ljungdahl, E. Irion, H. G. Wood, *Biochemistry.*, **4**, 2771 (1965)
- 4) J. M. Wood, *Chem Eng. News* July., **5**, 25 (1971)
- 5) S. Jensen, A. Jernelöv, *Nature.*, **223**, 753 (1969)
- 6) J. M. Wood, F. S. Kenndy, C. G. Rosen, *ibid.*, **220** 173 (1968)
- 7) N. Imura, E. Sukegawa, S. Pan, K. Nagao, *J. Kim, T. Kwan.*, 1248 (1971)
- 8) 浮田忠之進, 井村伸正, 科学, **41**, 586 (1971)
- 9) L. Bertilsson, H. Y. Noujahr, *Biochemistry.*, **10**, 2805 (1971)
- 10) Y. Yamada, K. Tonomura, *J. Ferment. Technol.*, **50**, 159 (1971)
- 11) 喜田村正次, 住野公昭, 平野昌彦, 日衛誌, **24**, 76 (1969)

- 12) C. Zambonelli, *Ann. Microbiol. Enzimol.*, **8**, 93 (1958)
- 13) F. Matsumura, Y. Gotoh, G. M. Boush, *Science.*, **173**, 49 (1971)
- 14) 喜田村正次, 住野公昭, 臨床検査, **16**, (9) 97 (1972)
- 15) 地方衛生研究所全国協議会環境保健部会, 環境汚染健康影響指標の正常値に関する研究(第1報), 環境庁委託 (1974)
- 16) 神奈川県公害対策事務局, 公害関係の分析法と解説 (1974)
- 17) 圓堂貢令, 土井 章, 石井 猛, 日本分析化学会第24年会予稿集 (北海道大学) (1975)
- 18) 圓堂 稔, 錦織良正, 辻 紀行, 土井 章, 石井 猛, 日本化学会中国, 四国支部合同岡山大会予稿集 (岡山大学) (1975)
- 19) 星野乙松, 丹沢圭子, 長谷川嘉成, 浮田忠之進, 衛生化学, **12**, 90 (1966)
- 20) 狐塚 寛, 磯野秀夫, 角田紀子, 丹羽瀬賢, 衛生化学, **18**, (1) 1 (1972)
- 21) 狐塚 寛, 衛生化学, **18**, (1) 7 (1972)
- 22) 熊城一男, 池田己喜子, 津島由紀子, 長尾 寛, 額田 要, 矢野春夫, 大上忠正, 三宅英吉, 岡山県衛生研究所年報, **21**, 48 (1974)
- 23) 長谷川敬彦, 伊地知令子, 名古屋大学環境医学研究所年報, **XXIV** 205 (1973)
- 24) 中川良三, 日本化学会誌, (1) 71 (1974)

## Study of Heavy Metal Analysis under Environment in Nature (No. 3)

— Mercury content in the human hairs, a part of human body, in the inhabitants in Okayama Pref. —

Minoru ENDOH\* and Takeshi ISHII\*

Heavy metal contamination under environment in nature is very serious for human body. Heavy metal value in human hairs has been having a reliable source for an index of the above-mentioned contamination. Those hairs collected as investigating object in the area of Yubara, Yunogo, Okutsu and Bizen Hara were analyzed by method of the Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry.

And as the result, its value indicated  $4.57 \pm 1.81$  in Yubara,  $4.21 \pm 1.26$  in Yunogo,  $5.98 \pm 2.05$  in Okutsu, and  $3.36 \pm 1.35$   $\mu\text{g/g}$  in Bizen Hara. And all total value indicated  $4.33 \pm 1.58$   $\mu\text{g/g}$  in those area as a whole. But those indications showed within the limitation of normal value. Also most of those values indicated 3.5~4.0  $\mu\text{g/g}$ . Those suppliers in the area of Yubara, Yunogo, and Okutsu were customers for using Hot Spring. But the relation between Mercury content in Hot Spring and Mercury content in the human hairs at all total amount was not recognized.

\* Faculty of Applied Chemistry Department of Science, Okayama College of Science, Ridai-cho, Okayama-city, 700, Japan.