

## 有明海ベントスのカドミウム, 水銀含量 および両金属の新定量法

榎本 則行・豊留 敏郎

(食糧管理化学教室)

昭和53年10月14日 受理

### Cadmium and Mercury Contents of Benthos from the Ariake Sea and a New Method for Determination of These Metals

Noriyuki ENOMOTO and Toshiro TOYODOME

(Laboratory of Food Hygienic Chemistry)

Received October 14, 1978

#### Summary

1. A method was devised for simultaneous preparation of Cd- and Hg-containing fractions from a sample for their atomic absorption spectroscopic determination. This method is useful when only small amounts of samples are available.

2. The Cd and Hg contents of benthos collected in the Ariake Sea in 1974, 1976 and 1977 were presented. The comparison of these Cd contents with that of benthos collected in 1972 suggests that the Cd content of benthos tends to fall year after year.

有明海産魚介類<sup>1,2)</sup>, 海底土<sup>3)</sup>などの調査によって, 有明海がカドミウム (Cd) で汚染されていることが明らかにされ<sup>4)</sup>, さらにプランクトン, ベントスなどの Cd 含量調査の結果<sup>5)</sup> は, 水産生物の Cd 含量と食性との関連性や生物濃縮の可能性などを示すものと解釈された。

著者は, 昭和47年から有明海ベントスの Cd 含量調査を行なっているが, 本報は前報<sup>5)</sup> に引続いでの調査結果のまとめである。

昭和48年には, いわゆる第3の水俣病さわぎがおこり, 有明海は水銀 (Hg) 汚染の疑いも新たに生じたりしたので, ベントスの Cd 含量調査にあたっては Hg も測定項目に加えた。しかし, ベントスは採取できる試料量が少ないので, 通常の測定法では Cd か Hg かのどちらか一方だけしか測定することができないことが多かった。そこで, 少量 (5g 前後) の試料でも Cd と総 Hg の両方を定量できる方法を考案したので, これもあわせて報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試料

分析に供したベントスは, 昭和49年9月, 51年6月, 52年9月に, 九州大学理学部天草臨海実験所の菊池, 田中両氏によって採取, 同定されたものである。試料は採取直後に10%フォルマリン固定をされ, 持ち帰った後75%エタノール浸漬とされて送付されてきた。試料採取地点を Fig.

本研究は, 文部省特定研究費 (代表者 長崎大学入江春彦教授) による。



Fig. 1. Sampling stations in the Ariake Sea.

1に示した。

## 2. Cdおよび総 Hg の定量法

後述 (Fig. 2) の方法によって測定した。Cdのみを測定する場合は、試料を前報<sup>1)</sup>に準じ低温灰化して定量した。

## 実験結果および考察

### 1. Cdおよび総 Hg の同時定量法

定量法の概略を Fig. 2 に示した。

Fig. 3 の二口フラスコ A に試料を入れ、所要試薬を加えて、B のコックを開けたままで加熱分解を行なう。黄褐色の煙(亜硝酸ガス)の発生がなくなり透明な黄色になったら加熱をやめて室温にまで冷却する。滴下ロート E から過塩素酸を加え B のコックを閉めて、さらに加熱すると無色～淡黄色の透明分解液がえられる。この分解液に水および尿素液を加えて10分間加熱し、亜硝酸を完全に分解する。冷後、全液を分液漏斗に移しチモールブルーが赤色を呈することを確かめ(必要ならば硫酸を加える)、所要試薬を加えて充分に振盪し、Hg をジチゾネート(黄色)としてクロロホルム層に抽出する。この抽出は、クロロホルム層がジチゾンの緑色のままであるまでくり返し行なう。黄色のクロロホルム抽出液をもとの A に移し、過マンガン酸カリを加えて、再び Fig. 3 の装置を組む。B のコックを開いて上述の加熱分解の際の溜液を A に流下させ、B のコックを閉めて徐々に加熱(約10分間)するとクロロホルムは C にたまる。冷後、20% 塩酸ヒドロキシルアミンで色を消し、定容にして原子吸光分光光度計で Hg を測定する。

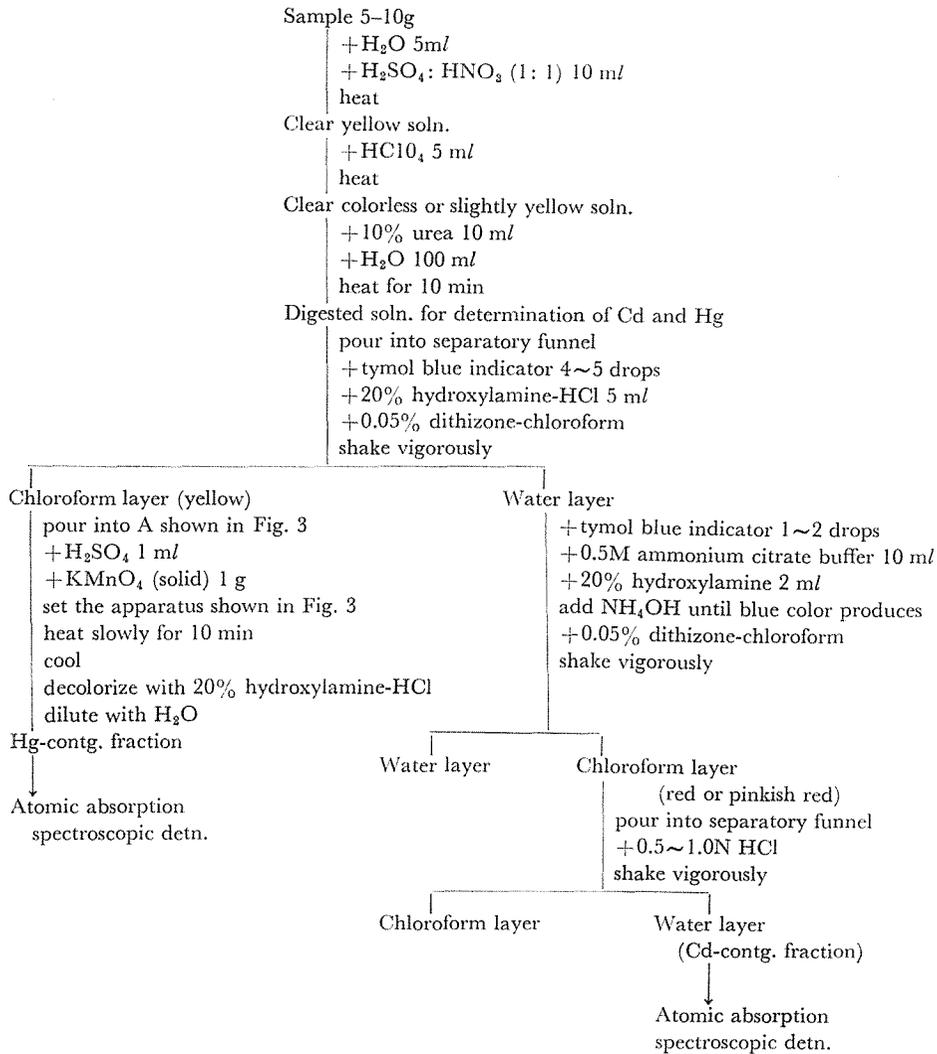


Fig. 2. Procedure for simultaneous preparation of Cd- and Hg-containing fractions from a sample.

一方，Hg抽出後の分液漏斗中の水層にはチモールブルーが青色になるまで濃アンモニア水を加え，所要試薬を加えて充分に振盪する．クロロホルム層が赤～桃赤色を呈する間は，くり返し抽出を行なう．クロロホルム層が緑色のままであるまで抽出を行なうのは，Hgの場合と同様である．このクロロホルム抽出液を別の分液漏斗に入れて水洗後，適量（1～2ml）の0.5～1N塩酸を正確に加えて振盪するとCdなどの金属類は塩酸に転溶する．赤～橙赤色のクロロホルム層が緑色を呈すれば，転溶は完全である．この塩酸溶液を用いて，原子吸光分光光度計でCdを測定する．

使用する試薬のうち，20%塩酸ヒドロキシルアミン液と0.5Mクエン酸アンモニウム緩衝液（pH約9.5）とは，あらかじめ分液漏斗中で0.05%ジチゾン・クロロホルム溶液とともに振って，混在する金属類を除去した．すなわち，20%塩酸ヒドロキシルアミン液はまず酸性pH（チモールブルーの色が赤，pH調整には硫酸を使用）下で，クロロホルム層が黄色を呈する間はこれを分離，除去して緑色を呈するまで振盪をくり返し，つぎに濃アンモニア水を加えてpHを上

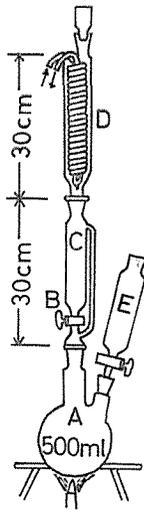


Fig. 3. Apparatus for digestion of organic materials for determination of Hg.

の含量として求められることになる。新鮮な試料の場合は、各種試料との比較に耐えうる値としてえられるが、著者らが本実験において取扱ったようなホルマリン固定、アルコール浸漬標本の場合は、標本にしてからの経過日数によって試料の水分含量が変わり、またその変化の度合いは標本生物の種類によって当然異なっている。したがって、水分のかなり多い試料も脱水状態のかなり進んだ試料も、全く同じように生重量として含量計算がなされるところに大きな弱点が生じている。昭和49年および51年のベントスの、Cd および Hg 含量は本測定法によるものであるが、上記のような点を考慮しなければならない。したがって、試料相互の厳密な量的比較には余り意味がなく、Cd あるいは Hg が多いもの、少ないものというような概観的判断の資料としてみなければならないことを断っておく必要がある。

## 2. ベントスの Cd および Hg 含量

### 2.1 昭和49年度

結果を Table 1 に示した。

Table 1 Cadmium and mercury contents of benthos from the Ariake Sea in September 1974 (ppm/wet matter)

Station	Sample	Cd	Hg
1	Yokonagamodoki <i>Asthenognatus inaequipes</i>	0.14	0.097
2	Sarubou <i>Scapharca subcrenata</i>	4.48	0.102
	Goisagigai <i>Macoma tokyoensis</i>	0.08	0.095
4	Ikarinamako <i>Leptosynapta</i> sp.	0.13	0.029
	Akashitabirame <i>Cynoglossus joyneri</i>	0.05	0.042
5	Hanatsumetagai <i>Neverita reiniana</i>	0.23	0.127
	Akashitabirame <i>Cynoglossus joyneri</i>	0.04	0.063
	Sunahitode (flesh) <i>Luidia quinaria</i>	0.08	0.104

げ(チモールブルーの色が青)、クロロホルム層が赤～桃色を呈しなくなるまでくり返した。クエン酸アンモニウム緩衝液は、クロロホルム層が赤～桃色を呈しなくなるまで同様にくり返した。

過マンガン酸カリウムおよび過塩素酸は有害金属測定用試薬(和光純薬製)を、その他の試薬はすべて特級を使用した。

本法は、ジチゾンが強酸性において Hg と、アルカル性において Cd とキレートを生成することを利用したものである。6回の実験での回収率は、Cd で 93.28~102.34%、平均 96.84%、Hg で 82.85~103.5%、平均 92.58% であって、測定目的を十分に満足させるものと考えられる。

操作的にはかなり面倒で手間もかかるが、量的に少ない試料に対しては有力である。しかし、少ない試料の全部を灰化のために使用するから試料の水分測定は不可能であり、測定値は生重量当りの

6	Akashitabirame <i>Cynoglossus joyneri</i>	0.14	0.052
	Hanatumetagai <i>Neverita reiniana</i>	0.59	0.110
7	Chirori <i>Glycera chirori</i>	0.91	0.207
	Tsubasagokai <i>Chaetopterus variopedatus</i>	0.69	0.405
	Himomushi <i>Nermertinea</i> sp.	1.50	0.067
	Akashitabirame <i>Cynoglossus joyneri</i>	0.05	0.072
8	Akashitabirame <i>Cynoglossus joyneri</i>	0.10	0.062
	Gokai <i>Nereis japonica</i>	0.60	0.085
	Sarubou <i>Scapharca subcrenata</i>	0.85	0.075
	Iyosudaregai <i>Pophia undulata</i>	0.15	0.080
9	Nipponumishida <i>Comanthus japonica</i>	0.47	0.050
10	Sunahitode (flesh) <i>Luidia quinaria</i>	0.41	0.089
	Momijigai <i>Astropecten scoparius</i>	0.43	0.151
11	Sunahitode (flesh) <i>Luidia quinaria</i>	0.50	0.126
	Sanshōuni (internals) <i>Temnopleurus toreumaticus</i>	0.31	0.087
	" (roe)	0.42	0.066
	Kurosamedahadashimushi <i>Phascolosoma onomichianum</i>	0.65	0.405
12	Ōgiikarinamako <i>Labidoplax dubia</i>	0.07	0.017
16	Ōgiikarinamako <i>Labidoplax dubia</i>	0.30	0.049
	Sarubou (flesh) <i>Scapharca subcrenata</i>	0.55	0.057
	" (gills)	1.08	0.124
	" (internals)	1.25	0.094
17	Umikemushi <i>Chloeia flava</i>	0.34	0.108
	Momijigai <i>Astropecten scoparius</i>	0.30	0.152
18	Umikemushi <i>Chloeia flava</i>	0.55	0.166
	Kani Krab	0.13	0.020
	Momijigai <i>Astropecten scoparius</i>	0.78	0.108
	Yatsudesunahitode (flesh) <i>Luidia maculata</i>	0.79	0.173
	Fukureyukiminogai <i>Mantellum hakodatense</i>	0.41	0.128
19	Itomakihitode <i>Asterina pectinifera</i>	0.44	0.097
20	Ōumishida <i>Tropimetra afra macrodiscus</i>	0.20	0.033
	Yatsudesunahitode (flesh) <i>Luidia maculata</i>	0.83	0.274
Offing of Ōura	Tengunishi (flesh) <i>Hemifusus ternatanus</i>	0.68	0.168
	" (internals)	23.20	0.509
	Bai (flesh) <i>Babylonia japonica</i>	0.17	0.071
	" (internals)	12.86	0.202
Offing of Tara	Asari <i>Venerupis philippinarum</i>	0.19	0.069
	Agemaki <i>Sinonovacula constricta</i>	0.06	0.043
	Tairagi (adductor) <i>Pinna pectinata japonica</i>	0.11	0.019
	" (internals)	1.17	0.012
Offing of Fukutomi	Sarubou <i>Scapharca subcrenata</i>	1.19	0.006
	Midorishamisengai <i>Lingula unguis</i>	0.65	0.105

大浦沖で採取したテングニシおよびバイの内臓の Cd 含量は、過去における他の地点のそれらと同様に高い値であった。これらは Hg 含量もかなり高い。サルボウも他の生物と比べれば Cd 含量は高いが、これも従来通りである。

Hg 含量の点では St. 7 のチロリ、ツバサゴカイ、St. 11 のスナヒトデ、クロサメハダホシムシなどが目につく。St. 18, 20 で採取されたベントス類のほとんどのものは、0.1~0.2 ppm という Hg 含量値が測定された。生重量当りであるから低いとは云えない値であり、外洋との接点で比較的きれいな水域と見られている場所であるので、奇異の感が強いが注目する要があろう。

## 2・2 昭和51年度

結果を Table 2 に示した。

テングニシの内臓の Cd, Hg の高含量は従来通りであるが、イトマキヒトデ (St. 9, 10, 11)、モミジガイ、ヒトデ、スナヒトデなどのヒトデ類の Cd 含量の高いことが注目され、肉食性という食性と食物連鎖との関連性ということで説明できそうである。以上のヒトデ類は Hg 含量も高いものが多く、また、ナガニシやイタボガキの内臓でも高い Hg 値が測定された。

Table 2 Cadmium and mercury contents of benthos from the Ariake Sea in June 1976 (ppm/wet matter)

Station	Sample	Cd	Hg
1	Akaiuo <i>Ctenotrypauchen microcephalus</i>	0.12	0.016
	Kuroushinoshita <i>Rhinoplagusia japonica</i>	0.15	0.014
	Ōgiikarinamako? <i>Labidoplax dubia?</i>	0.17	0.027
2	Gazami (flesh) <i>Neptunus trituberculatus</i>	0.75	0.042
	" (roe)	0.65	0.013
	Goisagigai <i>Macoma tokyoensis</i>	0.12	0.023
	Hiratekobushi (whole) <i>Philyra platycheira</i>	0.28	0.271
	Tengunishi (flesh) <i>Hemifusus ternatanus</i>	1.82	0.043
	" (internals)	15.71	0.211
	Sarubou <i>Scapharca subcrenata</i>	2.16	0.028
3	Sanshōuni (internals, roe) <i>Temnopleurus toreumaticus</i>	2.66	0.041
	Kawariishigani (flesh) <i>Charybdis variegata</i>	0.35	0.030
	Ōgiikarinamako <i>Labidoplax dubia</i>	0.66	0.031
4	Sanshōuni (internals) <i>Temnopleurus toreumaticus</i>	0.24	0.054
	" (roe)	0.63	0.073
	Heikegani <i>Dorippe japonica</i>	0.49	0.034
5	Kumasarubou (flesh) <i>Scapharca globosa</i>	1.45	0.029
	" (internals)	0.84	0.055
6	Momijigai <i>Astropecten scoparius</i>	0.20	0.063
7	Fusagokai <i>Morphysa</i> sp.	1.67	0.056
	Chirori <i>Glycera chirori</i>	1.21	0.093
	Shako (whole) <i>Squilla oratoria</i>	1.63	0.043
	Itabogaki (flesh) <i>Ostrea denselamellosa</i>	2.18	0.053
	" (internals)	2.19	0.211
	Tengunishi (flesh) <i>Hemifusus ternatanus</i>	1.84	0.051
	" (internals)	25.30	0.539
8	Goisagigai <i>Macoma tokyoensis</i>	0.05	0.005

9	Hitode (flesh) <i>Asterias amurensis</i>	1.03	0.110
	Sunahitode (flesh) <i>Luidia quinaria</i>	2.22	0.031
	Sanshōuni (internals) <i>Temnopleurus toreumaticus</i>	2.06	0.017
	" (roe)	1.44	0.012
	Itomakihitode (flesh) <i>Asterina pectinifera</i>	5.49	0.226
	Hishigani (flesh) <i>Lambrus validus</i>	0.30	0.009
	Itabogaki (flesh) <i>Ostrea denselamellosa</i>	2.45	0.044
" (internals)	2.46	0.063	
10	Birōdomakura (flesh, internals) <i>Modiolus comptus</i>	0.70	0.026
	Momijigai <i>Astropecten scoparius</i>	5.36	0.075
	Itomakihitode (flesh) <i>Asterina pectinifera</i>	9.41	0.169
	Sanshōuni (internals) <i>Temnopleurus toreumaticus</i>	1.08	0.030
	" (roe)	1.84	0.013
	Sunahitode (flesh) <i>Luidia quinaria</i>	3.95	0.019
	Unikemushi (whole) <i>Chloëia flava</i>	2.17	0.039
	Heikegani (whole) <i>Dorippe japonica</i>	0.20	0.044
	Onisazae (flesh) <i>Chicoreus asianus</i>	3.78	0.031
" (internals)	3.86	0.079	
11	Hitode (flesh) <i>Asterias amurensis</i>	5.87	0.097
	Momijigai <i>Astropecten scoparius</i>	5.06	0.026
	Sanshōuni (internals) <i>Temnopleurus toreumaticus</i>	0.25	0.053
	" (roe)	0.39	0.035
	Itomakihitode (flesh) <i>Asterina pectinifera</i>	8.94	0.217
	Naganishi (flesh) <i>Fusinus perplexus</i>	0.96	0.167
	" (internals)	5.16	0.272
	Funegai (flesh) <i>Arca ocellata</i>	0.41	0.017
	Tsunogani (flesh) <i>Hyastenus diacanthus</i>	0.69	0.008
Hishigani (whole) <i>Lambrus validus</i>	trace	trace	
Togekumohitode (whole) <i>Ophiothrix koreana</i>	0.05	0.007	
14	Tairagi <i>Pinna pectinata japonica</i>	—	0.049
	Iyosudare (flesh, internals) <i>Paphia undulata</i>	0.19	0.012

49年度および51年度の値を概観すると，有明海のベントスの中では，貝類とくに巻貝類の内臓とヒトデ類がCdやHgを多量に含んでいることがわかる。上述のようなものを除けば，一般的にはベントスはCdで0.α ppm, Hgで0.0α ppmのものが多かった。

### 2・3 昭和52年度

52年度の測定においては，過去のデータ (ppm/乾物当り) との比較のためにCdに重点を置いて乾物当りの値を求めたようにした。試料が少量の場合は，まず全試料を105°Cで乾燥して恒量を求め，つぎにこれを灰化してCd量を測定した。このような処理をすると，Hgは乾燥操作によって一部散逸するのでHg量の測定は行なわなかった。

結果をTable 3に示した。

St. 7は大牟田川沖合いであるが，ここのテングニシの内臓が48.3 ppmを示しているのは，乾物当りの値としてはむしろ低いといえる。イタボガキがSt. 14で11~13 ppm, St. 7で5 ppmのCd含量を示した。このカキから100 ppmを越す高いCd値がえられたのは昭和47年6月のSt. 11における試料であった<sup>5)</sup>。その後，数カ所で採取されたイタボガキからはこのような異常に高

Table 3 Cadmium and mercury contents of benthos from the Ariake Sea in September 1977 (ppm/dry matter)

Station	Sample	Cd	Hg
1	Ikarinamako <i>Leptosynapta</i> sp.	0.92	0.064
	Ishigani (flesh) <i>Charybdis japonica</i>	0.57	0.295
	" (roe)	1.31	0.150
5	Sarubou (flesh) <i>Scapharca subcrenata</i>	3.42	0.095
	" (internals)	4.41	0.180
	" (gills)	12.59	—
	Kaki <i>Ostrea gigas</i>	3.62	—
6	Akashitabirame <i>Cynoglossus joyneri</i>	0.89	0.165
7	Itabogaki (flesh) <i>Ostrea denselamellosa</i>	5.17	0.185
	" (adductor)	5.17	0.110
	Akashitabirame <i>Cynoglossus joyneri</i>	0.44	0.173
	Tengunishi (flesh) <i>Hemifusus ternatanus</i>	3.94	—
" (internals)	48.33	—	
11	Ishigani (flesh) <i>Charybdis japonica</i>	0.78	0.220
	" (roe)	2.42	—
12	Iidako (tentacles) <i>Octopus ochellatus</i>	0.63	0.087
	" (trunk)	4.25	0.190
	" (internals)	2.48	—
	Shako (whole) <i>Squilla oratoria</i>	3.33	—
14	Itabogaki (flesh) <i>Ostrea denselamellosa</i>	11.30	0.235
	" (adductor)	12.89	0.090
17	Iidako (tentacles) <i>Octopus ochellatus</i>	3.31	0.231
	" (trunk)	7.37	0.450
	" (internals)	4.69	—
19	Itomakihitode (flesh) <i>Asterina pectinifera</i>	26.01	—
20	Meitakarei <i>Pleuronichthys cornutus</i>	0.89	0.098

い値はえられなかった。現在の有明海のカキ類は、通常値として5~15 ppm (乾物当り) ぐらいの Cd 含量を示すと見做すべきであろう。St. 12, 17 のイイダコで、サルボウ類と匹敵するようなやや高い Cd 含有値が測定された。イイダコは広く食用に供されてはいるが、その摂取量、Cd の人体内への吸収率<sup>7)</sup> などから判断すれば、食品衛生的には心配はないと思われる。

St. 19 のイトマキヒトデは 26.01 ppm と高い Cd 含量を示した。49年度の St. 18, 20 のベントスの Hg 含量が、比較的高かったことはすでに2・1で指摘した。有明海の今までに知られている重金属系環境汚染源からは離れており、外洋水との交流もよいと見られるこれら水域のベントスから、このような結果がえられたことには、一沫の懸念を覚えるものである。

ベントスは海底土中に棲息しているから、ベントスの Cd 含量と海底土の Cd 含量とは密接に対応するのではないかと考えられる。底泥の Cd 含量とアカガイ類の Cd 含量とに相関々係を認めている報告<sup>8)</sup> もあるが、著者らのベントス全般についての結果では必ずしもそのような傾向は認められなかった。

年月の経過とともにベントスの Cd 含量がどのように変化したかという観点から比較できる値

は、47年度の測定値<sup>5)</sup>である。同一地点で前回と同一種の試料がえられていれば都合がよいのだが、そのようなものはほとんどない。過去7年間にわたる有明海ベントスのCd含量については、試料を採取された菊池<sup>9)</sup>が、著者らのえた数値について生物学的観点からの比較、検討を詳細に行ない、ベントスの食性、年令、体内の部位差など多くの因子がCd含量の差異に関与することを指摘している。したがって、総括的な判断は非常に困難であるが、巻貝類の内臓など一部のものを除けば、有明海のベントスのCd含量は全般的に減少の傾向にあるといえそうである。

### 要 約

1. 生体試料中のカドミウムと総水銀の同時定量法を考案した。操作的にはやや面倒であるが、少量の試料で両金属を定量したい場合には有力であろう。
2. 昭和49, 51, 52年に採取した有明海ベントスのカドミウムおよび総水銀含量の測定結果を掲げ、昭和47年度のそれと比較してベントスのカドミウム含量は減少の傾向にあると判断した。

ベントスの採取および同定をして頂いた九州大学理学部天草臨海実験所菊池泰二、田中雅生両氏に厚く御礼を申し上げる。

### 文 献

- 1) 内田 泰・榎本則行・宮口尹男：佐賀大農彙，No. 32, 45 (1971).
- 2) 榎本則行・内田 泰：佐賀大農彙，No. 35, 69 (1973).
- 3) 榎本則行・松井浩司・内田 泰：佐賀大農彙，No. 32, 51 (1971).
- 4) 人江春彦：生活・産業廃水の海洋自然環境に及ぼす影響に関する基礎的研究（文部省特定研究報告），1974.
- 5) 榎本則行：佐賀大農彙，No. 37, 127 (1974).
- 6) 榎本則行・豊留敏郎：佐賀大農彙，No. 45, 119 (1978).
- 7) 喜田村正次：食品衛生研究，21 (6)，19 (1971).
- 8) 石尾真弥・大庭信良・田中淑人・田所尚二郎：日水誌，39, 705 (1973).
- 9) 菊池泰二：海洋環境保全の基礎的研究（中間報告書 II），135 (1978).