関川における水生昆虫等のメチル水銀濃度

大関　正春・森山　　登・渋谷　信雄・佐藤　賢一

1　はじめに

魚類中の水銀の存在形態については，ほとんどメチル水銀の形である[1]といわれているが，その蓄積経路については体内メチル化[2]や，メチル水銀の形で摂取蓄積する説[3]等があり，定説がないのが現状である．そこで我々は59～60年度の特定研究[4]において，水銀の主な供給源として火山性と工場由来の両方が考えられる上越地方関川において水生昆虫等の水銀を測定した．その結果特に水銀の汚染源の考えられない地点や火山性の水銀汚染地域の水生昆虫からもメチル水銀を検出し，人為的な水銀汚染地域ではなくとも食物連鎖による蓄積の可能性について指摘した．しかし，検出下限による違いから常にメチル水銀の数値化が出来たわけではなかったため，今回再度関川において火山性の水銀の影響のある地点，その下流及び工場排水の流入する地点で同一時期において，水生昆虫を採取し，そのメチル水銀濃度を測定し，先の調査の補完をした．また石面付着物については今回分析試料の量を増やすことで先の調査より低濃度のメチル水銀の測定を試みた．

2　調査方法

2.1　試料採取地点

試料採取地点を図－1に示した．上流の一之橋は水銀汚染のない対照地点，大谷橋は白田切川が流入した後で火山性水銀のみの影響のある地点，学校橋は大谷橋の下流で，白田切川の影響が薄れる地点，広島橋は渋江川合流後で，化学工場からの排出水の影響が加わる地点ということで選定した[4]．

2.2　試料採取年月日

一之橋：昭和61年9月16日
大谷橋：昭和61年6月5日
学校橋：昭和61年6月4日
広島橋：昭和61年6月4日

2.3　試料採取及び調整方法

(1)　底　質

底質調査方法[5]に従い試料の採取，調整を行った．

(2)　石面付着物

河川水中の石に付着しているものを，ブラシでかきとり，プラスチック製バットに集め，静置後傾斜法により底に沈んだ砂等の異物を除き，ポリエチレン瓶にいれた．この試料をビーカー中に移し，ガラス棒で攪拌して静置後，上澄みをガラス製遠沈管に移し，3,000回転で20分間遠心分離した．蒸留水による洗浄を行い，水分を除いたのち，－20℃で冷凍保存した．

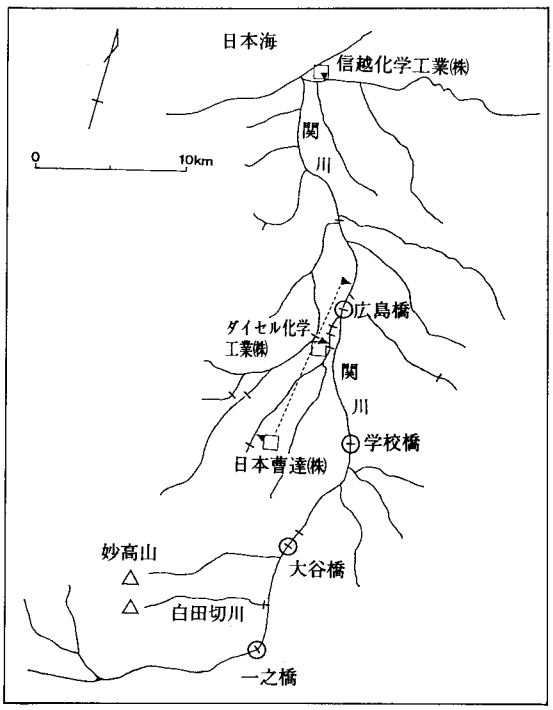


図-1　試料採取地点

(3)　水生昆虫

流れのある河床から，サーバーネット，ピンセットなどを用いて水生昆虫を採取し現地で大まかな分類を行ったのち，クーラー中で氷冷した．この試料を直ちに種別に分類し，個体に付着したゴミ等を除き，蒸留水で洗浄したのち，付着した水分を拭き取り，総水銀及びメチル水銀分析用試料として秤量したのち，－20℃で冷凍保存した．

2.4　分析項目及び分析方法

(1)　分析項目

底質：水分率，総水銀，メチル水銀

石面付着物：同上

水生昆虫：総水銀，メチル水銀

(2)　分析方法

水分率：底質調査方法[5]に従った．

総水銀：底質については底質調査方法[5]に従い灰化後，石面付着物及び水生昆虫については石英管燃焼法[6]で灰化後，還元気化原子吸光法により分析した．なお，水生昆虫については大型のものは1匹を1試料にし，小型のものは数匹を約0.5 gになるように集めて1試料として分析した．結果は，底質，石面付着物については乾重量当り，水生昆虫については湿重量当りで示した．

メチル水銀：底質については底質調査方法[5]によった．水生昆虫と石面付着物については，ガラス製50 ml遠沈管に入れ，常法[6]に従ってメチル水銀を抽出した後，ガスクロマトグラフ法により分析した．結果はメチル水銀態水銀として示し，単位は総水銀の場合と同様である．

3　結果及び考察

測定結果を表－1に示した．水生昆虫については採取試料数が少ないため食性も考慮[7]し4種にまとめて示した．なお，一之橋ではシマトビケラ科の試料量が少なく，メチル水銀の分析が不可能であったため，ヒゲナガカワトビケラ科の結果を示した．

(1)　総水銀

総水銀の地点別濃度変化を図－2に示した．いずれの試料も白田切川流入後の大谷橋で最高値を示し，その下流の学校橋では水銀濃度は減少していたが，渋江川流入後の広島橋では，ほぼ横ばいで推移していた．その変動

表-1　関川水系水生昆虫等水銀測定結果

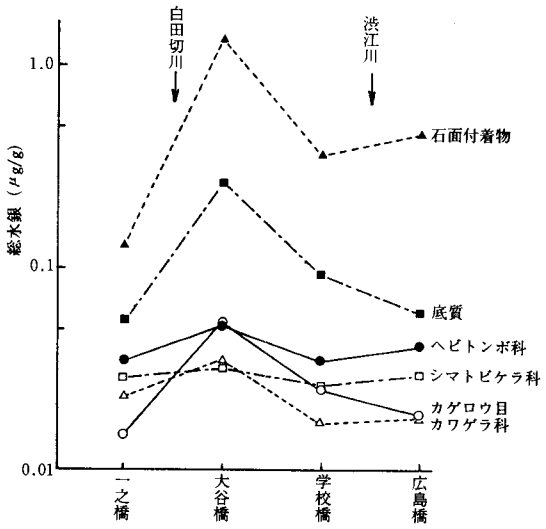
項目	地点	底質	石面付着物	カゲロウ目	シマトビケラ科	カワゲラ科	ヘビトンボ科
総水銀	一之橋	0.053 — 1	0.129 — 1	0.015 (0.012～0.018) 2	0.027 (0.021～0.033) 9	0.023 (0.023) 2	0.036 (0.030～0.041) 2
	大谷橋	0.262 — 1	1.33 — 1	0.055 (0.036～0.068) 4	0.032 (0.031～0.033) 2	0.035 (0.026～0.044) 2	0.054 (0.046～0.063) 3
	学校橋	0.093 — 1	0.363 — 1	0.025 (0.023～0.030) 4	0.026 (0.024～0.027) 2	0.017 — 1	0.035 (0.028～0.040) 6
	広島橋	0.061 — 1	0.455 — 1	0.019 (0.016～0.022) 5	0.031 (0.027～0.035) 2	0.018 — 1	0.042 (0.038～0.049) 3
メチル水銀	一之橋	＜0.001 — 1	＜0.003 — 1	0.010 (0.008～0.012) 2	0.009 (0.007～0.010) 9	0.014 — 1	0.032 (0.026～0.037) 2
	大谷橋	＜0.001 — 1	＜0.019 — 1	0.006 (0.006) 2	0.010 — 1	0.012 — 1	0.024 (0.014～0.045) 5
	学校橋	＜0.001 — 1	＜0.001 — 1	0.004 (0.004～0.006) 4	0.009 (0.008～0.011) 2	0.015 — 1	0.015 (0.014～0.017) 2
	広島橋	＜0.001 — 1	＜0.002 — 1	0.008 (0.006～0.009) 2	0.016 — 1	— — 0	0.019 (0.019) 2

注1）単位：底質，石面付着物は乾重量当り，水生昆虫は湿重量当りの$\mu g/g$である．

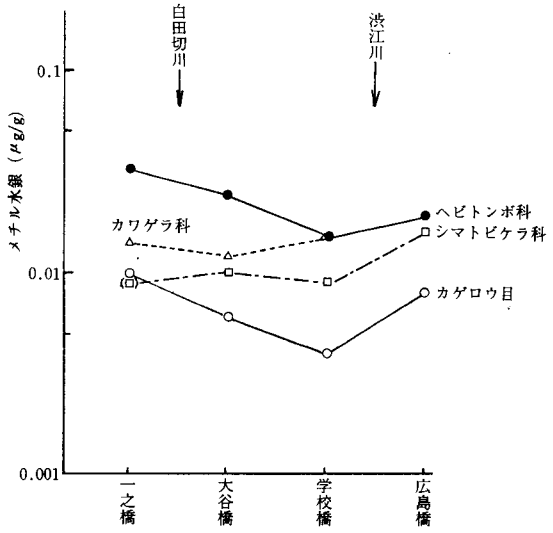
注2）メチル水銀はメチル水銀態水銀濃度で示した．

注3）上段：平均値，中段：(最低値～最高値)，下段：分析試料数

注4）一之橋のシマトビケラ科の数値はヒゲナガカワトビケラ科の測定値であり，シマトビケラ科については一匹しか採取できず，総水銀の分析値は0.029 $\mu g/g$であった．



図－2　地点別総水銀濃度変化



図－3　地点別メチル水銀濃度変化
注）一之橋の（□）はヒゲナガカワトビケラ科の値である

パターンは，底質，石面付着物，水生昆虫ともよく似ていた．この結果を特定研究の測定値と比較してみると，水生昆虫の採取時期の違いはあるものの，大谷橋を除き，ほぼ同じ様な値を示した．しかし大谷橋についても，採取時期の近い特定研究の7月分の結果と比べるとほぼ同じ結果であった．このことから，関川における水生昆虫の総水銀濃度は，季節による違いはあるものの，上流から下流にかけてほぼ一定の変動パターンがあることが推察された．

(2)　メチル水銀

メチル水銀の地点別濃度変化を図－3に示した．底質，石面付着物については，いづれも試料量が少なかったため，メチル水銀が検出されなかった．しかし，水生昆虫については特定研究で不検出や試料が採取できず，欠測となっていた地点についてもメチル水銀が検出され，水銀供給源の有無にかかわらず，いづれの地点においても水生昆虫中にメチル水銀が存在することがわかった．

地点間の比較では，採取時期の違いはあるものの，対照と考えられる一之橋で，高いメチル水銀濃度を示し，総水銀濃度の高かった大谷橋と大差なかった．さらに下流の学校橋，広島橋においても，各種間による濃度の差は認められるものの各地点間で大きな差は認められなかった．このことは特定研究の結果と同じ傾向を示しており，メチル水銀の挙動と濃縮過程を考えると興味深い事実である．

また，メチル比を同時期に採取した大谷橋～広島橋の3地点で各種毎に求めてみると，カゲロウ目 10.9～42.1％（平均値：23.0％），シマトビケラ科 31.3～51.6（平均値：39.2％），カワゲラ科 34.3～88.2％（平均値：61.3％），ヘビトンボ科 42.9～45.2％（平均値：44.9％）となり，草食性のカゲロウ目に比べて肉食性のカワゲラ科，ヘビトンボ科の昆虫にやや高い傾向が見受けられた．石面付着物中のメチル比は，試料量による差もあるが，大体1％以下となっており，草食性の水生昆虫のメチル比よりかなり小さいことが考えられ，魚類への食物連鎖によるメチル水銀の濃縮を考える場合興味あることである．

今後は，さらに水生昆虫のサンプリング時期や季節変化などについても再検討を行い，底質，石面付着物中メチル水銀についてもその存在を確認することが必要と考える．

4　ま　と　め

(1)　調査地点間の水生昆虫中の総水銀濃度の変化は，白田切川流入後の大谷橋で最高を示し，その変動パターンは底質，石面付着物とよく似ていた．

(2)　メチル水銀はいづれの地点の水生昆虫からも検出されたが，総水銀のような水銀汚染源の流入による地点間の差は見られなかった．

(3)　水生昆虫のメチル比は 10.9～88.2％と特定研究の結果とほぼ同じ結果であった．

(4)　石面付着物からはメチル水銀が検出されず，メチル比は1％以下であり，食物連鎖によるメチル水銀の濃縮を考えた場合，興味深い事実であった．

謝　辞

本調査にあたり，試料採取等で御協力を頂いた上越保健所環境課及び検査課の皆様に深謝いたします．

参考文献

1）赤木洋勝：日本衛生学雑誌，**40**，293（1985）．
2）堀部純男：沿岸海域保全のための海の環境科学　恒星社厚生閣（1983）．
3）喜田村正次，第6回水質汚濁研究に関するシンポジウム講演集，p. 1－17（1973）．
4）新潟県衛生公害研究所：昭和59，60年度特定研究　特定指標による河川環境の評価に関する調査研究報告書，昭和61年3月．
5）環境庁水質保全局：環水管第120号，底質調査方法（1975）．
6）水産庁研究開発部：魚介類等の重金属類，ＢＨＣの分析について（1974）．
7）新潟日報事業社出版部編：新潟県陸水動物図鑑，新潟日報事業社（1983）．