

## 水銀及びその化合物

東京都健康安全研究センター 上村 尚

水銀はクラーク数（気圏および地下 16km までの地圏における元素の存在濃度）0.2ppm で、存在量 65 番目の元素である。水銀は無機水銀( $\text{Hg}^0$ 、 $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ )や有機水銀( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$  他)の形で存在し、鉛や鉄とともに古くから使われてきた金属である。水銀鉱山や体温計工場など無機水銀 ( $\text{Hg}^+$ や  $\text{Hg}^{2+}$ ) や金属水銀 ( $\text{Hg}^0$ ) を取り扱う作業者では、手指の振るえなど神経症状を主とする水銀中毒の発生が知られていた。また、有機水銀であるアルキル水銀やフェニル水銀は殺菌、防カビ、防腐等の作用があるため工業薬品や農薬として使用された。特にフェニル水銀はイネのイモチ病に有効なため 1970 年代初めまで使われたが、取り扱い作業者に水銀の吸入に伴う中毒発生の増加がみられた。さらに、化学工場の排水中に含まれるメチル水銀は、それを摂取した人に重篤な中枢神経障害を主症状とする疾病、いわゆる水俣病の原因物質として環境汚染を引き起こし、重大な健康へのリスク因子とみなされるようになった。

### 生体内動態

水銀は環境や食物の汚染物質として経口摂取されたり、労働環境の汚染物質として経気道的に摂取される。経口摂取による水銀の消化管からの吸収は、その化学形態により異なる。金属水銀は消化管からごく微量しか吸収されず、中毒を起こすことはほとんどない。無機イオン型水銀の消化管からの吸収率も低く、人では摂取量の 7%程度である。これに比べ有機水銀では脂溶性が増し、消化管から吸収されやすくなる。メチル水銀ではほぼ 100%近くが吸収される。一方、金属水銀の経気道摂取では、肺で 75-85%という高率で吸収される。

無機イオン型の水銀は腎臓に最も多く、また、肝臓や脾臓などにも分布する。一方、メチル水銀をはじめとする低級アルキル水銀は肝臓や腎臓にも分布するが、脂溶性が高く、膜透過性が大きいいため、無機水銀に比べ各臓器間の分布差が小さい。また、脳 血液関門や胎盤を容易に透過し、脳や胎児に蓄積しやすい。このことは、体内で分解されにくい低級アルキル水銀の毒性発現のうえで重要な特性となっている。

人における水銀の生物学的半減期は、無機水銀で約 40 日、メチル水銀で約 70 日とされている。

### 健康影響

水銀とタンパク質の結合は、毒性の本態として重要である。水銀は組織や細胞のタンパク質と結合し、タンパク変性による腐食作用を示す。また細胞代謝に必要な酵素やグルタチオンの SH 基と反応し細胞機能を阻害する。

高濃度の水銀蒸気を吸入すると、咽頭や気管支の炎症、さらには肺炎などの急性症状を呈する。慢性曝露では、食欲不振、手指の震え、口内炎、腎機能不全が中毒症状として現れる。

多量の無機水銀塩を経口摂取すると、胃痛、吐血などの消化器症状を呈し、さらに全身痙攣や尿毒症を起こして死に至る。慢性毒性としては腎機能障害である。

有機水銀のうちメチル水銀は、水俣病をはじめイラクの水銀農薬中毒など集団的中毒発生の原因となっている。主に、知覚異常、運動失調、言語障害、聴力障害、求心性視野狭窄などのハンターラッセル症候群と呼ばれる中枢神経症状を示す。一方、ブチル水銀以上のアルキル水銀では典型的な神経症状は見られない。また、フェニル水銀は体内で分解されるため神経症状を生じることにはな

く、無機水銀に近い症状を呈する。

母体にメチル水銀が摂取されると、胎児にメチル水銀が移行し、蓄積する。そのため、胎児のメチル水銀中毒の危険性は成人より高く、出生児に顕著な中枢神経症状が現れる。

水俣においては、母体にほとんど症状が認められないような場合でも出生児に中枢神経症状が発生し、胎児性水俣病と呼ばれている。また、メチル水銀は催奇形性をも示す。

## 水圏汚染と食物

環境中に放出されたほとんどすべての物質は、最終的には水系に入り込む。水を媒体とする場合はその汚染は非常に広範囲となり多くの水産食品の汚染を招く。水系生物群の食物連鎖により、生体内濃度が指数関数的に増幅される生物濃縮が行われる。このことは、たとえ水中にごく微量しか汚染物が存在しなくとも食物連鎖の頂点では無視できない濃度になる可能性があることを示している。

熊本県水俣湾周辺の漁村で多発した水俣病は昭和 28 年頃から始まったとされている。水俣湾の魚介類が水銀によって高濃度に汚染されていることが明らかにされ、さらに付近の工場がアセトアルデヒド製造工程で触媒として使用した無機水銀から副次的に生成するメチル水銀を垂れ流していることが突き止められ、水系を経たメチル水銀による中毒であることが判明した。さらに、12 年後の昭和 40 年新潟県阿賀野川流域にも水俣病と類似した症状を示す患者が発生した。阿賀野川の川魚がメチル水銀によって汚染されていることが明らかとなり、またメチル水銀の発生源としてのアセトアルデヒド工場があり、第二水俣病あるいは新潟水俣病と呼ばれた。

### 水俣湾魚介類の水銀量 (ppm)

漁獲地	魚介類名	水銀量	漁獲地	魚介類名	水銀量
水俣湾	コノシロ	1.62	水俣川河口	スズキ	16.6
	カタクチイワシ	0.27		アサリ	20.0
	コガニ	35.7		チヌ	24.1
	カキ	5.61		サワラ	8.72
	イシモチ	14.9		ボラ	10.6

水俣病以降行われた水銀調査によって、人為的汚染の考えられない水域で底質や魚類に高濃度の水銀汚染が認められた。人為的汚染の考えられない遠洋性のマグロ類や深海性のメヌケ、キンメダイなどから高濃度のメチル水銀が検出されたことから、魚介類中のメチル水銀の暫定基準値を定めた。

〔総水銀：0.4ppm、メチル水銀：0.3ppm (水銀として)〕

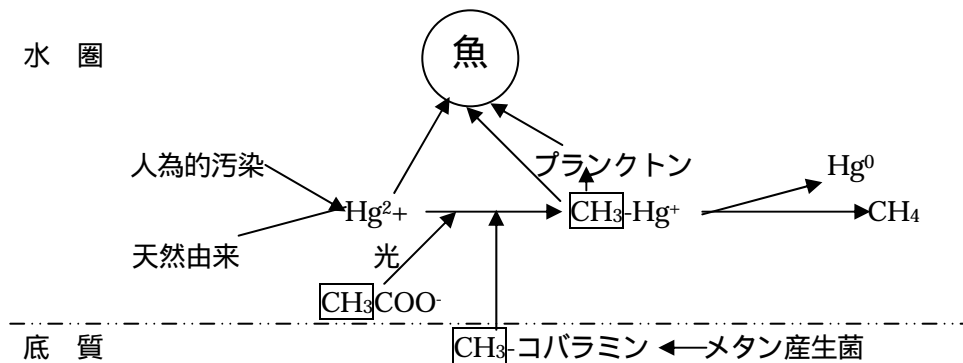
このことは水銀汚染が限られた地域だけの問題でないことを示すとともに、メチル水銀を生成する機構が自然界に存在することを示唆し、大きな注目を集めることになった。

## 衛生化学的意義

メチル水銀は、土壌や河川、海の底質に存在する細菌 (メタン産生菌など) や真菌により、無機水銀あるいはフェニル水銀から生成することなどが知られている。無機水銀のメチル化として、メタン産生菌やその他多くの微生物が産生するメチルコバラミンにより反応が起こること、また、生

化学的に活性な物質が存在しなくても光化学反応的にメチル水銀の生成が起こることも知られている。すなわち、無機水銀塩に酢酸またはプロピオン酸を加えて日光を照射すると、メチル水銀やエチル水銀を生成する。

これら以外にも、底質中で生物的にメチル水銀の生成が確認されていること等、無機水銀のメチル化は自然環境中でいくつかの原因により起こり得るので、メチル水銀だけでなく、無機水銀塩を環境中に放出することも極力避ける必要がある。



### メチル水銀の人体許容摂取量

サルを用いた実験（国立衛試）NOEL：30ug/kg/日

安全率 50 倍、体重 50kg で換算：30ug/人/日、週に換算：0.21mg/人/週

水俣病患者の研究結果より、0.25mg/人/日以上で発症

この 1/10 の 0.025mg/人/日を無作用レベルとすると週では 0.175mg/人/週

FAO/WHO(1972)暫定的摂取許容量は 0.2mg/人/週（これは体重 60kg 基準）

日本人平均 50kg に換算すると 0.17mg/人/週

これら 、 、 の一番小さい 0.17mg 人/週を人体摂取許容量とする。

### 魚介類のメチル水銀暫定基準

日本人の魚介類摂取量は、週平均 762.3g。上記の人体許容摂取量を魚介類中の ppm に換算すると  $0.17/762.3 \times 1000 = 0.223\text{ppm}$  を丸めて 0.3ppm とした。一方、総水銀中にメチル水銀が閉める割合は 70-80%であるから総水銀を 0.4ppm で規制すればメチル水銀は 0.3ppm 以下となる。そこで魚介類中の総水銀量を 0.4ppm と定め、総水銀 0.4ppm 以下の魚介類はメチル水銀を測定しなくてもよいが、総水銀が 0.4ppm 以上の魚介類は、メチル水銀を測定して 0.3ppm 以下であるか否かを確認する必要がある。