

日本応用動物昆虫学会誌（応動昆）
第11巻 第1号：15～20（1967）

小浜および豊岡において死亡した コウノトリの残留水銀の分析結果

武 藤 聰 雄・鈴 木 隆 久

東京教育大学農学部農薬化学研究室

（1966年12月17日 受領）

Analytical Results of Residual Mercury in the Japanese Storks, *Ciconia ciconia boyciana* SWINHOE, which Died at Obama and Toyooka Regions. Toshio MUTO and Takahisa SUZUKI (Laboratory of Pesticide Chemistry, Faculty of Agriculture, The Tokyo University of Education, Tokyo) *Jap. J. appl. Ent. Zool.* 11: 15—20 (1967).

Total chlorine, total phosphorus and total mercury contents in the five Japanese storks, *Ciconia ciconia boyciana* SWINHOE, which died between 1965 and 1966 at Obama (Fukui Pref.) and Toyooka (Hyogo Pref.) were determined by VOLHARD's method, vanado-molybdate method and dithizone (column) chromatographic method, respectively. Total mercury contents in the 'dojo' fish, *Misgurnus anguillicaudatus* CANTOR, the catfish, *Parasilurus asotus* L. and the crucians, *Carassius carassius* L. which had been given to the birds as diets during rearing at Toyooka were also determined. The results were obtained that significant amounts of mercury were found in these birds, especially: the maximum values being 98.6 ppm in kidney, 61.5 ppm in liver and 21.5 ppm in feather, while 2.1 ppm in liver and 1.4 ppm in feather in the control little egret (normal adult), *Egretta garzetta garzetta* L. Small amounts of mercury (below 0.3 ppm) were also found in their diets. The chlorine and phosphorus contents in their organs were not considered to be so significant as to cause their death. However, thinking the mercury amounts accumulated in each bird, whatever direct cause of their death might be, it was highly possible that they died of chronic poisoning by mercury in diets taken for a long period.

コウノトリ *Ciconia ciconia boyciana* SWINHOE は、福井県小浜および兵庫県豊岡付近の二か所にのみ生息しており、水田や小川などを餌場とし、ドジョウ、フナ、ナマズ、タナゴなどの淡水魚、カエル、オタマジャクシ、ザリガニ、タニシおよび水棲昆虫などを餌としている。近年、急速に数を減じ、1956年（昭和31年）に特別天然記念物に指定されたが、1960年（昭和35年）以来、1羽も増えていない。また、1965年から1966年までの1年間に5羽が相ついで死亡し、1966年10月現在、豊岡に7羽（小浜は絶滅したらしい）が生存するのみで、絶滅の危機にひんしている。

直接の死因は第1表のようであるが、間接的原因の一つとして、農薬による慢性中毒致死の可能性も考えられるとして、文化財保護委員会から筆者らの研究室へい死コウノトリの死因究明の依頼があった。

両地域における農薬散布状況より考えて、有機塩素剤、有機リン剤および有機水銀剤が問題となりうるが、筆者らの研究室に送られて来た試料が一部を除きホルマリンで浸漬固定されており、死後相当の期間を経過していたので、たとえ農薬によるものとしても、農薬がもとの有機態のままに残留している可能性は極めて少ないと考えられたので、全塩素、全リンおよび全水銀として分析した。以下その分析結果について述べる。

なお本報告の一部は昭和41年4月1日、日本応用動物昆虫学会大会（1966、京都）で発表した。

本研究について、文化財保護委員会、データを引用させていただいた林業試験場の池田真次郎博士、試料についていろいろお世話いただいた豊岡高校の山本茂信氏、および山階鳥類研究所の吉井正氏に深く感謝の意を表す。

分析試料および方法

1. 分析試料

コウノトリ：第1表に示す5羽で、Iは内臓がなく胴体のみ。II～IVは解剖後のものでガーゼにくるんだ内臓と、他の部分を同一のホルマリン（IVは10%，他は濃度不明）に浸漬固定してある試料。Vは死亡後の個体を筆者らの研究室で解剖し、内臓、腹筋および羽毛を取り、羽以外を10%ホルマリン漬け（各臓器ごと）としたもの。IVが各部分の最もそろっている試料であった（第1表）。

第1表 分析に用いられたコウノトリ

試料No.	産地	死亡年・月・日	性別	体 重	直接の死因
I *	豊岡	1965. 6. 22	♀	不 明	約4カ月飼育後病死（卵分泌症）
II	小浜	" 6. 29	♂	3.7kg	高圧線感電死
III	豊岡	" 12. 22	♂	4.93 "	約10カ月飼育後骨折死
IV	"	1966. 4. 3	♀	3.75 "	卵巣疾患
V	小浜	" 5. 4	♂	4.50 "	不 明

* 内臓なし。

コサギ *Egretta garzetta garzetta* L. (対照)：1966年7月14日に千葉県宮内庁新浜御猟場で抱卵中を捕獲した正常な親鳥（♂）で、体重451.0g。各臓器ごとにできるだけ少量の10%ホルマリン（数cc.）に浸漬したもの。

コウノトリ飼育用の餌：豊岡市内農業用排水路排水管内で採集したドジョウ *Misgurnus anguillicaudatus* CANTOR (No. 1), フナ *Carassius carassius* L. (No. 2) ナマズ *Parasilurus asotus* L. (No. 3), 採集後に約4か月間飼育したフナ (No. 4) および神戸市の川魚問屋より購入し、133日間飼育したドジョウ (No. 5) で、いずれも10%ホルマリン漬けのもの。

2. 方 法

水分：微細にした試料約2gを常法通り、105°Cで乾燥させ、揮発分を水分%とした。

塩素：微細試料2g前後をニッケルルツボに取り、一定量の10%炭酸ソーダ溶液を加えて塩素を捕捉し、乾固後電気炉で550°Cで灰化（乾式分解）、熱水抽出し、以後常法通り VOLHARD 法で定量した。

リン：試料10g前後を硝酸で予備分解し、少量の硫酸および70%過塩素酸で液が淡黄色ないし無色になるまで加熱分解（湿式分解）後放冷し、生じた沈でんおよび未分解の脂肪を汙過水洗し、250mlに希釈して試料溶液とする。このうち5mlまたは10mlを常法に従ってバナドモ

リブデン硝酸液で発色させ、440mμで比色定量した。対照では、各部分をそれぞれホルマリン液ごと分解した液を供試した。

水銀：分析法は芦沢(1961 a, b, c)のジチゾンクロマトグラフ法によった。上記試料溶液5mlまたは10ml（水銀含量の少ないものは50ml）を100mlの分液ロートに取り、水で適量とし、10%亜硫酸ソーダ（酸化剤によるジチゾンの酸化防止用）0.5～2.5mlを加えて、pH=1に調節する。1×10⁻³Mの濃厚なジチゾン四塩化炭素液5mlで2回抽出し、10%含水アルミナカラム（内径7mm、長さ15cmのガラス管の先を細くしたものに、10%含水アルミナ2.5～3gをつめたもの）を通し、クロロホルムで溶出する。最初に溶出する橙色の水銀層を分取し、1%酢酸含有クロロホルムで5mlに希釈して、490mμの極大吸収によって比色定量した。餌の場合はまるごと分解した液を供試した。なお市販鶏の肝臓（本法による分析の結果水銀が検出されない）約7gに1mgの水銀（1mg/ml液1.00ml）を添加して、前述の通り湿式分解後ジチゾンクロマトグラフ法で分析した場合の全操作の回収率は91.0%（3回の平均）であったので、水銀の分析値は補正した。

分 析 結 果

分析結果を第2～5表に示す。上段の値は湿重に対する値で、下段は乾量に対する値を示す。

考 察

塩素 (Cl) およびリン (P)：Cl および P は元来、動物体中に多量に含まれているので、分析結果より有機塩素剤および有機リン剤について考察することは不可能である。試料浸漬ホルマリンから多量の Cl および P が検出されたことは、試料の各部分よりホルマリン中への溶出を示すもので、浸漬ホルマリン中の Cl および P を考慮すれば、実際の値は第2～3表の値よりも大きくなるはずであり、対照および試料間でも大差ないと考えられる。

水銀 (Hg)：II～Vの4羽の内臓、特に腎臓および肝臓よりそれぞれ最高98.6ppm および61.5ppm という多量の Hg が検出され、羽毛がこれに次ぎ、分析した他のすべての部分からも Hg が検出された。小野寺 (1943) によれば、水銀は体内では肝臓および腎臓、特に腎臓に蓄積されるが、筆者らの分析結果もこの事実を裏づけている。対照のコサギからは、肝臓で2.1ppm、羽毛が1.4ppmであった。また、IIIの浸漬ホルマリン液から4.3ppm

第 2 表 死亡コウノトリ (I~III) の 分 析 結 果

		小 浜 産 II (♂)				豊 岡 産 III (♂)			
		水分(%)	Cl (%)	P (%)	Hg(ppm)	水分(%)	Cl (%)	P (%)	Hg(ppm)
肝	臓	61.9	0.146 0.382	0.269 0.708	57.5 151	70.2	0.083 0.279	0.195 0.665	13.3 45.5
腎	臓	72.8	0.113 0.417	0.149 0.548	90.0 331	—	—	—	—
	腸	72.8	0.141 0.518	0.117 0.430	3.7 13.8	66.0	0.081 0.241	0.087 0.257	1.1 3.2
腹	筋	70.2	0.062 0.209	0.172 0.579	4.5 15.4	69.0	0.055 0.180	0.136 0.439	2.2 7.0
	脳	71.8	0.092 0.327	0.228 0.806	3.0 10.7	—	—	—	—
	肺	76.7	0.056 0.241	0.114 0.490	4.5 19.3	77.4	0.064 0.287	0.095 0.422	3.2 14.0
	羽	*	0.291	0.006	9.5	56.3	0.066 0.152	0.011 0.025	5.2 11.9
ホルマリン液		—	—	—	—	(d=1.082)	0.020	0.016	4.3
腹	筋 (I) (♀) **					70.5 (d=1.005)	0.034 0.116	0.046 0.164	4.6 15.5

上段: 対湿重値 ; 下段: 対乾量値。

* ホルマリン漬けではない。

** 新しいホルマリンととりかえたため, Cl および P が少ない。

実線は試料がない場合または分析を行なわなかったものを示す。

第 3 表 死亡コウノトリ (IVおよびV) の 分 析 結 果

		豊 岡 産 IV (♀)				小 浜 産 V (♂)			
		水分(%)	Cl (%)	P (%)	Hg (ppm)	水分(%)	Cl (%)	P (%)	Hg (ppm)
肝	臓	74.1	0.037 0.145	0.178 0.685	61.5 237	76.9	0.069 0.302	0.190 0.824	21.8 94.2
腎	臓	76.7	0.031 0.132	0.156 0.668	83.9 360	80.4	0.085 0.435	0.127 0.647	98.6 503
	腸	81.5	0.030 0.160	0.072 0.392	3.1 16.6	—	—	—	—
腹	筋	70.5	0.028 0.096	0.093 0.315	6.3 21.1	78.7	0.041 0.194	0.098 0.459	2.9 13.3
	脳	77.6	0.020 0.089	0.165 0.735	2.4 11.0	—	—	—	—
	肺	73.7	0.030 0.115	0.126 0.480	13.5 51.4	—	—	—	—
	羽	62.9	0.036 0.096	0.010 0.027	7.9 21.5	*	0.515	0.004	19.5
ホルマリン液		— (d=1.022)	0.020	0.016	0.1>				
輸	卵 管	71.4	0.011 0.109	0.074 0.260	10.2 35.6				
卵	(未 熟)	57.0	0.014 0.033	0.506 1.17	0.6 1.4				

* ホルマリン漬でない。

実線は分析を行なわなかったものを示す。

第4表 ドジョウ、フナおよびナマズ中の水銀

餌	体 長 (cm)	平均水銀含量 (ppm)
ドジョウ (No. 1)	約 5	0.1
フナ (No. 2)	" 6	0.1
ナマズ (No. 3)	" 14	0.2
フナ (No. 4)	6~7	0.1
ドジョウ (No. 5)	14	0.3

第5表 コサギ (♂成鳥) (対照) 中の水銀

	水分(%)	Cl(%)	P(%)	Hg (ppm)
肝 臓	72.5	0.112 0.408	0.233 0.847	2.1 7.8
腎 臓	78.8	0.109 0.505	0.210 1.000	*
腹 筋	72.9	0.051 0.187	0.134 0.498	0.1>
精 巢	86.8	0.079 0.607	0.113 0.857	0.1>
羽		0.211		1.4

* 試料不足のため不明。

肝臓全重量=13.2g ; 腎臓全重量=4.3g。

が検出されたが、液量が多い(11.4 l) のでその中に含まれる Hg 量は相当な量となるが、Ⅲ以外のホルマリン液からは無視しうる程度の Hg 量にすぎなかった。このことは、前者では液の比重が 1.082 であり、36%ホルマリンの比重 (1.089) に近い値であるのに対して、後者では 10%ホルマリンの値 (1.026) に近い値であることから考

えて、Ⅲでは市販36%ホルマリンを水で希釈せずそのまま使用したため濃度が濃く、Hg が多量に液中に溶出したと推定される (10%ではほとんど溶出しない)。このことは、Ⅲの各部分の Hg 分析値が他の試料に比べてはるかに少ないことより推定される。

対照としてはコサギを用いたが、コサギは白サギ中最小種で、体重はコウノトリの約 $1/10$ と小型なので、もっと大型のダイサギなどが得られたならば良い比較になるであろう。しかし、コサギはコウノトリと同様な環境に住み、同様な生物を餌としている点、一応の目安となると考えられる。

コウノトリ各 1 羽中の水銀含量の推定：第 6~7 表にⅡ~Ⅴのコウノトリ各 1 羽中の蓄積水銀量の推定値を示す。試料Ⅰは肝・腎臓がなく、腹筋のみの値なので蓄積量を推定しにくい、分析値としては試料Ⅱの値にほぼ一致している。羽毛中の Hg は相当多いので、Hg を多く含む内臓を除く 1 羽全体の平均蓄積濃度 (表中の * 印) を推定する場合に考慮する必要がある。すなわち、羽毛の全重量を体重の 2% と仮定し、試料Ⅴを例にとると、肝・腎臓を除く全重量が約 4300 g で羽毛の全重量はその 2.1% となり、残りの 97.9% を筋肉 (腹筋の値の 2.9 ppm で代表させる) と見なすと、4300 g 中の平均 Hg 濃度は

$$2.9 \times 0.979 + 19.5 \times 0.021 = 3.3 \text{ (ppm)}$$

となる。他も同様にして算出した。

従来、農薬の鳥類に対する毒性を研究した報告はほとんど見られなかったが、最近、池田 (1966) により、有機リン剤および有機塩素剤として我が国で最も多く使用されている EPN および BHC の、6 種の鳥類に対する毒性についての報告を見た。第 8 表に池田の値と、比較のためマウスおよびラットに対する値を () 内に示

第6表 コウノトリ (Ⅱ~Ⅲ) 1 羽中の水銀含量の推定

小 浜 産 Ⅱ (♂)				豊 岡 産 Ⅲ (♂)			
	重量 (g)	Hg(ppm)	Hg 含量 (mg)		重量 (g)	Hg(ppm)	Hg 含量 (mg)
体 重	3700			体 重	4930		
肝 臓	103.8	57.5	6.0	肝 臓	108.5	13.3	1.4
腎 臓	43.0	90.0	3.9				
肝・腎臓以外の 1 羽全体	3600	4.6*	16.6	肝臓を除く 1 羽全体	4820	2.4*	11.6
ホルマリン液 (1.54 l)	1600	(無 視)	(無 視)	ホルマリン液 (11.4 l)	12330	4.3	52.9
Hg 含 量 計			26.5	Hg 含 量 計			65.9
Hg(mg)/体重(kg)			7.2	Hg(mg)/体重(kg)			13.4

* 羽毛の全重量を体重の 2% と仮定して推定した値

第7表 コウノトリ (IV~V) 1羽中の水銀含量の推定

豊 岡 産 IV (♀)					小 浜 産 V (♂)			
	重量 (g)	Hg (ppm)	Hg 含量 (mg)			重量 (g)	Hg (ppm)	Hg 含量 (mg)
体 重	3750			体 重	4500			
肝 臓	112.0	61.5	6.9	肝 臓	116.4	21.8	2.5	
腎 臓	33.0	83.9	2.8	腎 臓	42.9	98.6	4.2	
輸 卵 管	101.0	10.2	1.0					
肺	35.0	13.5	0.5					
上記内臓以外の1羽全体	3480	6.6*	23.0	肝・腎臓以外の1羽全体	4300	3.3*	14.2	
ホルマリン液(16 l)	16300	(無 視)	(無 視)					
Hg 含 量 計			34.2	Hg 含 量 計			20.9	
Hg(mg)/体重(kg)			9.1	Hg(mg)/体重(kg)			4.6	

* 羽毛の全重量を体重の2%と仮定して推定した値。

す。有機水銀剤については資料がないので最も代表的な PMA (酢酸フェニル水銀) のマウスおよびラットに対する値を示した。第8表より明らかなように、6種の鳥類はマウスやラットに比べて EPN および BHC に弱く、LD₅₀ はラットの値の半分以下になっている。この関係は有機水銀剤および他の鳥類にも当てはまると考えられ

る。第8表より、PMA のラットに対する経口急性毒性 LD₅₀ は Hg として 23.5mg/kg であり、コウノトリ中の蓄積水銀がすべて PMA に由来し、LD₅₀ 値をラットの半分と仮定すると、11.8mgHg/kg となる。この値を第6~7表の値と比較すると極めて近い値となる。ただし、LD₅₀ 値は一度に経口投与した場合の投与量で急性毒性であるのに対して、第6~7表の値は蓄積量と考えられるので、直接の比較はできないが、正常な鳥に比べて致死量に近い異常な蓄積量と考えられる。

餌のドジョウなどからも 0.1~0.3ppm の Hg が検出され、体長の大きいものの方が Hg を多く含んでいた。ここで注目すべきことは、川魚問屋から購入したドジョウ (No. 5) が最も Hg が多かったことである。試料Ⅲのコウノトリは約十か月間の人工飼育中に、1日1kg前後の餌を与えられていた。野生のものの採食量はもっと少ないのではないかと推定されるが、水銀に汚染された餌を通して二次的汚染を受けたと考えられる。また生息場所付近には水銀を扱かう工場が存在しないので、蓄積水銀は農薬に由来すると推定される。以上の結果より、直接の死因は第1表のようであるが、水銀に汚染された餌を長期間摂取したことによる間接的な慢性水銀中毒致死の可能性がきわめて大きい。

摘 要

1) 1965年6月~1966年5月の1年間に死亡した5羽のコウノトリについて、塩素、リンおよび水銀をそれぞれ、VOLHARD 法、バナドモリブデン酸法およびジチゾン (カラム) クロマトグラフ法で定量した。コウノトリ人工飼育用の餌の水銀も同法で分析した。

第8表 農薬の鳥類に対する毒性 (池田, 1966)

農 薬	鳥 名	経口急性毒性 LD ₅₀ (mg/kg)
E P N (有機リン剤)	キ ジ	12.5
	チュウサギ ^a	1.094
	タイサギ ^a	2.031
	スズメ	4.0
	キジバト	17.5
	(マウス)	(24)*
	(ラット)	(♂35~45, ♀9~15)*
B H C (有機塩素剤)	スズメ	50.0
	ウズラ	35.6
	(マウス)	(74)*
	(ラット)	(125)*
P M A (有機水銀剤)	(マウス)	(35) (Hg として20.9)**
	(ラット)	(39.5) (Hg として23.5)***

* 池田 (1961) による。

** 石井 (1959) の値 (皮下投与)。

*** 貞包 (1964) の値。

a 巣立ちまぎわの幼鳥 (年令1~1.5か月)。

2) 塩素およびリン含量については、対照（コサギ）および試料間で異常を認めなかったが、内臓、特に腎臓および肝臓よりそれぞれ最高 98.6ppm および 61.5ppm という多量の水銀を検出した。

3) 各 1 羽全体に含有される蓄積水銀量を推定計算すると、致死量に近い値となる。

4) 従って、直接の死因は第 1 表のようであるが、間接的には、水銀農薬に汚染された餌を長期摂取したことによる慢性水銀中毒致死の可能性が極めて大きい。

引用文献

- 芦沢 峻 (1961a) ジチゾン錯塩の吸収スペクトル. 分析化学 10: 350~354.
 芦沢 峻 (1961b) ジチゾン錯塩のクロマトグラフ分離. 分析化学 10: 354~358.

- 芦沢 峻 (1961c) 微量水銀のジチゾンクロマトグラフ分析法. 分析化学 10: 443~448.
 池田真次郎 (1966) 農薬の野生鳥獣に及ぼす影響について. EPN, BHC による致死試験. 林業試験場研究報告 186: 135~148.
 池田良雄 (1961) 薬物致死量集 (第 5 版). 南山堂, 東京, 249 pp.
 石井俊文 (1959) 水銀中毒に関する研究 I. リポ酸の解毒作用について 第 2 報 実験的水銀中毒に及ぼす Lipoic acid の解毒効果. 産業医学 1: 761~772.
 小野寺修二 (1943) 水銀剤燻煙法における生体内水銀分布状態及び中枢神経系統に対する侵入部門の検索並びに燻煙法の臨床的実験報告. 医学研究 17: 409~444.
 貞包剛男 (1964) 水銀中毒に関する研究. 第 1 報 農薬として使用される有機水銀の経口急性毒性. 産業医学 6: 489~494.

新刊紹介

Index pelearctic Tetrastichinae (Hym. Eulophidae). G. DOMENICHINI 著, 101 pp. Ed. V. DELUCCHI and G. REMAUDIERE. Le François, Paris

害虫防除の将来は所謂 integrated control をめざすのが常識化しつつある。ここでは天敵類の利用はその重要な一翼になる筈である。これまでの天敵利用においては天敵の同定が不正確なために貴重な時間と労力の浪費に終わった例も少なくない。本書は国際雑誌“Entomophaga”を創刊した International organization of biological control (IOBC) の活動の一環として出版された Index of entomophagous insects の第 1 号である。編集には V. DELUCCHI, G. REMAUDIERE 両博士が当たっている。このシリーズでは主として重要な天敵昆虫をふくむヒメバチ上科, コバチ上科, ヤドリバエ上科, テントウムシ科などが予定されているが、近刊予定には旧北州西部のヒメバチ類の亜科 (AUDERT, J. F.) と世界のアブラバチ科 (MACKAUER, M. & P. STARY) がある。

Tetrastichinae は主としてダニや昆虫の各種の目に寄生し重要な寄主にはタマバエ科, テントウムシ科などがふくまれる。なかでも最大の属である *Tetrastichus* には、すでに米国ではニン

やアスパラガスのハムシあるいはセレベスでコナツヤシのハモグリバエの生物的防除に利用され効果をあげているものもあり、我国も属する旧北州の天敵リストは天敵導入にも役立つであろう。

本の構成は 4 章にわかれ寄生蜂, 寄主, 文献, 寄生蜂寄主の種名索引からなっている。寄生蜂は属別に種名のアルファベット順に記され、種ごとに (1) 原記載, (2) シノニム (3) 学名の変更や再記載, 形態などに関する分類学的報告のリスト (4) 寄主 (5) 生態 (6) 地理的分布が要領よく記してある。とくに寄主, 分布の項には未発表の新知見が随所に取り入れてあり、寄主も単に羅列せず可能な場合には常寄主から稀なものと並べ、報告されたもので疑わしいものには註釈が入っている。寄主不明のものも類推可能なものは仮想寄主の科名を入れてある。

生態についても寄主のステージ, 単寄生か多寄生か, 内部か外部寄生かを記し、より詳細な文献により知りうるよう配慮してある。簡略な要領のよい記載と新知見の豊富なもりこみはこの本の特色で、利用者にとっても大変便利のよいものになっている。ただ難点は 100 頁程で 9 ドル (3,240 円) と高いことであるが、研究機関にはこのシリーズをそろえておきたいものである。(高知県農林技研, 桐谷圭治)