

インド洋，シナ海およびマラッカ海峡の 海水と浮遊懸濁物の水銀レベル*

武田 道夫・鶴田 新生・片岡 昭吉
長友 洪太・富田 輝雄

Mercury Level of Sea Water and Suspended Matter of the China Sea,
the Strait of Malacca, and the Indian Ocean

Michio TAKEDA, Arao TSURUTA, Akiyoshi KATAOKA,
Kôta NAGATOMO, and Teruo TOMITA

Mercury of sea water and suspended matter sampled from the China Sea, the Strait of Malacca, and the Indian Ocean was determined by flameless atomic absorption spectrophotometry from October, 1980 to January, 1981 (1980-cruise) and from October, 1982 to January, 1983 (1982-cruise). Before being determined, mercury of sea water samples was concentrated with 2-mercaptobenzothiazole-silica gel in 1980-cruise, whereas with activated carbon in 1982-cruise. The frequency distribution of mercury content of sea water samples was found to be normal one in both cruises on the basis of χ^2 -test of analytical data. The mercury level of sea water through the whole region was 2.4 ng l^{-1} for 26 stations of 1980-cruise, and 2.1 ng l^{-1} for 71 stations of 1982-cruise. The mean weight of dried suspended matter was around 1 mg l^{-1} in both cruises. The mean mercury level of suspended matter was $3.00 \mu\text{g g}^{-1}$ (dry basis) for 57 stations through. the

* 水産大学校研究業績 第1015号, 1984年1月19日受理.
Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 1015. Received Jan. 19, 1984.
昭和58年10月17日, 日本化学会中国・四国・九州支部合同大会にて発表。

whole region of 1982-cruise. Both of the weight and mercury level of suspended matter from the Strait of Malacca differed significantly from those from the other regions. Average sea water burden of mercury (the sum of the mercury content of sea water and suspended matter) was about 3 ng l^{-1} for each region. The concentration factor of mercury from sea water to suspended matter was the order of 10^5 for each region.

1. 緒 言

遠洋性大形魚類が天然由来の水銀を蓄積することに関し、1970年代に数多くの調査研究が行なわれた。その結果、これらの水銀蓄積は主として食物連鎖を通して行なわれるものと考えられている。しかし、その食物連鎖の出発点である海水と浮遊懸濁物の水銀レベルについては、それらの濃度が極めて低く、定量が困難であるために、現在、信頼できるデータは少ないと言われている¹⁾。最近、海水中の超微量水銀分析に関する研究結果が報告された^{2,3)}。そこで、これらの分析法を用いて、水産大学校練習船耕洋丸の航海中に、主として外洋の海水と浮遊懸濁物の水銀レベルに関する調査を行なった。今回は1980年度と1982年度にインド洋、シナ海、およびマラツカ海峡で行なった調査結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 試料海水

1980年10月25日より1981年1月15日の間に58箇所、および1982年10月25日より1983年1月25日の間に94箇所、表面海水をゴム製バケツで採取して試料とした。採水位置を寄航港とともにFig. 1に示した。

2-2 海水の水銀分析法

採取した海水をミリポアメンブレンフィルター HA (孔径 $0.45 \mu\text{m}$, 直径47 mm)により濾過し以下の分析に用いた。なお、1980年度にはフィルターの種類が海水水銀分析結果に及ぼす影響を知るために、ワットマングラスファイバー濾紙GF/Fと東洋濾紙メンブレンフィルターTM2を併用したが、海水水銀分析値にはフィルターの種類による有意差は認められなかった。

2-2-1 2-メルカプトベンゾチアゾール-シリカゲルカラム法: 1980年度の調査では寺田等による方法によった²⁾。すなわち、2-メルカプトベンゾチアゾール-シリカゲルを充填したカラムを用い、希硫酸でpH5.5に調整した試料海水3 lを流下し、海水の水銀をカラムに捕集した。捕集水銀を1%チオ尿素溶液25 mlで溶離し、その濃度を還元気化原子吸光法により求めた。1箇所3回分析を繰返した。

2-2-2 活性炭法: 1982年度の調査では大西等による

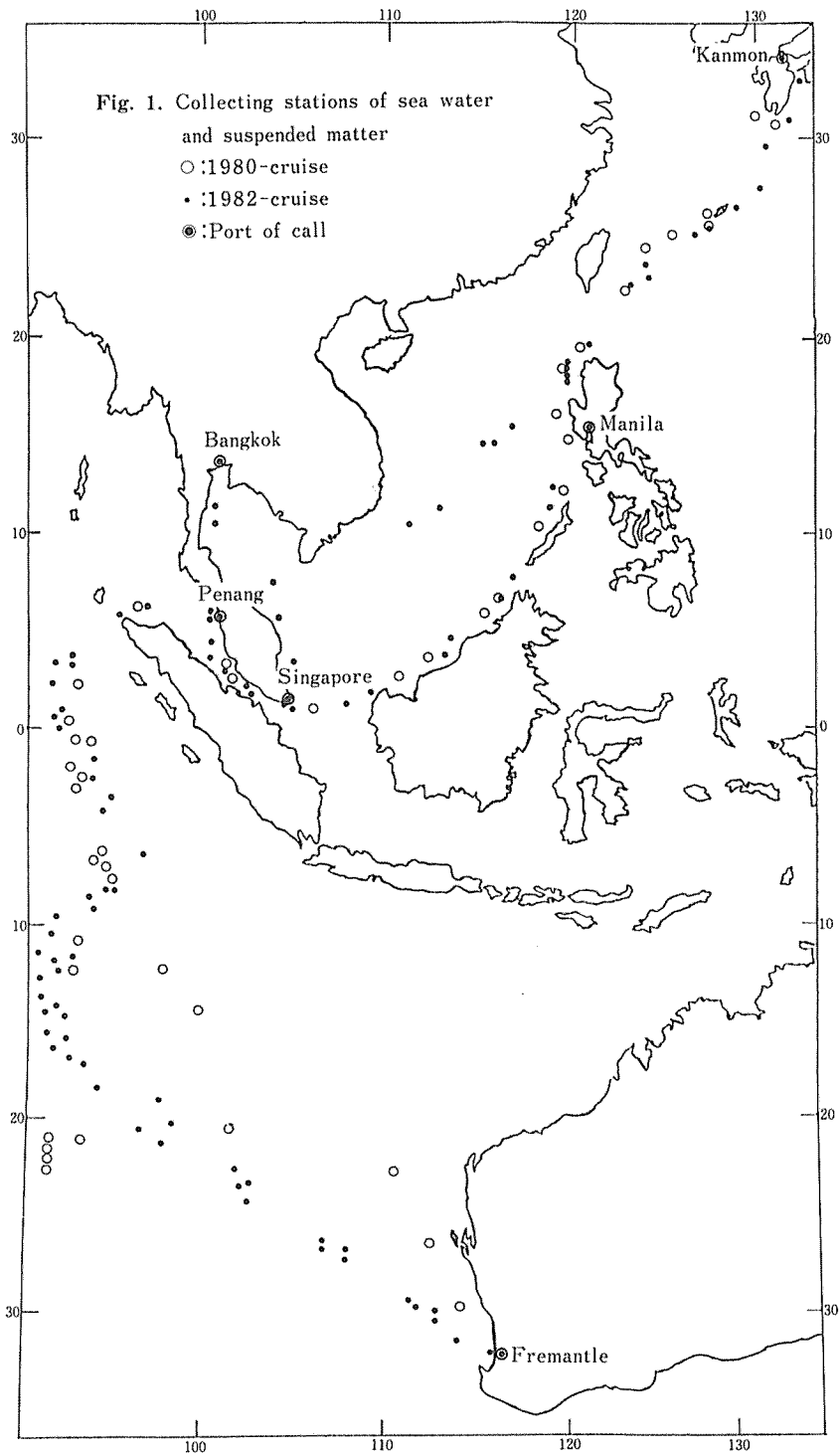
方法²⁾を用いた。すなわち、希硫酸によりpH1.5に調整した試料海水250 mlに活性炭約1 mgを加え、ときどき振りまぜながら1時間以上室温に放置して水銀を活性炭に吸着させた。活性炭をミリポアグラスファイバーフィルター-HP40 (直径47 mm)で濾別した後、脱水銀海水と再留水で洗浄した。その活性炭をフィルターと共に日本インストルメント(株)製水銀分析計(マーキュリー-SP)にかけて、その水銀量を求めた。また、濾別海水を再び活性炭処理を繰返し、その水銀量を盲値とした。1海水試料についての分析を5回繰返した。

上記2つの分析法で得られた測定値の中で異常に高いまたは低い値については、Dixon検定法により、その棄却を決定した。また、1海水試料の分析値の変動係数が30%を超える場合、以後の統計計算には、その平均値を用いなかった。

2-3 浮遊懸濁物量とその水銀量

1980年度調査では、ミリポアメンブレンフィルター-HA (孔径 $0.45 \mu\text{m}$, 直径47 mm)2枚を重ねて使用し、吸引が困難になるまで海水を濾過した。捕集した浮遊懸濁物を3%炭酸アンモニウム溶液で洗浄し、2枚のフィルターと共に合成樹脂製ペトリ皿(希硝酸により脱水銀処理済み)に入れ、直ちに船内で凍結保存した。帰港後、凍結乾燥して2枚のフィルターの各重量を求め、その差を浮遊懸濁物量とした。重量差が負となった場合は、すべて浮遊物量を0として以後の計算に用いた。なお、フィルターの種類により浮遊懸濁物の捕集量に相違があるかどうかを確認するために、ワットマングラスファイバーフィルター-GF/Fを試用した。その結果、前記のHAとGF/Fとの捕集量の間には1%水準で有意の相関が認められた。しかし、t-検定により、GF/Fの捕集量の平均値は、HAのそれより 0.5 mg l^{-1} 大きいことが、1%水準で認められた。

1982年度調査では、出航前にあらかじめ重量を求めておいたヌクレオメンブレンフィルター(孔径 $0.4 \mu\text{m}$, 直径47 mm, 200枚についての1枚当りの平均重量 15.380 mg , 標準偏差 0.658 mg , 変動係数 4.3%)1枚を用いて、以下1980年度に行なった方法と同じようにして、浮遊懸濁物量を求



めた。

1982年度調査では、さらに浮遊懸濁物の水銀量を求めた。すなわち、重量を測定した試料をフィルターと共に水銀分析計マーキュリーSPにより分析し、その水銀量を求め、フィルターの平均水銀盲値を差引いた。ヌクレオフィルター10枚について測定した平均水銀盲値は0.79 ng, 標準偏差0.14 ng, 変動係数17.3%であった。1箇所の海水試料について3回分析を行なった。

2.4 試薬と器具

試薬には入手できる限り精密分析用を使用した。水銀捕集用活性炭、グラスファイバーフィルター、および加熱分解用添加剤(アルミナ、炭酸ナトリウム、酸化カルシウム)は使用前に加熱して汚染水銀をできる限り除き、顆粒活性炭入りデシケーター中に貯蔵した。1回の海水の水銀分析に対する水銀盲値の範囲は0.6-0.9 ngであった。分析用水は再留水に活性炭を加えて脱水銀処理をした後、ポリエチレン瓶に数箇月以上保存し、水銀レベルが0.4 ng ml⁻¹以下になったものを使用した。分析用ガラス器具は希硝酸に浸して、脱水銀を行なった。

2.5 海水のpHと塩分

pHは東海電子(株)製pH計TD-20LSにより、塩分は船上に常設してあるPLESSERY 6600自動塩分計により、それぞれ測定した。

3. 結果と考察

3.1 海水の水銀量

試料海水の水温、pH、および塩分を全海域にわたって、さらに、インド洋、シナ海、およびマラツ海峡の3海域に分けて、その範囲と平均値でTable 1に示した。水温の海

域間の有意差について*t*-検定した結果、1980年度と1982年度共、マラッカ海峡の水温和他の2海域のそれらとの間には、5%水準で有意差が認められた。しかし、インド洋とシナ海のそれぞれの水温の間には有意差は認められなかった。pHについては3海域間に有意の差は認められなかった。塩分では3海域の間に5%水準の有意差が認められた。また、塩分と水温との間の一次相関係数(*r*₀)は-0.539となり、1%有意水準で負の相関が認められた。

海水の水銀分析結果を寄航港を除く全海域、寄航港、および3海域別に、それぞれ、その範囲と平均値でTable 2に示した。すなわち、寄航港を除く全海域の水銀レベルは、1980年度26試料についての平均値が2.4 ng l⁻¹、1982年度71試料の平均値が2.1 ng l⁻¹で、それぞれの年度の分析法が違っていても、ほぼ、同じレベルとなった。両年度共、その全分析値の中で高い値4個宛を除いた残りの分析値の分布は、 χ^2 -検定により5%水準で正規分布と認められた。1982年度のマラッカ海峡海水の水銀平均値は1.7 ng l⁻¹で、他の海域のそれより低いが、*t*-検定の結果、有意の海域差は認められなかった。

寄航港海水の水銀レベルは、1980年度シンガポール、マニラ、およびフリマントルの10試料の平均値で4.2 ng l⁻¹、1982年度関門港、シンガポール、ペナン、およびフリマントルの6試料の平均値で5.2 ng l⁻¹となり、いずれも、他海域の平均値より高かった。

1982年度調査の海水水銀量とpH、塩分、水温、浮遊懸濁物量(後記)または浮遊懸濁物水銀量(後記)との間の一次相関係数(*r*₀)をTable 3に示した。すなわち、海水水銀量とpHまたは浮遊懸濁物水銀量との間に1%水準で有意の相関が認められたが、他の因子との間には有意の相関は認められなかった。

Table 1. Averages of temperature, pH, and salinity of sea water

Region	Temperature				pH (1982)	Salinity (1982) (‰)
	1980		1982			
	<i>n</i>	(°C)	<i>n</i>	(°C)		
Whole region	57	25.2	94	26.1	8.37	34.11
China Sea	20	27.1	30	25.3	8.32	33.87*
Str. of Malacca	6	28.7*	15	28.3*	8.34	31.84*
Indian Ocean	31	25.2	49	25.6	8.39	34.95*

n : Number of station.

* : Significantly different among the regions, *P* = 0.05.

Table 2. Mean mercury concentration of sea water

Region	1980-cruise* ¹					1982-cruise* ²				
	n	Range	Mean	SD	CV	n	Range	Mean	SD	CV
		(ng l ⁻¹)	(ng l ⁻¹)	(ng l ⁻¹)	(%)		(ng l ⁻¹)	(ng l ⁻¹)	(ng l ⁻¹)	(%)
Whole region* ³	26	1.9 - 2.9	2.4	0.3	13.1	71	0.7 - 4.9	2.1	1.0	47.6
China Sea	4	2.2 - 2.8	2.5	0.4	17.0	21	0.7 - 4.9	2.3	1.2	50.4
Str. of Malacca	2	—	2.3	—	—	11	0.9 - 2.8	1.7	0.5	29.6
Indian Ocean	20	1.0 - 2.9	2.4	0.3	12.4	39	0.8 - 4.5	2.2	1.0	45.4
Port of call	10* ⁴	3.0 - 7.0	4.2	1.7	39.1	6* ⁵	2.2 - 6.7	5.2	1.7	33.0

*1: Mercury is concentrated chromatographically with 2-mercaptobenzothiazole-silica gel.

*2: Mercury is concentrated with activated carbon.

*3: Do not include the port of call.

*4: Singapore, Fremantle, and Manila.

*5: Kanmon, Penang, Fremantle, and Singapore.

n: Number of station.

SD: Standard deviation, CV: coefficient of variation.

Table 3. Correlations of mercury content of sea water to pH, salinity, temperature, mercury content of suspended matter, and weight of suspended matter (1982-cruise)
(Regression equation: $y = ax + b$)

x	y	n	r ₀
pH	mercury content of sea water	51	-0.3566**
Salinity	〃 〃 〃	51	-0.0090
Temperature	〃 〃 〃	51	-0.0415
Weight of suspended matter	〃 〃 〃	47	-0.0379
Mercury content of suspended matter	〃 〃 〃	51	0.5930**
Temperature of sea water	salinity	94	-0.5394**

** : Significant, $P = 0.01$.

r₀ : Correlation coefficient.

n : Number of sample.

3.2 浮遊懸濁物量とその水銀量

浮遊懸濁物量については乾燥重量で、その範囲と平均値をTable 4に示した。すなわち、全海域についての平均値は1980年度では1.01、1982年度では1.09 mg l⁻¹で、ほとんど、年度の差は無かった。マラッカ海峡の浮遊懸濁物

量の平均値は、他の2海域の値と比較して1980年度では約2倍、1982年度では約15倍多く、t-検定の結果、マラッカ海峡の浮遊懸濁物量と他の2海域のそれとの間に、5%水準で有意差が認められた。一方、インド洋とシナ海の浮遊懸濁物量の間には海域差は認められなかった。

Table 4. Mean weight(dry basis) of suspended matter of sea water

Region	1980-cruise			1982-cruise		
	<i>n</i>	Range (mg l ⁻¹)	Mean (mg l ⁻¹)	<i>n</i>	Range (mg l ⁻¹)	Mean (mg l ⁻¹)
Whole region	54	0 - 7.55	1.01	58	0.06 - 14.18	1.09
China Sea	20	0 - 7.52	1.35	17	0.09 - 0.65	0.33
Str. of Malacca	6*	0.34 - 7.55	2.76**	9	0.16 - 14.18	5.28**
Indian Ocean	28	0 - 2.02	0.36	32	0.06 - 0.65	0.32

* : Include the port of call.

** : Significantly different among the regions, $P=0.05$.

n : Number of station.

Table 5. Mean mercury content of suspended matter(dry basis)
(1982-cruise)

Region	<i>n</i>	Range ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	SD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CV (%)
Whole region	57	0.13 - 10.68	3.00	2.62	87.4
China Sea	17	0.53 - 10.68	4.03	3.69	91.5
Str. of Malacca	9	0.13 - 1.59	0.72*	0.54	74.5
Indian Ocean	31	0.87 - 9.15	3.09	1.83	59.1

* : Significantly different among the regions, $P=0.05$.

n : Number of station.

SD : Standard deviation, CV : coefficient of variation.

浮遊懸濁物の水銀量の範囲と平均値を Table 5 に示した。全海域57箇所の浮遊懸濁物水銀量の範囲は 0.13 - 10.68 $\mu\text{g g}^{-1}$ で、その分布の広がり大きく、平均値は3.00 $\mu\text{g g}^{-1}$ であった。海域別の平均値では、マラッカ海峡の値は他の2海域の値の約1/2で、*t*-検定の結果、マラッカ海峡の浮遊懸濁物の水銀量と他の2海域のそれらとの間には、5%水準で有意差が認められた。

マラッカ海峡ではシナ海またはインド洋と比較して、浮遊懸濁物量は多くその水銀レベルは低い。これは海峡の水深が浅く、地理学的環境が他の海域と大きく違う点が反映しているのであろう。今後、マラッカ海峡の浮遊懸濁物組成が明らかになれば水銀濃縮機構解明の手懸りの一つ

となるであろう。

浮遊懸濁物量またはその水銀量と他の因子との間の一次相関係数を Table 6 に示した。すなわち、浮遊懸濁物量と塩分との間に1%有意水準で負相関が認められた。一方、浮遊懸濁物水銀量については1%水準でpHとの間に正の、また、浮遊懸濁物量との間には極めて高い負の相関が、それぞれ、認められた。海水のpHと海水または浮遊懸濁物の水銀量との間に、それぞれ、有意の相関が認められることは、今後検討すべき問題点と考える。

浮遊懸濁物量とその水銀量とから海水1 lあたりの浮遊懸濁物による水銀負荷量を計算し、その平均値を Table 7 に示した。すなわち、全海域についての平均値は1.0 ng l^{-1}

Table 6. Correlations of weight or mercury content of suspended matter to pH, salinity, and temperature of sea water (1982-cruise)
(Regression equation : $y = ax + b$)

x	y	n	r_0
pH	weight of suspended matter	54	-0.1285
Salinity	〃 〃 〃	54	-0.3932**
Temperature	〃 〃 〃	54	0.0100
.....			
pH	mercury content of suspended matter	58	0.3570**
Salinity	〃 〃 〃 〃	58	0.0604
Temperature	〃 〃 〃 〃	58	0.0941
Weight of suspended matter	〃 〃 〃 〃	54	-0.8488**

** : Significant, $P = 0.01$.
 r_0 : Correlation coefficient.
 n : Number of sample.

Table 7. Sea water burden of mercury (1982-cruise)

Region	Impermeable mercury (A)*1			Permeable mercury (B)*2	Total (A+B)
	n	Range (ng l^{-1})	Mean (ng l^{-1})		
Whole region	57	0.2 - 5.0	1.0	0.9	3.1
China Sea	17	0.2 - 3.2	1.0	0.9	3.3
Str. of Malacca	9	0.3 - 4.3	1.5	1.2	3.2
Indian Ocean	31	0.2 - 5.0	0.8	0.9	3.0

n : Number of station.
 * 1 : Contribution by suspended matter to sea water burden of mercury.
 * 2 : Same as the mercury concentration of sea water in Table 2.

で、海域別ではマラッカ海峡の1.5が最も高く、以下シナ海1.0、インド洋0.8ng l^{-1} の順となった。これらの値に、Table 2で示した各海域の海水の平均水銀量（透過海水水銀負荷量）を加えた値を海水の平均全水銀負荷量としてTable 7に示した。表より明らかのように、全海域および3海域共、ほぼ、3ng l^{-1} となった。1回の調査結果のみではあるが、海水中の水銀は種類の形態をとり、それらの相対量は各海域の諸条件により違うであろうが、

それらを合計した全水銀負荷量の海域差は、ほとんど無いと考えられる。

3.3 浮遊懸濁物の水銀濃縮係数

海水と浮遊懸濁物の水銀量より次式に従って水銀濃縮係数 (F) を求めた。

$$F = \frac{\text{浮遊懸濁物水銀量(湿量基準)}}{\text{海水水銀量}}$$

なお、浮遊懸濁物の平均水分を80%とした。得られた F

Table 8. Concentration factor for mercury of suspended matter (1982-cruise)

Region	n	Range ($\times 10^5$)	Mean ($\times 10^5$)
Whole region	44	0.1 - 16.9	3.9
China Sea	11	1.5 - 11.6	4.7
Str. of Malacca	7	0.1 - 1.8	1.0*
Indian Ocean	26	0.7 - 16.9	4.2

* : Significantly different among the regions, $P=0.05$.

$$\text{Concentration factor} = \frac{\text{mercury content of suspended matter}}{\text{mercury content of sea water}}$$

Weight of suspended matter on the wet basis was obtained on the assumption that the mean moisture content is 80%.

の範囲と平均値をTable 8に示した。すなわち、全海域44箇所のオーダーは 10^4 - 10^5 の範囲で、その平均は 10^5 であり、また、マラッカ海峡のFは他の2海域のそれの約1/2であった。

浮遊懸濁物の水銀濃縮係数については、工藤・赤木がオタワ河の調査結果を発表している⁴⁾。それによると1976年1月より10月までの平均値として浮遊懸濁物量 1.21 mg l^{-1} 、河川水水銀量 11.8 ng l^{-1} 、浮遊懸濁物水銀量 $1.24 \mu\text{g g}^{-1}$ 、および濃縮係数 1.68×10^5 を報告している。河川水と海水の違いがあるが、今回の調査結果と濃縮係数のオーダーが一致している。

3.4 浮遊懸濁物の検策

インド洋とマラッカ海峡の、それぞれ、1箇所の浮遊懸濁物試料について、その生物種の同定を行なった。その結果、マラッカ海峡の試料には、珪藻類の *Coscinodiscus asteromphalus*, *C. excentricus*, *Rhizosolenia alata f. gracillima*, *Chaetoceros messanensis*, *Ditylum brightwellii*, *Biddulphia mobiliensis*, *Thalassio-nema nitzschioides*, *Thalassiothrix frauenfeldii*, *Pleurosigma normani*, *Synedra sp.* および *Nitzschia seriata* 等が、また、鞭毛藻類の *Peridinium oceanicum var. oblongum* および *Prorocentrum micans* 等の植物種が出現したが、動物種はほとんど検出されなかった。一方、インド洋の試料には、珪藻類の *Coscinodiscus janischii*, *Asterolampra marylandica* および *Rhizosolenia calcar avis* 等が、また鞭毛藻類では

Ornithocercus magnificus, *Ceratium schmidti*, *C. declinatum*, *Oxytoxum scolopax*, および *Po-dolampas sp.* 等の植物種がそれぞれ出現した外、動物種で繊毛虫類の *Epiplocyclus undella*, 輪虫類の1種、桡脚類の *Oncaea venusta*, およびふじつば類のノープリウスや巻貝類のベリジャーなど幼生類も検出された。両海域とも、1箇所のみの試料についての検索であるが、マラッカ海峡の浮遊懸濁物は大部分植物性生物より構成されていることが、その水銀レベルがインド洋またはシナ海のレベルの約1/2であることに関連しているのかも知れない。

なお、マラッカ海峡の浮遊懸濁物試料中には浮泥も多く混在していた。

4. 結 言

1980年度と1982年度にインド洋、シナ海、およびマラッカ海峡の海水と浮遊懸濁物の水銀分析を行ない、つぎの結果を得た。

1. 2-メルカプトベンゾチアゾール-シリカゲルカラムを用いた水銀濃縮法による26箇所の海水水銀量の平均値は 2.4 ng l^{-1} であった。また、活性炭吸着法による71箇所の海水水銀量の平均値は 2.1 ng l^{-1} であった。これらの分析値の中で各4個宛の高い値を除くと、いずれの分析法による測定値もその分布は正規型と認められる。

2. 寄航港海水の平均水銀レベルは外洋のそれより高かった。

3. 浮遊懸濁物量は全海域にわたる平均値が兩年度共、約 1 mg l^{-1} (乾燥重量) であった。マラッカ海峡の浮遊懸濁物量の平均値はインド洋またはシナ海の値より大きく、有意の海域差が認められた。

4. 浮遊懸濁物の水銀量は全海域にわたる平均値が $3.00 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。マラッカ海峡のそれは他の2海域の値の約 $\frac{1}{6}$ であった。また、海水 1 l あたりの浮遊懸濁物による水銀量の平均値は 1.0 ng l^{-1} となった。

5. 浮遊懸濁物の水銀量と透過海水のそれとの和を海水の水銀負荷量とすると、これの平均値は、インド洋、シナ海およびマラッカ海峡とも約 3 ng l^{-1} であった。

6. 浮遊懸濁物の水銀濃縮係数の平均値は、全海域および3各海域共、 10^5 のオーダーであった。

7. マラッカ海峡の浮遊懸濁物は主として植物種と浮泥より構成されているのに対し、インド洋のそれには、そのほかに動物種が出現していた。

本調査に協力して頂いた当時水産大学校製造学科学学生湯川治己、静間幸男、高島文昭、竹村聡一郎および林直樹の諸氏に厚くお礼申しあげる。

文 献

- 1) 鎌田政明：環境分析の手法と評価（木羽敏泰・長島弘三・山県 登・綿抜邦彦編），東京大学出版会，東京，1982，pp. 67-77.
- 2) K. TERADA, K. MORIMOTO, T. KIBA: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1605-1609, (1980).
- 3) H. KOSHIMA, H. ONISHI: *Talanta*, **27**, 795-799 (1980).
- 4) 工藤 章・赤木洋勝：生物濃縮（山県 登編），産業図書株式会社，東京，1978，pp. 231-234.