

東インド洋海域プランクトンの 水銀とセレンのレベル^{*1}

武田 道夫・片岡 昭吉^{*2}

Mercury and Selenium Levels in Plankton of the East Indian Ocean

Michio TAKEDA and Akiyoshi KATAOKA

Mercury and selenium levels were determined in planktons off the Java coast in 1973, and off the Sumatra coast in 1974, 1975, and 1978.

The mean mercury content of plankton was $0.074 \pm 0.011 \mu\text{g g}^{-1}$ for 12 samples from the Java coast, and $0.026 \pm 0.016 \mu\text{g g}^{-1}$ for 28 samples from the Sumatra coast. Whereas mercury level of plankton from the Java coast was about three times higher than that of the Sumatra coast, the selenium level of plankton was around $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ in samples from both coasts.

It seems that the Java coast has a higher environmental potential which is responsible for mercury level in plankton than the Sumatra coast.

1. 緒 言

1970年代に遠洋性大形魚の含有水銀レベルが高いのに注目を浴びた。その後の調査研究により、それらは主として食物連鎖を経た天然由来のもので、しかも、セレンを伴って蓄積されるので、その毒性は低いという考え方が主体となっている。しかし、海洋生物がこれらの毒元素を選択的に濃縮する機構と目的、これらの元素の含有レベルと魚種、その食物連鎖上の位置および生息海況との関係については、まだ不明な点が多い。特に、食物連鎖の開始段階に相当する海水と浮遊生物の水銀レベルは 10^{-12} — 10^{-8} と極めて低く、超微量分析の技術が要求されるために、信頼に堪えるデータが多いとは決して言えない。

1973年以来、著者らは幾つかの海域で漁獲されたマグロ・カジキ類の水銀とセレンの含有レベルに関する調査研究に参加してきた¹⁾。これらの海域の中の幾つかでは、同時にプランクトンも採集し、その水銀とセレンの含有量に関する分析を行い、これら元素の魚類の含有量との関係、海域差、および環境との関係について検討したので、その結果を報告する。

*1 昭和55年7月11日、第17回化学関連支部合同九州大会（於九州大学）にて発表

*2 水産大学校耕洋丸

2. 実験方法

2.1 試料

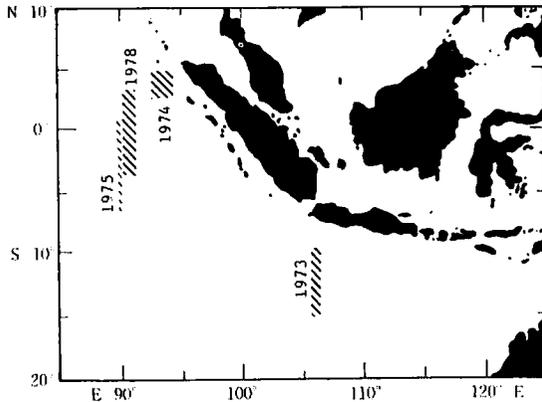


Fig. 1. Collecting regions of plankton

試料プランクトンは、1973年度 JAVA 沖、1974、1975 および 1978 年度は東インド洋 SUMATRA 沖で捕集されたもので、その位置を Fig 1 に示した。いずれも、農林水産省水産大学校練習船耕洋丸の実習航海中、10月下旬から12月中旬の間に実施した。

プランクトンの捕集には北太平洋標準ネット・ノルバック型(径45cm×長さ180cm)を用い、船内時刻18時から20時までの2時間、水平曳き(表面より水深約5mの間)で行った。

捕集したプランクトンは、船上でガーゼを用いて海水を口別し、ポリエチレン製広口瓶に入れ、船内で直ちに凍結保蔵した。なお、1974年度試料は海水と共に保蔵したので、分析直前に解凍し、遠心分離した試料を分析に供した。いずれの試料も水分は83—86%であった。また、捕集および保蔵に用いたガーゼ、瓶、およびガラス器具については、出航前に希硝酸で脱水銀処理を行った。

試料の構成生物種についての検索は行わなかったが、重量組成では大部分が動物性プランクトンの橈脚類と認められる。

2.2 水銀分析法²⁾

各試料を分析直前に解凍し、硝酸-硫酸-五酸化バナジウムにより湿式分解した後、還元気化原子吸光法により、その総水銀量を求めた。各試料について3—5回分析を繰返し、その平均値を求めた。

2.3 セレン分析法³⁾

解凍試料は硝酸-過塩素酸-硫酸により分解した後、2,3-ジアミノナフタレンによる蛍光法により、そのセレン量を求めた。各試料について3—5回分析を繰返し、その平均値を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 プランクトンの水銀量

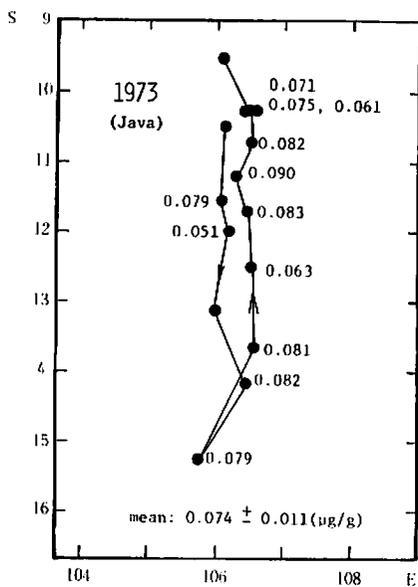


Fig. 2. Locality of sampling and mercury content of plankton off the Java coast, 1973 cruise

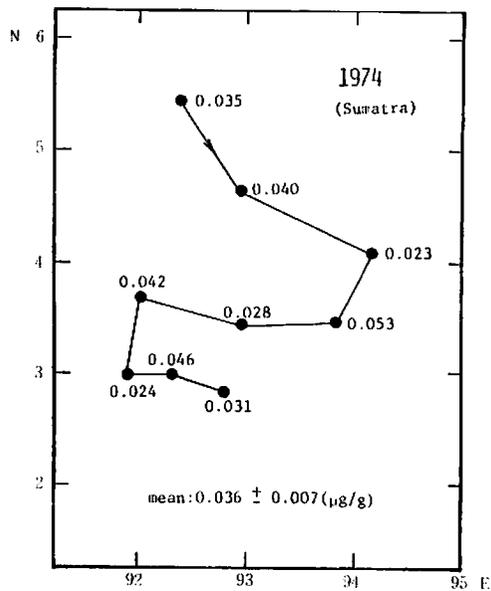


Fig. 3. Locality of sampling and mercury content of plankton off the Sumatra coast, 1974 cruise

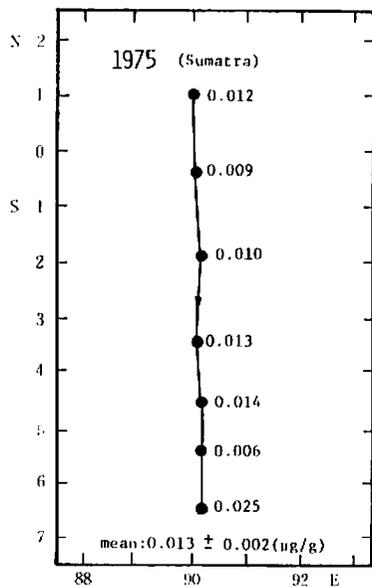


Fig. 4. Locality of sampling and mercury content of plankton off the Sumatra coast, 1975 cruise

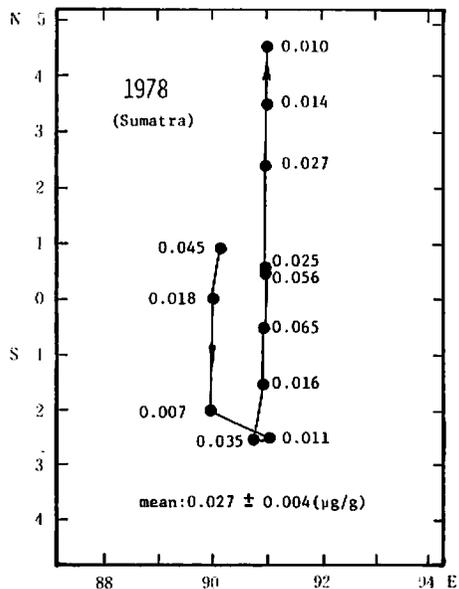


Fig. 5. Locality of sampling and mercury content of plankton off the Sumatra coast, 1978 cruise

Table 1. Mean mercury and selenium content in plankton

Region	Year	Total mercury content			Selenium content		
		n	Range ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	n	Range ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Java	1973	12	0.051—0.090	0.074 \pm 0.011	5	0.42—0.73	0.57 \pm 0.13
Sumatra	1974	9	0.023—0.053	0.036 \pm 0.007	—	—	—
〃	1975	7	0.006—0.025	0.013 \pm 0.002	3	0.34—0.65	0.46 \pm 0.17
〃	1978	12	0.010—0.065	0.027 \pm 0.004	—	—	—
Sum or mean		40	0.010—0.090	0.041 \pm 0.06	8	0.34—0.73	0.52 \pm 0.14

n : Number of sample

各試料の水銀含有量を、その採集位置と共に、各年度毎に Fig 2—5 にそれぞれ示した。また、各年度毎の平均値を Table 1 に示した。すなわち、1973年度 JAVA 沖では、12試料の水銀分析値は範囲0.051—0.090、平均値0.074 \pm 0.011 $\mu\text{g g}^{-1}$ であった。これに対し、SUMATRA 沖では3箇年度全試料28個分の分析値は範囲0.006—0.065、

平均値0.026 \pm 0.016 $\mu\text{g g}^{-1}$ で、JAVA 沖試料の平均水銀量が SUMATRA 沖試料のその約3倍高いレベルを示した。そこで、各年度の平均水銀量の間有意差の有無について *t*-検定を行い、Table 2 に示した結果が得られた。すなわち、1973年 JAVA 沖の平均値は、他の年度の SUMATRA 沖の各平均値との間に1または5%水準で有意差が認められる。また、SUMATRA 沖の各平均値の間では、1974年度と1975年度の間有意差が認められるが、他の年度間には有意差は認められない。JAVA 沖のプランクトンの水銀レベルは、明らかに SUMATRA 沖のそれらより高く、SUMATRA 沖の試料の中では1975年度の各ステーションの水銀レベルは他年度のそれらに比較し、低い傾向にあると言える。試料の構成生物種は、肉眼的観察では、ほとんど差が無いのに関わらず、その水銀レベルでは採集年度と海域との間にかなりの有意差が認められる。

弘田らは中部太平洋および有明海のプランクトンの水銀量の平均値として、前者が0.058 \pm 0.030、後者に対して0.470 \pm 0.584ppm (乾量基準)を報告している⁴⁾⁵⁾。これらの値を水分85%の湿量基準に換算すると、それぞれ0.009と0.071 $\mu\text{g g}^{-1}$ となる。すなわち、今回の分析結果のうち、SUMATRA 沖の平均値は、中部太平洋のその約3倍近く高く、JAVA 沖の平均値は有明海のそれとほぼ等しい。CoCOROS、CAHN は西部大西洋のプランクトンの水銀分析結果として、0.017—0.029 $\mu\text{g g}^{-1}$ の値を報告⁶⁾しており、今回の SUMATRA 沖の値とほぼ等しいレベル

Table 2. Effect of collecting year on mean mercury content in plankton

Region	Year	<i>t</i> -value		
		1974	1975	1978
Java	1973	8.16*	13.42**	7.42**
Sumatra	1974	—	5.25**	1.19
Sumatra	1975	—	—	-1.96

t-value : *t* for testing the difference in mean value.

** : Significant at 0.01 level.

* : Significant at 0.05 level.

である。

1973年度のJAVA沖のプランクトンの水銀レベルが、水銀汚染海域として有名な水俣を控える有明海のその分析結果と、ほぼ、等しいことは、異常な数値と言わざるを得ないであろう。これには幾つかの原因が推論できる。すなわち、(1) 分析技術上の問題、(2) 試料の2次汚染、および、(3) JAVA沖の特殊な地理学的環境が挙げられる。(1)については、他の年度の試料も同時に分析を行ったので、特に原因となるとは考えられない。(2)については、試料の中に船底塗料ハク離小片が混入したのがあり、塗料からの水銀汚染の可能性が考えられた。そこで、その塗料小片を集めて分析を行ったが、その水銀量は検出限界以下であった。しかし、JAVA沖試料は採集後、分析するまで約5年以上凍結保蔵し、その間、冷凍機の故障および保守点検のために何回か解凍—凍結が繰返されているので、塗料中の水銀が試料へ拡散吸着された可能性は否定できない。なお、1978年度に耕洋丸は新造船と代替となり、1973年度に使用されていた塗料の水銀含有についての追跡調査は実施できなかった。新耕洋丸に使用されている塗料には水銀は検出されなかったため、塗料皮膜混入による水銀2次汚染の有無については、不明のまま問題は残されている。ただ、JAVA沖の試料の中には、ほとんど塗料の混入が認められなかったものもあるにも関わらず、全試料の分析値が $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ を越えていることは、塗料からの2次汚染のみが原因とは考え難い。1974年度以降は、試料採取時に塗料皮膜の混入があれば、それを除去したので、2次汚染の可能性は、ほとんど無視できると思う。(3)のJAVA沖の特殊な環境の有無については以下の考察ができる。1978年度以外の各年度では、Fig 2—4

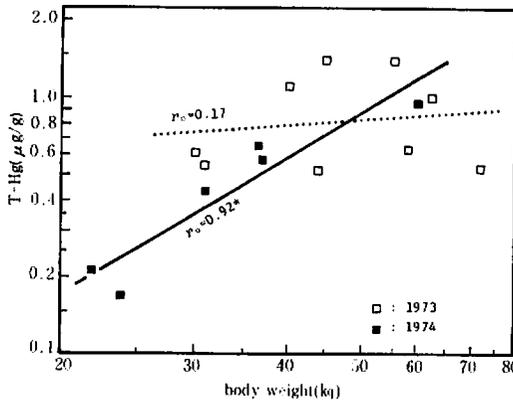


Fig. 6. Relation of mercury content in spleen to body weight of bigeye tuna from the Java and the Sumatra coast

に示した各ステーションでマグロ延縄操業を行い、JAVA沖で124尾、SUMATRA沖では1974年度14尾、1975年度15尾のマグロ・カジキ類を漁獲した。この魚体中の水銀とセレンレベルについての研究結果は先に報告した⁷⁾。この中で、JAVA沖の試料魚の水銀レベルが他の海域のそれより高いか、または、水銀量と成長度との関係にバラツキが大きい結果を得た。その一例として、1973年JAVA沖と1974年SUMATRA沖で釣獲したメバチの脾臓の水銀量と試料魚の体重との関係を比較して、Fig 6に示した。すなわち、SUMATRA沖試料では脾臓水銀量と体重との間に5%水準の有意の相関が認められるのに対し、JAVA沖試料では有意の相関は認められず、水銀量のバラツキが大きい。そこで、著者らは先に、JAVA沖には

魚類の水銀レベルを乱したり、または高めたりする局所的な水銀のポテンシャルの偏りが存在するのではないだろうかと推察した⁷⁾。今回、プランクトンの場合にも同じような結果が得られたことは、単なる偶然の一致と言うより、先の推論に新たな根拠が加わった可能性が大きいと言える。Fig 7 に東インド洋10月の表面海流に関する Naga Report⁸⁾ の掲載図に、今回のプランクトン採集海域を記入して示した。図から明らかのように、

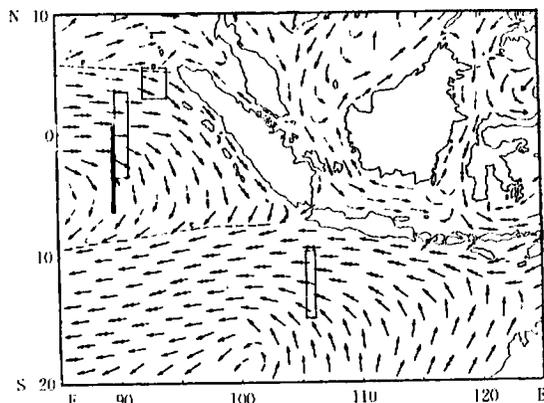


Fig. 7. Surface current in October of the East Indian Ocean

JAVA 沖と SUMATRA 沖では全く違った海流の環境の下にあると言える。また、日本火山学会編集の活火山のリスト⁹⁾によると、SUMATRA 島には約10の活火山が存在するのに対し、JAVA 列島には KRAKATAU, LOMBOOK のような有名な火山島を始めとして、約30の活火山があり、その外、SULAWESI (セレベス) 島との間には海底火山の存在が記せられている。小坂は西之島新島の海底火山活動の際、その変色海水中に多量の水銀が含まれていることを報告¹⁰⁾している。さらに、小坂は海底火山の存在する海域では

水銀以外の栄養塩類の濃度も高く、好漁場となる可能性のあることを考えている¹⁰⁾。以上のことから、海底火山の存在が、その海域の水銀レベルを上げるポテンシャルとして関与するならば、JAVA 沖の海流はその影響を受け易い海況にあると言える。

1984年(昭和59年)6月30日付の朝日新聞は KRAKATAU 島の火山活動の影響が、約100年後の今日でも継続していることを報じている。そこで、Fig 2—5 に示したプランクトン採集の各ステーションの位置と

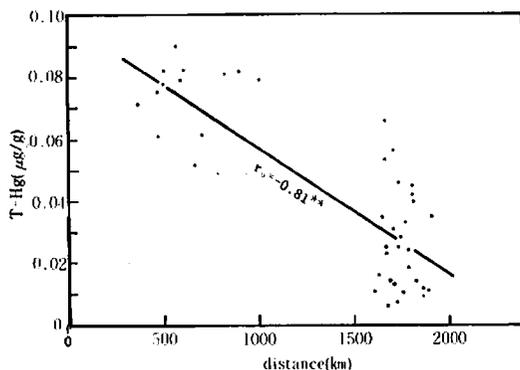


Fig. 8. Relation of mercury content in plankton to distance of locality of sampling from the KRAKATAU Is.

KRAKATAU 島との間の距離と、そのプランクトンの水銀含量との関係を Fig 8 に示した。この両者の間には相関係数(r) -0.81 、有意水準1%の高い負相関が認められる。しかし、図から明らかのように、距離1000—1500kmの間のデータが欠けているので、この関係に対する信憑性には今一つ問題があると言わざるを得ない。新しい海洋法の発足と国際関係の活性化により、外国の権益の及ぶ海域の調査は非常に困難となってきている。しかし、JAVA 沖は海洋生

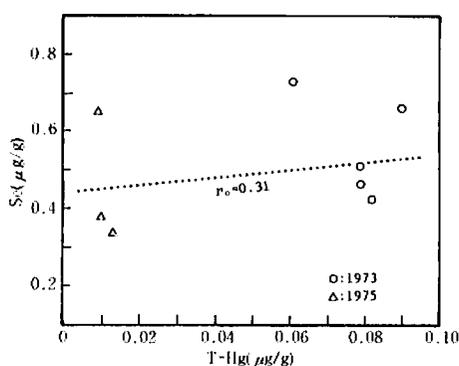


Fig. 9. Relation of selenium content to mercury content in plankton

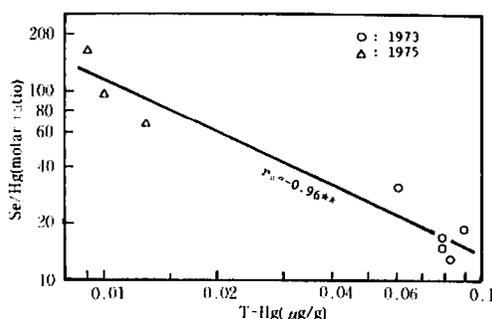


Fig. 10. Relation of Se/Hg (molar ratio) to mercury content of plankton

物の水銀に関する問題解決のいとぐちを与えてくれる海域として、今後、是非、調査の実施が望まれる海域の一つであると考えらる。

3.2 プランクトンのセレン量

プランクトンのセレン量の分析は8検体のみについて実施した。その分析値は範囲0.34—0.73、平均値 $0.52 \pm 0.14 \mu\text{g g}^{-1}$ で、その水銀量との関係をFig 9に示した。図から明らかのように両者の間に、有意の関係は認められなく、水銀量の最低と最高との間には約9倍の差があるのに対し、セレン量ではそれらの差が約2倍で小さい。このことは、先に報告¹¹⁾したように、他の海洋生物についても同じ傾向にあり、セレンが水銀と違って必要元素としての役割を果していることを示唆するものであろう。

各試料中のセレンと水銀のモル比と水銀量との関係をFig 10に示した。Se/Hg (モル比)は10—180の範囲に涉り、その平均は55である。海水の水銀とセレンのレベルとして、前者に西村ら¹²⁾の 5 ng l^{-1} 、後者に杉村ら¹³⁾の $0.09 \mu\text{g l}^{-1}$ を採用すると、海水のSe/Hgは約50となる。今回のプランクトンに関して得た値と比較すると、その濃縮係数は水銀については約 10^4 、セレンについては 5×10^3 となる。これらのことより、プランクトンの段階で海水の水銀とセレンは 10^3 倍以上濃縮されており、しかも、セレンと水銀は、ほぼ、同じモル比で蓄積されていくものと考えられる。一方、海洋生物の食物連鎖の最上位にあるマグロ・カジキ類およびサメ類でも、その筋肉中の水銀のレベルはプランクトンのその10— 10^2 倍で、プランクトンの取り込み率より低い。魚類筋肉のセレンレベルは魚種に関わらず、ほぼ、一定の範囲に分布していて、そのレベルは、せいぜい、プランクトンのその約2倍である。以上のことより、海洋生物にとってセレンは必須元素として、ある一定のレベルが始めから保持されており、成長と共に食物連鎖によって取込まれる水銀はセレンを伴っているの、その分だけセレンが付加蓄積されるものと推察できる。そこで、食物連鎖上の位置が高位にある海洋生物ほど、筋肉中の

Se/Hgは1に収束して行き、これに関しては先に報告した¹¹⁾。

4. 要 約

1973年度 JAVA 沖、1974、1975、および1978年度 SUMATRA 沖で採集したプランクトンの水銀とセレンとの含量を求めて、つぎの結果を得た。

- 1) JAVA 沖12検体の水銀量は範囲0.051—0.090、平均値 $0.074 \pm 0.011 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。これに対し、SUMATRA 沖28検体のそれは0.006—0.065、 $0.026 \pm 0.016 \mu\text{g g}^{-1}$ で、JAVA 沖の試料が約3倍近く高い値を示した。
- 2) JAVA 沖5検体、SUMATRA 沖3検体のセレン量は範囲0.34—0.73、平均値 $0.52 \pm 0.14 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。各検体中のセレンと水銀のモル比は範囲10—180、平均値55であった。
- 3) JAVA 列島には活火山がSUMATRA 島より多く存在し、JAVA 沖の海流もSUMATRA 沖とは全く違うので、JAVA 沖には局部的に水銀レベルを高めるようなポテンシャルが存在するものと推論できる。
- 4) 食物連鎖中で、プランクトン段階では、水銀とセレンの濃縮係数は 10^3 — 10^4 となり、水銀とセレンは、ほぼ同じモル比で蓄積されるものと考えられる。

本研究の実施にあたり、分析を担当した当時水産大学校製造学科学学生 伊藤悦之君に厚くお礼申しあげる。

[文 献]

- 1) 例えば、農林水産技術会議事務局編：マグロ水銀含有起因とその拮抗物質に関する研究報告（1980）
- 2) 武田道夫・稲益敏二・富田輝雄・浜田盛承・勝浦 洋：水産大研報、23、145—153（1975）
- 3) 武田道夫・上田 正：水産大研報、26、267—279（1978）
- 4) 弘田禮一郎・藤木素士・田島静子：日水誌、40、393—397（1974）
- 5) R. HIROTA, M. FUJIKI, S. TAJIMA: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 45, 1445—1451（1979）
- 6) G. COCOROS, P. H. CAHAN: *J. Fish. Biol.*, 5, 641—647（1973）
- 7) 武田道夫・上田 正：水産大研報、26、251—266（1978）
- 8) K. WYRTKE: Naga Report, vol. 2. The University of California. Scripps Institutes of Oceanography, California, 1961, p. 168.
- 9) 日本火山学会編：List of the World Active Volcanoes（1971）
- 10) 小坂丈子：現代化学、No. 55、12—20（1975）
- 11) 武田道夫・上田 正：日水誌、45、901—904（1979）
- 12) M. NISHIMURA, S. KONISHI, K. MATSUNAGA, K. HATA, T. KOSUGA: *J. Oceanog. Soc. Japan*, 39, 295—300（1983）
- 13) 杉村行勇・鈴木 款・三宅泰雄：日海洋誌、32、235—241（1976）