海水中のメチル水銀濃度の推定

Estimation of Methylmercury Level in Sea Water.

藤田 昌彦*, 岩島 清*, 福岡 一平*,
Masahiko FUJITA, Kiyoshi IWASHIMA, Ippei FUKUOKA,

高 島 英 伍*, 山 県 登*
Eigo TAKABATAKE, Noboru YAMAGATA

Abstract

There is little information regarding the presence of methylmercury in the sea water, while the total mercury levels in the sea water have been determined by many investigators. Therefore, the origin of methylmercury in the marine ecology still remains obscure. Thus, in order to clarify if there exists appreciable amount of methylmercury in the sea water, we have developed a method for concentrating and measuring trace amount of methylmercury and determined the methylmercury levels in both offshore and inshore area around Japan archipelago.

When the sea water was filtered through the membrane filter (pore size 0.45 μ m), methylmercury concentration was about 0.2ng/L with certain variances depending on an area at which the water was sampled. On the other hand, methylmercury concentration in the suspended substances (SS) (mostly phytoplankton) remaining on the filter showed approximately constant value of 0.2-0.3 ng/SS/L. Methylmercury concentration per unit mass of SS was 10^4 - 10^5 times more than of the filtered sea water.

1. 緒 言

魚類は比較的高濃度の水銀を含み、しかもその大部分がメチル水銀の化学形態であるということが、数多く報告¹⁾されている。魚体中のメチル水銀の由来としては、海水中に存在するメチル水銀を濃縮したものか、あるいは海水中の無機水銀を魚が摂取し、体内でメチル化し、それを蓄積したものの2つが考えられる。

しかし、海水中のメチル水銀濃度は未だ定量されていないので魚体中のメチル水銀の由来は未だ判然としないのが現状である。

河川底質中に存在する微生物および環境中に広く存在する細菌類は、無機水銀をメチル化する能力があることが指摘されている²⁾ので、海水中にもメチル水銀が溶存していることが当然考えられる。しかし、これまで海水中の総水銀濃度については数多くの報告がなされている

³⁻⁶⁾にもかかわらず、メチル水銀濃度については皆無に等しい状態である。わずかに Fitzgerald and Lyons⁷⁾と江川等⁸⁾が報告しているだけである。前者は、河川と沿岸海水中の有機型の水銀を定量し、14~50 μ g/Lと報告しているが、必ずしも彼等の定量法では選択的にメチル水銀のみを定量しているとは言いがたい。また、後者は、エビスルフィド基を有するMR型キレート樹脂(RG-S)による前段濃縮と無炎原子吸光光度法を用いて海水中のメチル水銀を定量する方法を報告しているが、定量下限が5ng/Lであるため、汚濁海域の海水には適用出来るが、通常海水中のメチル水銀濃度については測定されていない。

このように海水中のメチル水銀についての情報はほとんど得られていないので海洋生態系に広く分布するメチ

* 国立公衆衛生院 東京都港区芝白金台4—6—1

Institute of Public Health, 4-6-1, Shirokanedai, Minatoku, Tokyo, JAPAN 108

ル水銀の起源および生物濃縮過程を明らかにするために、まず海水中のメチル水銀の存在を明らかにすることが必要である。そこで我々は、多量の海水試料中からメチル水銀を選択的に分離濃縮して無炎原子吸光度法を用いて定量する分析方法を検討確立し、ついでこの方法を用いて日本近海および内湾の海水中のメチル水銀を定量したので報告する。

2. 装置および試薬

2.1 装置

無炎原子吸光装置：杉山元 MV-250 水銀分析用試料分解装置（石英管燃焼—金アマルガム法）に島津水銀分析計 UV-201 を組み合わせて用いた。

放射能測定装置：アロカ製ウェル型 NaI(Tl) シンチレーション検出器に TDC-5 型ユニバーサルスケラーを接続して用いた。

2.2 試薬

水銀標準溶液：関東化学製原子吸光用水銀標準原液（塩化水銀(II)—微酸性溶液 100 ppm）を測定時に、0.1 ppm に蒸留水で希釈して用いた。

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDC) 溶液：和光純薬製原子吸光分析用 DDC を蒸留水に溶かし、3.6mM 溶液として用いた。

[^{203}Hg]-塩化メチル水銀溶液：[^{203}Hg] CH_3HgCl の 0.02N 炭酸ナトリウム溶液（New England Nuclear Co. 製，比放射能 3.7mCi/mg CH_3HgCl ）を 0.02N 炭酸ナトリウム溶液で希釈して用いた。

[^{203}Hg]-塩化水銀(II)溶液：[^{203}Hg] HgCl_2 の 0.5N 塩酸溶液（New England Nuclear Co. 製，比放射能 2.65mCi/mg HgCl_2 ）を 0.5N 塩酸で希釈して用いた。

樹脂（Amberlite XAD-2）：樹脂（30～60メッシュ）をガラス製カラムに詰め、メタノール、ついで 3M 塩酸・メタノール（1：1）混液で洗滌後、樹脂洗滌用水を、溶出液の pH が中性附近になるまで流し洗滌して用いた。

RG-S 樹脂：熊本大学工学部有機工業化学教室で合成されたエビスルフィド基を有する MR 型キレート樹脂を用いた。

1%システイン・アセテート溶液：L-システイン塩酸塩 1.0g，結晶酢酸ナトリウム 0.8g および無水硫酸ナトリウム 12.5g を蒸留水 100ml に溶かした後、ベンゼン 10ml で 3 回洗滌したものをを用いた。

20%塩化ナトリウム溶液：20%塩化ナトリウム溶液を少量のベンゼンで 3 回洗滌した後用いた。

樹脂洗滌用水：蒸留水を、DDC を吸着させた XAD-2 樹脂カラムに通した後、再び蒸留して用いた。

その他の試薬：精密分析用を、精密分析用の規格にな

いものは特級品を用いた。

3. 海水試料

神奈川県油壺湾の表層海水はポリバケツを用いて採水した。その他の海水試料はパイプを用いてくみ上げ採水し、直ちに凍結した。これらの試料のうち、油壺の試料は直ちに、その他の試料は解凍後直ちに、メンブランフィルター（孔径：0.45 μm ）でろ過し分析に供した。

4. 定量操作

4.1 海水中のメチル水銀の定量法

4.1.1 XAD-2 を用いる方法

メンブランフィルターでろ過した海水 80L に DDC360 mg を加え、約 2 時間攪拌した後、XAD-2 を 80ml（湿潤状態）加えて 24 時間機械的に攪拌する。XAD-2 をろ取し、XAD-2 に 3M 塩酸・メタノール（1：1）混液 1.6L を加えて 3 時間振り混ぜる。試料をろ過後、ろ液にベンゼン 500ml を加え 30 分間振り混ぜる。この抽出操作を 3 回繰り返してベンゼン層を合わせ、20%塩化ナトリウム溶液 100ml で 3 回洗滌する。ベンゼン層に 1%システイン・アセテート溶液 10ml を加えて 30 分間振り混ぜて、水層にメチル水銀を逆抽出する。この逆抽出操作を 2 回繰り返して、水層を合わせ、4M 塩酸溶液で pH を 1 に調整後、ベンゼン 5ml を加えて 10 分間振り混ぜる。この抽出操作を 3 回繰り返して、ベンゼン層を合せ、1%システイン・アセテート溶液 2ml を加え 30 分間振り混ぜ、メチル水銀を再び逆抽出する。これを遠心分離し、水層の一定量を分取し、無炎原子吸光度計により、水銀濃度を測定して、検量線よりメチル水銀濃度を求める。

4.1.2 RG-S 樹脂を用いる方法

メンブランフィルターでろ過した海水 100L に RG-S 樹脂を 250g（風乾状態）加えて 24 時間攪拌した後、RG-S 樹脂をろ取する。RG-S 樹脂に 4N 塩酸溶液 2L を加え 3 時間振り混ぜ、以下 4.1.1 の操作に準じて、ベンゼン抽出、システイン・アセテート溶液逆抽出を繰り返して行ない、無炎原子吸光度計により、水銀濃度を測定してメチル水銀濃度を求める。

4.2 海水中の総水銀の定量法

ろ過海水 1L に DDC 4.5mg を加えて攪拌する。ついで XAD-2 を 1ml（湿潤状態）加えて 24 時間攪拌する。樹脂をろ別し、24 時間風乾した後、その一定量を秤量し、無炎原子吸光度計で総水銀量を測定する。別に未使用の樹脂を 24 時間風乾し、上記と同様の方法で水銀量を測定し、樹脂のブランク値とする。

4.3 海水中の浮遊懸濁物中の総水銀およびメチル水銀の定量方法

海水 2L をメンブランフィルターでろ過し、浮遊懸濁物をフィルターごとナス型フラスコに入れ、30%過酸化水素水 10ml、濃硫酸 10ml を加えて静かに加熱する。冷却後、過マンガン酸カリウム 0.1g を加えて再び加熱する。ついで冷却後、20%塩酸ヒドロキシルアミン溶液を滴加し無色とした後、循環還元気化法を用いて総水銀濃度を測定する。ブランクは未使用のメンブランフィルターを用いて同様の操作を行なう。

また、浮遊懸濁物中のメチル水銀濃度については、海水 80L をろ過した後、フィルターごと浮遊懸濁物を 3M 塩酸・メタノール(1:1) 混液 1.6L でメチル水銀を抽出した後、海水中のメチル水銀の定量法に準じて測定する。

5. 実験結果および考察

海水中には総水銀が 5~30ppt のレベルで含まれている³⁾と報告されている。このうちメチル水銀の比率は全く不明であるが、その比率はさほど高いものとは思われない。メチル水銀は総水銀の 1/100~1/10 と推定される。このように痕跡濃度のメチル水銀を定量するには、検出器の感度から数万倍に濃縮することが必要と考えられる。有機溶媒による抽出濃縮操作は、メチル水銀の揮散性および有機溶媒の水との相互溶解度を考えると数万倍の濃縮には不相当と考えられる。したがって吸着樹脂による濃縮を併用することを考えた。

杉村ら⁹⁾は海水中のセレン(IV)をジエチルジチオカルバミン酸錯体とした後、XAD-2 樹脂に吸着させセレン(VI)と分離濃縮する方法を報告している。ジエチルジチオカルバミン酸は水中に溶存する微量重金属を溶媒抽出するのに最近繁用されているキレート試薬であり、また XAD-2 は水中に溶存する有機化合物を吸着濃縮するのに用いられている吸着樹脂である。そして水銀(II)DDC 錯体の条件抽出定数はセレン(IV)その他多くの金属イオンの場合より大きい¹⁰⁾ので、水銀化合物をジエチルジチオカルバミン酸錯体とし、ついで XAD-2 樹脂に濃縮する方法は海水中の微量水銀化合物の濃縮法として有効と考えられる。以下各種抽出濃縮条件について検討した。

5.1 水銀化合物の XAD-2 への吸着

5.1.1 pHの影響

塩酸あるいはアンモニア水を用いて pH を 1.0~10.0 に調整したろ過海水 20ml に、 $[^{203}\text{Hg}]\text{CH}_3\text{HgCl}$ 溶液 50 μl (0.2 $\mu\text{Ci}/5\text{ngHg}/50\mu\text{l}$) を加え、これに 3.6mM DDC 溶液 0.1ml を加えた溶液に、XAD-2 を 1ml(湿潤状態)加えて室温で 1 時間振り混ぜた後、溶液中の残存放射能を測定して、次式により吸着率を求め、pH と樹脂への吸着率の関係を検討した。

$$\text{吸着率} = (1 - b/a) \times 100 (\%)$$

ただし、a は最初に加えた $[^{203}\text{Hg}]\text{CH}_3\text{HgCl}$ 溶液を上記の実験と同様の容積に希釈した溶液 2ml の放射能、b は抽出後の溶液 2ml 中の放射能。

また、上記操作法に従い無機水銀の樹脂への吸着に対する pH の影響を $[^{203}\text{Hg}]\text{HgCl}_2$ (0.3 $\mu\text{Ci}/5\text{ngHg}/50\mu\text{l}$) を用いて求め、その結果を **Table 1** に示した。

メチル水銀および無機水銀いずれも、pH4 以下では吸着率が低く、pH5 以上ではほぼ 100% の吸着率を示した。

これらの結果は、海水中の水銀化合物を XAD-2 に吸着させるには、海水の pH(8.0~8.2) を変えずに、DDC を加え、水銀化合物を DDC 錯体として吸着させることが最適であることを示している。

Table 1 Effect of pH on adsorption of mercury -DDC complexes to resin.

pH	Adsorption (%)	
	$\text{CH}_3\text{Hg-DDC}$	Inorg. Hg-DDC
1.0	63 $\pm$ 3	55 $\pm$ 3
2.0	73 $\pm$ 3	—
3.0	88 $\pm$ 3	—
4.0	90 $\pm$ 3	—
5.0	100 $\pm$ 2	98 $\pm$ 3
6.0	99 $\pm$ 2	—
7.0	101 $\pm$ 2	—
8.2	98 $\pm$ 2	99 $\pm$ 2
9.0	99 $\pm$ 2	—
10.0	99 $\pm$ 2	—

5.1.2 海水と樹脂の量的比率とかきまぜ時間

海水中の極微量のメチル水銀を分析するためには、大容量の海水試料を少量の樹脂に濃縮しなければならない。そこで海水 500ml に対し樹脂量を 1/100 から 1/1,000 量用いて 1 時間かき混ぜ、24 時間放置してメチル水銀の捕集率を検討した。その結果を **Table 2** に示した。樹脂量が海水試料の 1/100 量から 1/1,000 量の間ほぼ 98% 以上の吸着率を示し、海水に対し 1/1,000 量の樹脂でもメチル水銀を吸着濃縮することが可能と考えられる。

そこで、海水 10L に対し XAD-2 を 1/1,000 量すなわ

Table 2 Relation between volume of resin and adsorption of methylmercury-DDC from sea water.

Volume of resin (ml)	Adsorption (%) mean $\pm$ SD
0.5	98.0 $\pm$ 0.0
1.0	98.3 $\pm$ 2.3
2.0	97.0 $\pm$ 0.0
5.0	98.7 $\pm$ 3.8

Fig. 1 Relation between shaking time and adsorption of methylmercury to resin from sea water added DDC.

ち 10ml 加え攪拌時間の影響を検討した。Fig. 1 に示したように、攪拌時間 6 時間では 65% で、攪拌時間を 24 時間にするとほぼ 90% 以上の吸着率を示した。したがって、海水の 1/1,000 量の樹脂にメチル水銀を定量的に濃縮するには 24 時間以上攪拌することが必要である。

5.2 XAD-2 樹脂からメチル水銀の溶離

XAD-2 に吸着した有機化合物の溶離液としてはメタノールが一般的に用いられ、イオン交換樹脂などからの水銀イオンの溶離には塩酸が普通用いられているので、XAD-2 樹脂からメチル水銀 DDC 錯体の溶離に、メタノール・塩酸の混液を用いることとし、溶離条件を検討した。 $[^{203}\text{Hg}]\text{CH}_3\text{HgCl}$ -DDC 錯体を吸着させた XAD-2 1ml (湿潤状態) に、溶離液として塩酸濃度を 2~4M の範囲で変えた各種濃度の塩酸溶液と、各種濃度の塩酸溶液にメタノールを加えた混液についてそれぞれ溶出率を

Table 3 Relation between kinds of eluents and elution of mercury compounds from resin.

Eluents	Recovery (%)	
	Methyl-mercury	Inorganic mercury
2M-HCl	71±1	—
3M-HCl	77±1	—
4M-HCl	81±1	—
2M-HCl・MeOH (2:1)	83±2	—
3M-HCl・MeOH (2:1)	93±2	—
4M-HCl・MeOH (2:1)	87±2	—
2M-HCl・MeOH (1:1)	88±2	—
3M-HCl・MeOH (1:1)	95±2	31±1
4M-HCl・MeOH (1:1)	91±2	—

求めた (Table 3)。

塩酸溶液だけについてみると、酸濃度が高くなるにつれ、溶出率が高くなる傾向がみられた。しかし、4M 塩酸溶液でも定量的にメチル水銀を溶出させることができなかった。しかし、これにメタノールを混ぜると溶出率が上昇し、メタノールの混合比が 2:1 で $91\pm2\%$ 、1:1 で $95\pm2\%$ とメタノールの混合割合が上昇するにつれ、溶出率が上昇した。また、無機水銀、DDC 錯体を吸着させた XAD-2 についても溶出率を求めたところ、3M 塩酸・メタノール (1:1) 混液を用いた場合、メチル水銀の溶出率 $95\pm2\%$ に対して、無機水銀では $31\pm1\%$ の溶出率であった。

以上の結果から、メチル水銀の溶離液としては 3M 塩酸・メタノール (1:1) 混液が優れており、またこの溶液を用いることによってある程度メチル水銀を選択的に溶出させることが可能と思われる。

5.3 溶離液中からのメチル水銀の溶媒抽出

溶離液中に溶出されたメチル水銀と無機水銀とを分離し、メチル水銀を抽出濃縮するために、食品や環境試料中のメチル水銀の分離濃縮に用いられているベンゼン→システイン・アセテート液抽出法について検討した。

3M 塩酸・メタノール (1:1) 混液 6ml に $[^{203}\text{Hg}]\text{CH}_3\text{HgCl}$ 溶液 50μl (0.2μCi/5ngHg/50μl) と DDC 溶液 0.1ml を加え、これに等容のベンゼンを加え振り混ぜ、ベンゼン抽出を行なった。このベンゼン 2ml を分取し、放射能を測定して最初に加えた放射能に対する割合から抽出率を求めた。同様に無機水銀についても $[^{203}\text{Hg}]\text{HgCl}_2$ 溶液を用いて抽出率を求めた (Table 4)。

Table 4 Benzene extraction of mercury compounds from eluents.

Eluents	Extraction (%)	
	Methyl-mercury	Inorganic mercury
4M-HCl・MeOH (2:1)	91±2	3±1
3M-HCl・MeOH (1:1)	97±2	3±1

Table 4 に示したように、メチル水銀について $97\pm2\%$ と高い抽出率を得た。これに対して無機水銀の抽出率は $3\pm1\%$ であった。以上の結果から、3M 塩酸・メタノール (1:1) 混液からベンゼン抽出すると、高い抽出率でメチル水銀を回収することができ、一方無機水銀はベンゼン層にはほとんど抽出されてこないことがわかった。

5.4 溶媒抽出系におけるメチル水銀の回収率と同定について

以上のように樹脂溶離液からベンゼン抽出によって、メチル水銀を効率良く抽出することができたが、無機水

銀も $3\pm 1\%$ の抽出率でベンゼン層に抽出された。しかし、海水中のメチル水銀と無機水銀の存在割合を考えると、無機水銀はメチル水銀に対し圧倒的に多量存在することが推定される。そこでメチル水銀の 3% の抽出率で無機水銀が抽出されてきても、最終的に無炭原子吸光光度計で測定する際、測定値に無機水銀がプラスに寄与してることが懸念される。そこで樹脂溶離液→ベンゼン抽出→システインアセテート溶液逆抽出の全操作でどの位の割合で無機水銀が混入してくるか、またメチル水銀の回収率はどの位か検討した。

3M塩酸・メタノール(1:1)混液 50ml に $[^{203}\text{Hg}]\text{HgCl}_2$ 溶液 40 μl (0.16 μCi /30ngHg/40 μl) を DDC 錯体としたものを加えてベンゼン 40ml で抽出し、ついで 1% システインアセテート溶液 2ml を用いて2回逆抽出した。各抽出操作の段階での放射能を測定して、無機水銀の抽出率を求めた。同様にメチル水銀についても抽出率を求めた (Table 5)。

Table 5 Recovery of mercury compounds on each extraction step.

Solutions	Recovery (%)	
	Methyl-mercury	Inorganic mercury
3M-HCl・MeOH (1:1)	—	—
Benzene	97 $\pm$ 1	3 $\pm$ 0.1
Cysteine Acetate	97 $\pm$ 1	0.2 $\pm$ 0.01

Table 5 に示したように、ベンゼン抽出および 1% システインアセテート溶液逆抽出の各抽出段階における抽出率は、メチル水銀においては97 $\pm 1\%$ と100%で、全体では97 $\pm 1\%$ 、無機水銀においては、3 $\pm 0.1\%$ と6 ± 0.3

%で全体では0.2 $\pm 0.01\%$ という値が得られた。即ち、XAD-2 からの溶離液中にメチル水銀と無機水銀が同程度の濃度存在すると仮定すると、ベンゼン抽出→システインアセテート溶液逆抽出の操作によってメチル水銀は97%以上回収され、そのフラクションには無機水銀が0.2%混入してくることになる。

しかし、海水中では無機水銀はメチル水銀に対して、かなり高濃度で存在していることが推定されるので、0.2%の混入率をさらに下げる必要がある。そのためには、上記のベンゼン抽出→システインアセテート逆抽出の操作を繰り返すことが有効であると考えられる。抽出操作を2回繰り返した場合、仮に海水中に無機水銀が、メチル水銀の 10^3 倍存在するとすれば、それはメチル水銀濃度に対して0.4%のプラスの誤差を与えることになり、また 10^4 倍存在したとしても4%のプラスの誤差に抑えることができる。また、樹脂からの溶離において、樹脂に吸着された無機水銀の31%だけが溶離されること (Table 3) を合わせて考えると、この4% (10^4 倍存在したと仮定した場合) のプラスの誤差は本分析法の全操作を通して行ったさいにさらに少なくできるものと考えられる。

本分析法では最終的に無炭原子吸光法を用いて、メチル水銀を水銀として定量している。原子吸光法は定量感度の点では優れているが、水銀化合物の定性、同定法としてはガスクロマトグラフィーより劣っている。メチル水銀以外の有機水銀化合物もベンゼン抽出・システインアセテート逆抽出で同じ挙動を示すことが考えられ、従って本定量法で定量されたものが即メチル水銀であるとする事は出来ない。しかし、これまで、人為汚染の例¹¹⁾を除いて、我々環境中にメチル水銀化合物以外のメ

Table 6 Concentration of mercury in the sea water.

Sampling point		Depth (m)	Soluble fraction Passed through 0.45 μm (ng/L)		Suspended substances (ng/SS/L)	
			CH ₃ Hg-Hg	Total-Hg	CH ₃ Hg-Hg	Total-Hg
Aburatsubo	(35°14N, 139°08E)	0	1.0	12.5	0.2	2.2
Pacific Oceaen 1	(33°40N, 136°54E)	2000	N D*	3.0	0.2	1.7
Pacific Ocean 2	(30°45N, 143°08E)	6	0.3	3.8	0.2	1.5
Japan Sea	(37°44N, 138°13E)	6	0.9	3.9	0.2	1.2
Suruga Bay 1	(33°42N, 138°35E)	0	0.2	3.2	0.2	2.3
〃 2	(33°57N, 138°33E)	0	0.4	3.5	0.2	1.8
〃 3	(34°12N, 138°30E)	0	0.2	7.4	0.3	1.8
〃 4	(34°25N, 138°27E)	0	0.2	—	0.3	11.4
〃 5	(34°40N, 138°32E)	0	0.2	6.4	0.3	6.7
Kagoshima Bay 1	(31°40N, 130°40E)	6	0.5	—	N D	19.6
〃 2	(31°40N, 130°40E)	135	N D	—	—	13.9

*ND is lower than 0.1ng/L.

Table 7 Concentration ratio (C. R.*) of methylmercury

Sampling point	Concentration of SS (mg/L)	Concentration of $\text{CH}_3\text{Hg-Hg}$ in SS (10^3ng/kg)	C. R. of methylmercury ($\times 10^4$)
Aburatsubo	9.0	20	2
Pacific Ocean	3.1	60	—
〃	3.0	70	20
Japan Sea	3.4	60	7

*C. R. = $\frac{\text{Concentration of methylmercury in suspended substances}}{\text{Concentration of methylmercury in soluble fraction}}$

Table 8 Planktons in the sea water sampled at Aburatsubo ($35^\circ 14\text{N}$, $139^\circ 08\text{E}$).

Planktons	Number/ml
<i>Nitzschia delicatissima</i>	24
〃 <i>closterium</i>	9
<i>Chaetoceros</i> sp.	17
<i>Leptocylindrus danicus</i>	18
<i>Rhizosolenia delicatula</i>	3
〃 <i>stolterfothii</i>	+
<i>Thalassiothrix delicatula</i>	2
<i>Navicula</i> sp.	4
<i>Peridinium</i> sp.	2
<i>Gyrodinium</i> sp.	2
<i>Dinophysis</i> sp.	+
<i>Noctiluca scintillans</i>	+
Other sp.	6

チル水銀が同定されたことはない¹²⁾ことから、ここでは本定量法で定量されたものをメチル水銀とした。しかし、今後 GC-MS でメチル水銀であることを早急に同定しなければならぬと考えている。

また、ここで本分析法のメチル水銀の定量下限は試薬等のブランク値 ($0.03 \sim 0.05\text{ng/L}$) によって決定され、分析に海水試料 80L を供した場合 0.1ng/L である。

5.5 海水中のメチル水銀および総水銀の濃度

本定量法を用いて、日本近海および内湾の海水中のメチル水銀および総水銀の濃度、また浮遊懸濁物中のメチル水銀および総水銀の濃度の測定結果を **Table 6** に示す。

孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターでろ過した海水中のメチル水銀濃度は 0.2ng/L のオーダーで、海域によってわずかのバラツキが認められたが、フィルター上に残った浮遊懸濁物中のメチル水銀は溶存しているメチル水銀濃度、総水銀濃度とは無関係にほとんど 0.2ng/懸濁物/L であった (**Table 6**)。この浮遊懸濁物単位質量当りのメチル水銀濃度はろ過海水中のメチル水銀の $10^4 \sim 10^5$ 倍の濃度 (**Table 7**) で海水中では懸濁物中に濃縮されてメチル水銀が存在しているものと考えられる。

メチル水銀の定量操作において、混入する無機水銀量は溶媒抽出による分配比から、共存する無機水銀量の 0.04% と推定した。これまで定量した海水中の総水銀をすべて無機形のものとして仮定した場合、その量は $0.002 \sim 0.006\text{ng/L}$ と見積られ、メチル水銀の定量値 ($0.15 \sim 0.95\text{ng/L}$) にはほとんど影響しないものと考えられ、**Table 6** に示した値はかなり信頼性のおけるものと考ええる。

海水中のメチル水銀濃度の総水銀濃度に対する比率は、魚類や動物体内の比率に比べるとはるかに低い値であった。無機水銀に比べてメチル水銀は生体膜を通過し易く、生体に濃縮、蓄積し易い性質を持っているため、魚体内に移行した場合、メチル水銀の方がはるかに濃縮され、その比率が高くなることが充分考えられることから、海水中に存在するメチル水銀が魚体中のメチル水銀の起源であるということが充分考えられよう。また、浮遊懸濁物の大部分は動植物プランクトンであった (**Table 8**)。しかも、これら浮遊懸濁物は海水より高い濃度のメチル水銀を保持していることから、海洋生態系における食物連鎖系の第一次被食者として重要な位置にあるこれら浮遊懸濁物が食物連鎖の頂点に位置する大型魚類へのメチル水銀の供給者として大きな役割を果たしているものと推定される。

謝 辞

海水試料採取に御協力いただいた東京大学農学部水産学教室、同大学海洋研究所、同大学理学部油壺臨海実験所および東京水産大学に感謝いたします。また、RG-S 樹脂を提供していただいた熊本大学工学部江川博明教授、プランクトン測定に協力いただいた本院橋爪健一郎氏に感謝します。また、本研究費の一部は文部省科学研究費 (No. 210502) によりました。

—引用文献—

- 1) 厚生省、水産庁 (1973) 流通市場の魚介類水銀濃度調査
- 2) 藤田、井村、早津、武田、山田、渡部、(1978) 生体濃縮 pp.55, 講談社サイエンティフィック、東京。

- 3) Weiss, H. V., Yamamoto, S., Crozier, T. E., and Mathewson, J. H. (1972) Mercury in a coastal marine environment. *Environ. Sci. Technol.* **6**, 644-645.
- 4) Burton, J. D. and Leatherland, T. M. (1971) Mercury in a coastal marine environment. *Nature*, **231**, 440-441.
- 5) Baker, C. W. (1977) Mercury in surface waters of seas around the United Kingdom. *Nature*, **270**, 230-232.
- 6) Matsunaga, K., Nisnimura, M. and Konishi, S. (1975) Mercury in the Kuroshio and Oyashio regions and the Japan Sea. *Nature*, **258**, 224.
- 7) Fitzgerald, W. F. and Lyons, W. B. (1973) Organic mercury in coastal waters. *Nature*, **242**, 452-453.
- 8) 江川博明, 田島静子, 藤田春雄 (1977) 日本化学会第36春季年会講演予稿集 I pp.94.
- 9) Sugimura, Y. and Suzuki, Y. (1977) A new fluorometric method of analysis of selenium in sea water. *海洋学会誌*, **33**, 23-29.
- 10) Wittenbach, A. and Bajo, S. (1975) Extraction with metaldithiocarbamates as reagents. *Anal. Chem.*, **47**, 1813.
- 11) Yamanaka, S. and Ueda, K. (1975) High ethylmercury in river fish by man-made pollution. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **14**, 409-414.
- 12) Vostal, J. (1972) "Mercury in the Environment" (edt. by Friberg, L. and Vostal, J.) pp.25, CRC Press, Ohio.

《前 号 内 容》

新学会設立から学会誌発刊まで

日本水質汚濁研究会運営委員長 上 田 喜 一

「水質汚濁研究」の発刊によせて

国立公害研究所長 佐 々 学

「水質汚濁研究」の発刊によせて

環境庁水質保全局長 二 瓶 博

水質汚濁雑感

東京大学名誉教授 檜 山 義 夫

「水質汚濁研究」の発刊によせて

東京理科大学教授 左 合 正 雄

「水質汚濁研究」の発刊にあたって

東京大学教授 今 泉 常 正

「水質汚濁研究」の創刊を祝う

京都大学教授 岩 井 重 久

〈総 説〉

エントロピーによる水質環境評価

国立公害研究所水質土壌環境部長 合 田 健ほか

〈論 文〉

G C—M Sによる水道水

および河川水中微量有機物の検索

—中性フラクシオンについて—

北九州市環境衛生研究所 古 賀 実ほか

農業用水の水質（とくに窒素）について

東京農業大学教授 石 丸 罔 雄ほか

水草による河川中の重金属の取り込みと

水中平均濃度の推定

神奈川県公害センター 中 田 勝ほか

藻類の増殖過程における基質の摂取

ならびに代謝に関する動力学モデル

国立公害研究所水質土壌環境部 津 野 洋ほか

底泥が河川水質に及ぼす影響に関する研究

東海大学工学部 茂 庭 竹 生

染色工場廃水を含む都市下水の脱色処理

浜松市下水道部 大 田 敏ほか

〈ノ ー ト〉

活性炭を添加した活性汚泥の沈降性について

東京大学生産技術研究所 鈴 木 基 之

〈解 説〉

水質総量規制について一答申を中心として一

環境庁水質保全局水質管理課 片 山 徹