

Environment Research and Technology Development Fund

環境省環境研究総合推進費終了研究等成果報告書

水銀の全球多媒体モデル構築と海洋生物への移行予測に関する研究

(5-1405)

平成26年度～平成28年度

Study on Global Multimedia Fate and Bioaccumulation to Marine Organisms of Mercury

国立研究開発法人国立環境研究所
環境省 国立水俣病総合研究センター
新潟工科大学

平成29年5月

環境省
総合環境政策局総務課環境研究技術室
環境保健部環境安全課環境リスク評価室
地球環境局総務課研究調査室

水銀の全球多媒体モデル構築と海洋生物への移行予測に関する研究

(5-1405)

I. 成果の概要		i
1. はじめに（研究背景等）		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発の方法		
4. 結果及び考察		
5. 本研究により得られた主な成果		
6. 研究成果の主な発表状況		
7. 研究者略歴		
II. 成果の詳細		
（1）水銀の全球多媒体モデルおよび海洋生物移行モデルの構築 （国立研究開発法人国立環境研究所）		1
要旨		1
1. はじめに		2
2. 研究開発目的		2
3. 研究開発方法		2
4. 結果及び考察		11
5. 本研究により得られた成果		24
6. 国際共同研究等の状況		25
7. 研究成果の発表状況		25
8. 引用文献		26
（2）水銀の安定同位体分析による媒体間動態の検討 （国立研究開発法人国立環境研究所）		33
要旨		33
1. はじめに		33
2. 研究開発目的		35
3. 研究開発方法		35
4. 結果及び考察		39
5. 本研究により得られた成果		48
6. 国際共同研究等の状況		49
7. 研究成果の発表状況		49
8. 引用文献		50
（3）遠洋・沿岸海域での水銀の動態観測と解析 （国立水俣病総合研究センター）		52
要旨		52
1. はじめに		52
2. 研究開発目的		53
3. 研究開発方法		53
4. 結果及び考察		57
5. 本研究により得られた成果		72
6. 国際共同研究等の状況		73
7. 研究成果の発表状況		73
8. 引用文献		75
（4）大気中水銀の連続観測によるモデル検証		78

(学校法人新潟工科大学)		
要旨	・ ・ ・ ・ ・	78
1. はじめに	・ ・ ・ ・ ・	78
2. 研究開発目的	・ ・ ・ ・ ・	79
3. 研究開発方法	・ ・ ・ ・ ・	80
4. 結果及び考察	・ ・ ・ ・ ・	84
5. 本研究により得られた成果	・ ・ ・ ・ ・	100
6. 国際共同研究等の状況	・ ・ ・ ・ ・	101
7. 研究成果の発表状況	・ ・ ・ ・ ・	101
8. 引用文献	・ ・ ・ ・ ・	101
III. 英文Abstract	・ ・ ・ ・ ・	110

課題名 5-1405 水銀の全球多媒体モデル構築と海洋生物への移行予測に関する研究

課題代表者名 鈴木 規之（国立研究開発法人国立環境研究所環境リスク・健康研究センターセンター長）

研究実施期間 平成26～28年度

累計予算額 115,768千円（うち平成28年度：37,860千円）
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 水銀、メチル水銀、多媒体動態モデル、生物蓄積、水銀同位体、分析技術、大気－海洋間交換、海水、形態別連続観測、粒子状水銀

研究体制

- (1) 水銀の全球多媒体モデルおよび海洋生物移行モデルの構築（国立研究開発法人国立環境研究所）
- (2) 水銀の安定同位体分析による媒体間動態の検討（国立研究開発法人国立環境研究所）
- (3) 遠洋・沿岸海域での水銀の動態観測と解析（国立水俣病総合研究センター）
- (4) 大気中水銀の連続観測によるモデル検証（学校法人新潟工科大学）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

水銀に関する水俣条約の採択により、各国で排出削減対策が講じられていくことになる。水銀は元素状、酸化態、有機水銀などの化学形態をとりながら、大気、海洋、陸域、底質など複数の環境媒体（多媒体）間を移動して例えば公衆への曝露経路となる遠洋魚に到達する可能性があり、このような諸過程を包括的に予測可能な全球多媒体モデルが必要とされている。本研究では、全球規模で輸送と多媒体の動態過程を包括的に扱う新たな水銀の全球多媒体動態と海洋生物への移行予測の研究を行う。

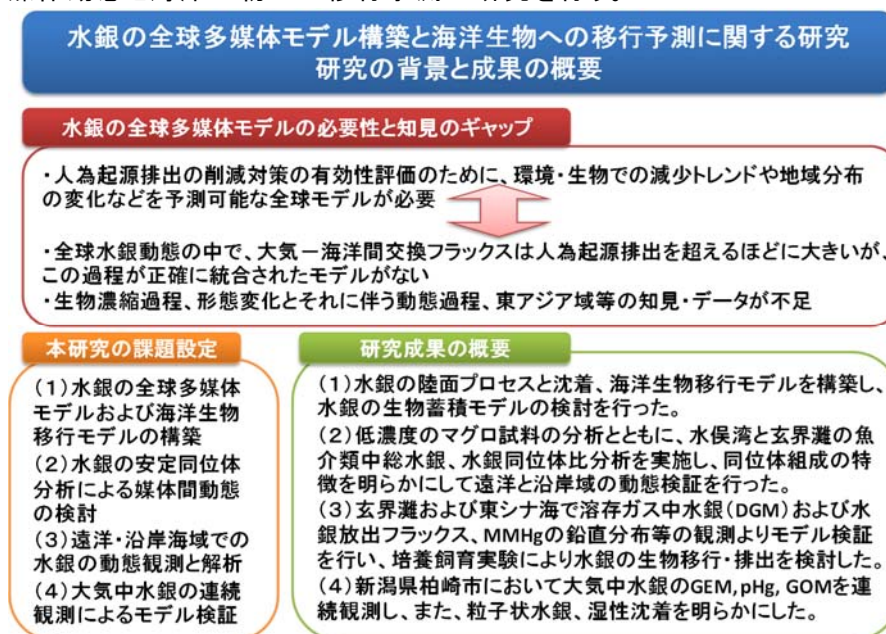


図1 水銀の全球多媒体モデル構築と海洋生物の移行予測に関する研究の概要

2. 研究開発目的

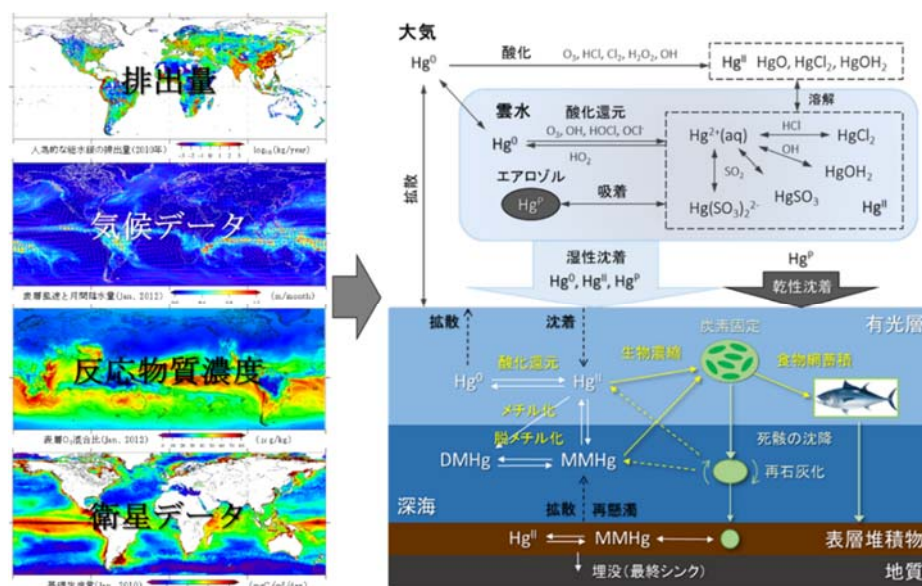
本研究では、超微量分析技術による遠洋観測と安定同位体分析による水銀形態の起源推定など新たな研究手法を導入し、これをPOPs（残留性有機汚染物質）研究によって実績のある全球多媒体モデル手法と融合することで、新たな水銀の全球多媒体モデルを構築し、国際的な行政課題にこたえることをめざす。サブテーマ(1)では、POPsの全球多媒体モデルFATEに水銀動態諸過程を導入して水銀の全球多媒体動態を記述するモ

デル(FATE-Hg)を構築する。また、サブテーマ(2)(3)(4)と密接に連携して遠洋海域での生物移行モデルを開発して全球多媒体モデルに統合する。サブテーマ(2)では、多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置(MC-ICP/MS)を用いて、分析前処理方法も含めた高精度な水銀同位体分析技術を確立する。そして沿岸域と外洋域で、魚類と底質試料を採取し、それらの水銀同位体組成から、起源や反応機構プロセスを検討し、媒体間動態の解明を図る。サブテーマ(3)では、遠洋・沿岸海域での水銀の大気-海洋間のフラックス観測、沿岸域動態・生物移行の観測・実験を行うことにより、大気-海洋間および生物動態データを取得しサブテーマ(1)の多媒体環境モデルおよび生物移行モデル構築・検証する基礎を確立する。サブテーマ(4)では、大気中形態別水銀の連続観測および沈着量調査を国内で実施し、モデルの大気検証データを得て、また観測手法を確立する。具体的には、データの少ない地域における形態別大気・沈着観測を進め、モデル予測結果の検証の基礎とすることを目的とした。これらから新たな水銀の全球多媒体モデルを構築し、例えば排出量の削減による、環境の各媒体の濃度・存在量や海洋生物中の濃度などの応答を予測可能な技術的手段を提供することを目的とする。

3. 研究開発の方法

(1)水銀の全球多媒体モデルおよび海洋生物移行モデルの構築

水銀の全球多媒体モデル(FATE-Hg)の構築では、モデルコードの開発、入力データの整備、モデルパラメータの検討を行い、開発したモデルを検証した。FATE-Hgは大気-海洋-底質-陸域-海洋生物に亘る水銀の生物地球化学的物質循環を推定する。大気-海洋結合化学輸送モデルを土台とし、これに、大気-海洋-底質-海洋生物における水銀プロセスを導入した(図(1)-1)。大気-雲水中の形態変化、沈着と拡散拡散による大気-海洋間の輸送、海水-底質中の形態変化、拡散と再懸濁による海水-底質間の輸送、表層堆積物から深層(地質)への埋没、海水から粒子状有機物(POM)への生物濃縮と生物ポンプに伴う鉛直輸送、POMから魚類への食物網蓄積が考慮されている。大気-雲水中の形態変化等の化学反応については既往プロセスモデルを参照し、平衡定数と速度定数は文献値より取得した。海洋-底質の形態変化と媒体間輸送は新たにサブモデルを構築した。このサブモデルでは、元素水銀(Hg^0)、酸化態水銀(Hg^{II})、モノメチル水銀(MMHg)、ジメチル水銀(DMHg)の4形態を取り扱い、海水中における Hg^0 - Hg^{II} 間の光酸化、光還元、無光酸化、無光(生物)還元、海水-底質中のメチル化と脱メチル化、海水-底質間の輸送が計算される。海洋生物への移行については、生物濃縮係数(BCF)を用いて海水-POM間の定常分配が計算され、食物網蓄積係数(TMf)を用いて、POMから魚類への食物網蓄積が計算される。



図(1)-1 FATE-Hgの入力データ(左)と、考慮されている大気-海洋-底質-海洋生物における水銀プロセス(右)

FATE-Hgを用いて、2001年から2010年の10年間のシミュレーションを実施し、2010年の結果を検証した。入力データとして、人為的な排出量インベントリにはAMAP/UNEPによる最新のインベントリを用いた。気象データはECMWF(ヨーロッパ中期予報センター)Era interim、海洋物理データはGFDL(地球流体力学研究所)ODA(ocean data assimilation experiment)、反応物質濃度はECMWF MACC(monitored atmospheric composition and climate)より取得した。共に再解析データである。衛星データにはNASA SeaWiFS/MODISで測定されたデータを用いた。モデル検証を行うために、まず、モニタリングデータを整理した。計21文献の本文、図、表より海洋

上表層大気中のガス状元素水銀濃度、海水中の形態別の水銀濃度に関するモニタリングデータを整理し、データベースを構築した。この内、遠洋広域に亘るデータ数の比率的多い、大気と海洋表層における元素水銀濃度を検証した。

遠洋海域での海洋生物移行モデルの構築では、まず、水銀の生物移行動力学モデルの基本構造を、文献調査に基づく検討により確定した。その上で、MMHgの生物蓄積を記述するために、生理学的モデルと結合したマスバランス動力学モデルにより、MMHgの生物移行動力学モデルを構築することとした。次に、マグロにおける生理学的エネルギー収支、MMHgの移行動力学について、モデルの予測結果を既往研究との比較等により議論した。その上で、MMHgの生物移行動力学モデルによる予測を実測値と比較し、その妥当性を議論するとともに、FATE-Hgにおける生物中濃度予測モデルの妥当性の検証を行った。

(2) 水銀の安定同位体分析による媒体間動態の検討

分析前処理も含めた高精度で環境試料中（生物と底質）の水銀同位体組成を計測する手法を開発するために国際標準物質を用いて分析精度の確保および精度管理を実施する。そして海洋の鉛直構造に起因する水銀動態と生物移行過程を顕示するために、外洋の表層回遊魚と中深海水層回遊魚の筋肉中に蓄積されたメチル水銀の同位体組成を計測する。さらに海洋生物に蓄積されている水銀の起源が底質であると知られている沿岸環境において、沿岸魚の筋肉中の水銀同位体組成を計測し、外洋環境との相違を顕示すると同時に、沿岸環境における水銀動態を検討する。最後に、外洋および沿岸海底質の水銀同位体比を計測し、起源からの水銀動態に関する検討を実施して、多媒体モデル構築に貢献する。

(3) 遠洋・沿岸海域での水銀の動態観測と解析

海水中水銀の大気放出及び濃度分布、並びに化学形態に関する情報を得てサブテーマ(1)におけるプロセスモデルの構築や全球多媒体モデルの検証に資するため、対馬海峡の壱岐島西側海域6地点、東シナ海23地点、太平洋6地点、久米島西方沖4地点において水銀放出フラックスの観測と海水試料の採取を実施した。なお、季節変動に関する情報を得るため、対馬海峡における観測は秋季と夏季に行った。また、東シナ海及び太平洋における調査は2015年10月（秋季）に実施し、久米島西方沖の観測は2016年8月（夏季）に実施した。ガス交換モデル法により水銀の大気放出フラックスを試算するため、海水中の溶存ガス状水銀と大気中水銀、その他フラックスの算出に必要な気象要素および水質特性も同時に観測した。水銀放出フラックスの観測と併せ、各地点の鉛直方向に任意の深度で酸洗浄済みのニスキン採水器を用いて海水試料を採取した。採取した海水試料は船上もしくは国水研の実験室において採取後48時間以内に0.45μmメンブレンフィルターでろ過し、ろ過水中の水銀（溶存態水銀）とフィルター上の水銀（粒子態水銀）をそれぞれ米国公定法EPA method 1631にて分析した。また、環境省水銀分析マニュアルに記載されているジチゾン抽出法と米国公定法EPA method 1630に記載されている誘導体化-原子蛍光検出法を組み合わせたハイブリッド法により、溶存態メチル水銀と粒子態メチル水銀を分析した。メチル水銀の分析にあたっては分析法の最適化を行い、より低濃度のメチル水銀分析が可能となった。一方、水銀の生物移行に関する情報を得るため、上記の調査においてプランクトンを100μmメッシュのプランクトンネットを用いて採取した。採取した試料はあらかじめ酸洗浄した500mlテフロン瓶に海水とともに入れ、冷凍保存して国水研に持ち帰った。その後、実験室にてガラス繊維フィルターでろ過して得たプランクトン試料を凍結乾燥して分析まで暗所に保存した。また、調査海域で捕獲された魚介類も入手し、冷蔵で国水研まで送付して全長、体長、体重を計測した後、-80℃で冷凍保存した。プランクトン及び魚介類中の総水銀濃度は、環境省水銀分析マニュアルに従った酸分解法による前処理と還元気化冷原子吸光法により分析した。また、食物網を介した水銀の生物移行過程に関する情報を得るため、プランクトン及び魚介類の炭素・窒素安定同位体比の分析も実施した。

(4) 大気中水銀の連続観測によるモデル検証

大気中形態別水銀の連続観測として、新潟県柏崎市藤橋に位置する新潟工科大学北棟屋上において、Tekran社製大気中形態別水銀自動測定装置（Model 1130,1135,2537B）を用いて、平成26年10月から平成29年3月の冬季に、元素態水銀（Hg(0)）、ガス状酸化態水銀（GOM）及び粒子に付着した水銀（pHg）の連続観測を行った。浮遊粒子状物質（SPM）等の大気汚染物質濃度は北方約3kmに位置する柏崎一般環境大気測定局における測定値を用いた。また、大気中pHgの粒経別濃度測定として、(1)と同一地点で柴田科学社製アンダーセンサンプラー（AN-S）に石英繊維ろ紙を装着し2週間毎に大気中PHg及び水溶性成分等の粒径分布測定を行うとともに、柴田科学社製PM_{2.5}サンプラー（PM_{2.5}-S）に石英繊維ろ紙を装着し1週間毎のPM_{2.5}及びPM_{2.5-10}中のPHg測定を行った。Hgの測定には加熱気化-金アマルガム捕集-加熱気化-冷原子吸光光度法を用いた。水銀等の湿性沈着量測定として、(1)と同一地点で小笠原計器製作所製自動降水採取器US-330-Hにガラスロー

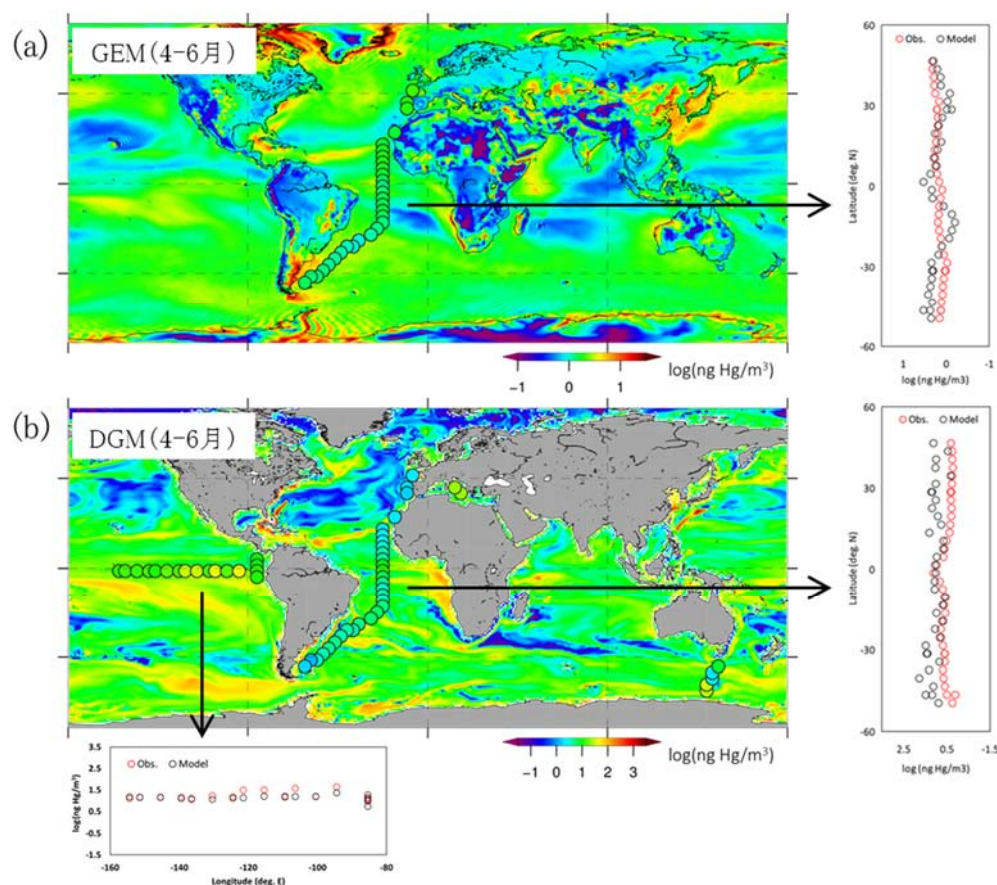
ト等を装着し、1週間毎に降水をテフロン瓶に捕集し、水銀、pH、主要イオン種及び微量金属成分を測定し降水量からそれぞれの沈着量を算出した。

4. 結果及び考察

(1) 水銀の全球多媒体モデルおよび海洋生物移行モデルの構築

FATE-Hgで用いられるモデルパラメーターの内、海洋・底質における形態変化と媒体間輸送の速度定数、MMHgの植物プランクトンへの生物濃縮係数(BCF)、MMHgの食物網蓄積係数(TMF)について検討した。形態変化と媒体間輸送の速度定数については、先行モデル研究と文献値を参照して規定値を定めた。ただし、不確実性の大きい無光(生物)還元速度定数についてはFATE-Hgを用いた試行実験に基づき決定した。BCFについては、遠洋と沿岸域でサイズクラス別に実測されたBCFを取りまとめ、衛星データから推定された表層クロロフィルa濃度([Chl a]; mg/m³)との関係を検討した。この結果、[Chl a]が0.2以下ではBCFは増加し、0.2以上ではおおそ一定値となる結果が得られた。この結果を経験的にモデル化した。TMFについては、これまでに公文化されている淡水(101食物網)、海水/汽水域(33食物網)の結果を取りまとめて精査した。水銀のTMFは海域や食物網による相違が比較的小さいという論調が強いが、一方、緯度(海水温)に依存するという指摘もなされている。高緯度(低海水温域)で若干大きくなる傾向が見られるものの、明確な依存性は確認されなかった。そこで、本課題では平均値(5.2)を全球一律で設定し、この値の妥当性について海洋生物移行モデルを用いて検討した。

図(1)-2は表層大気と海洋表層における元素水銀(大気:GEM、海洋DGM)の広域分布を検証した結果の一例である。GEMとDGMともに、おおその濃度レベルと広域分布は再現できている。GEMについては最大0.5オーダー程度の相違が見られ、南大西洋上では、モデル予測結果の分布がやや強く付きすぎる結果となった。DGMについては、太平洋赤道付近の再現性は非常に良いが、大西洋上の緯度分布では最大1オーダー程度の相違が見られた。海水と海洋生物中の水銀濃度を予測可能な全球モデルはそもそも少なく、再現性も悪い。これらの先行研究と比較すると、最小限のパラメーター調整で、濃度レベル、全球分布、季節性ともに比較的良好な検証結果が得られた。



図(1)-2 (a)表層大気(GEM)と(b)海洋表層(DGM)における元素水銀広域分布の検証結果

遠洋海域での海洋生物移行モデルの構築について、人間への曝露に対する関心の観点から、MMHgを生物移行動力学モデルの記述対象とした。既往研究に基づくデータの解析により、魚体内および消化管内での無機二価水銀からMMHgの生成は無視できる程度であると判断した。日本におけるMMHgの主要な曝露源と考えられ

るマグロ類のうち、日本における主要漁獲および消費対象魚種であるメバチ (*Thunnus obesus*) を生物移行動力学モデルの記述対象とした。

生物移行動力学モデルは生理学的エネルギー収支モデルにMMHgのマスバランスモデルを結合する立式とした。生理学的エネルギー収支モデルにより、稚魚期からの摂餌、成長、代謝、排泄の収支の時系列を予測した。マスバランスモデルは、魚体を一画分とし、濃度変化を一次速度論で記述し、生理学的エネルギー収支モデルにより予測された鰓での換水速度と摂餌速度に基づき、魚体内へのMMHgの取り込みを推定した。浄化速度定数は文献の推定式を採用した。魚体の大きさは、平均的な成長曲線によった。体温、植生、溶存酸素濃度、水中MMHg濃度等のパラメーターは、生理、生態の特性を踏まえた上で、文献および他サブテーマの結果を参照して設定した。モデルパラメーターは、必要に応じて、キハダ等の近縁魚種の情報またさらに他魚種の値や魚類についての一般的な値により補った。

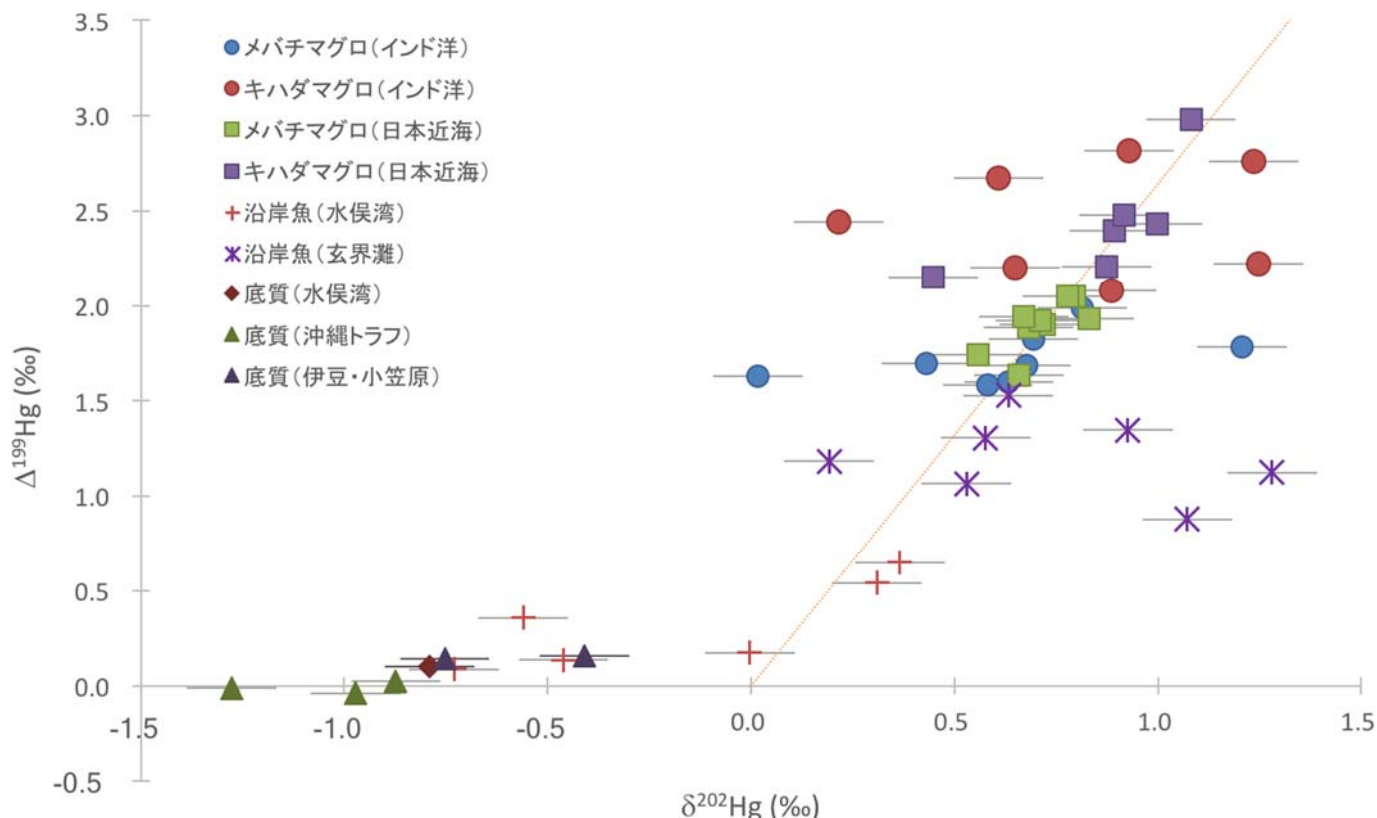
以上で構築したモデルにより、生理学的エネルギー収支については、マグロについての既往研究や魚類についての一般的な知見と矛盾しない推定結果が得られた。MMHgの動力学について、魚体中のMMHg量は時間とともに漸増し、取り込み経路は大部分(>99%)が食餌で、海水中のMMHgの鰓からの取り込みによる寄与は小さかった。魚体中濃度ならびに生物増幅係数(BMF)は100日程度まで急激に増加し、その後は漸増した。5年時点の生物増幅係数は5.6であった。さらに、遠洋海域における水生生物中の、栄養段階ごとのMMHg濃度を文献実測値と本研究でのモデル予測とを比較して検討した。餌生物中濃度とメバチ中濃度のモデル推定値は文献濃度範囲と合う予測結果となったが、メバチ中予測濃度は実測範囲の下限近くであった。マグロに至る食物連鎖において、生物移行動力学モデルにより推定されたBMFの範囲は2.5–20、幾何平均値は5.4であった。FATE-Hgで採用されているTMFの値(5.2)はこれと近く、異なった手法によるモデル化の結果から一定の妥当性を有することを確認できた。

(2) 水銀の安定同位体分析による媒体間動態の検討

国際標準試料を用いて、比較的簡易な分析前処理方法を確立した。開発した試料燃焼・水銀濃縮システムを用いて過マンガン酸カリウム溶液と硫酸で作成した捕集液に効率よく水銀を濃縮し、濃度調整を行った後に多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置での高精度な水銀同位体計測が可能となった。また試料燃焼・水銀濃縮システムでは比較的低い水銀濃度の生物と底質試料の濃縮も可能となり、分析技術の向上がなされた。

向上された水銀同位体計測技術を用いて、遠洋と沿岸魚類に蓄積している水銀、特にメチル水銀の発生源推定および反応機構の解析を行った。外洋の表層回遊魚の筋肉中の $\delta^{202}\text{Hg}$ は約0.2から1.3‰で、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ は約2.0から3.0‰であった(図(2)-1)。また外洋の中深層海水回遊魚の筋肉中の $\delta^{202}\text{Hg}$ は約-0.1から1.3‰で、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ は約1.7から2.1‰の範囲であった(図(2)-1)。 $\delta^{202}\text{Hg}$ と $\Delta^{199}\text{Hg}$ の変動は、微生物による脱メチル化反応、光による脱メチル化反応、そして、生物内での代謝プロセスの影響で変動しており、詳細なデータ解析によって、遠洋域では、得られた水銀同位体比の鉛直構造から、中深海水層でのメチル水銀の生成を示す結果を得た。その一方、沿岸域に生息する魚類の水銀同位体比は、水深30メートル以下の水俣湾で、 $\delta^{202}\text{Hg}$ が約-0.75から0.4‰、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ が約0.0から0.6‰、そして水深200メートル以下の玄界灘で、 $\delta^{202}\text{Hg}$ が約0.25から1.3‰、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ が約0.8から1.6‰であった(図(2)-1)。これらの地域では同魚種でも水銀同位体比が異なることから、それぞれの環境で蓄積している水銀の起源、または生物移行における反応機構、そして生態学的な餌の選好性が異なることによって水銀同位体比変動が起きていることを示唆している。

最後に遠洋および沿岸域の底質中の水銀同位体比を計測し、遠洋域と沿岸域の底質中の水銀同位体比は類似して、 $\delta^{202}\text{Hg}$ が約-0.4から-1.3‰、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ が約0から0.1‰であった(図(2)-1)。上記のことから、底質に比較的近い水俣湾のような沿岸域では、そこに生息する海洋生物に蓄積している水銀に影響を及ぼすが、玄界灘のような底質とは少し距離がある陸棚域、そして底質とは1,000m以上も離れている遠洋域では、底質からの水銀ではなく、水柱で生成されるメチル水銀が生物に移行していると考えられる。総合的に、生物に蓄積している水銀は、生息環境毎に同位体比が異なり、沿岸と遠洋では水銀の起源が異なることに加えて、生物移行プロセスにおける反応機構が異なることから、複数のパラメーターを多媒体モデルでは考慮する必要がある。



図(2)-1 外洋のマグロ類、水俣湾と玄界灘の沿岸魚、そして外洋域と沿岸域の底質中の水銀同位体比分布

(3) 遠洋・沿岸海域での水銀の動態観測と解析

対馬海峡における溶存ガス状水銀は、秋季(2014年10月)に 22 ± 7 pg/L であり、夏季(2015年8月)の値 27 ± 6 pg/Lの方がやや高かった。一方、東シナ海の黒潮海流域の秋季(2015年10月)における溶存ガス状水銀濃度は 17 ± 3 pg/L であり、夏季(2016年8月)に久米島西方沖で観測した値 35 ± 7 pg/Lの方が約2倍高かった。このことから、海水中溶存ガス状水銀は夏季に高い傾向をもつことがわかった。対馬海峡における溶存ガス状水銀濃度と総水銀に対する溶存ガス状水銀の濃度の割合は、日射量と有意な正の相関がみられており、光化学反応による溶存ガス状水銀の生成が示唆された。しかしながら、黒潮海流域では夜間と日中での濃度差がなく、日射の影響はみられなかった。溶存ガス状水銀の光生成には鉄や腐植物質の存在によって促進されることから、陸域からの距離などに伴う水質の変化、とりわけ陸起源物質の供給が大きく影響していると考えられる。これらの海域における溶存ガス状水銀濃度は総じて過飽和な状態にあり、海面から水銀が放出していることが示唆された。黄海や東シナ海大陸棚部における観測値と本研究の結果から、東シナ海全体から放出される水銀量を 49 ± 17 ton/yrと概算した。これは日本の人為放出源からの水銀放出量の約2倍である。しかしながら、モデル計算等により試算されているアジア大陸からの水銀輸送量に比べると小さい値である。表層においては海面から水銀が放出されていることもあり、海水中の総水銀濃度は表層で低く、深度が深くなるにつれて高くなる傾向がみられた。とりわけ、遠洋域ではその傾向が顕著であった。また、溶存態メチル水銀濃度も沿岸域・遠洋域ともに表層でほぼ検出限界濃度(1.0pg/L)以下であったが、中深層で高くなる傾向がみられ、栄養塩濃度と似た鉛直分布を示した。見かけの酸素消費量との関係などから、この鉛直分布には表層における生物取込と生物遺骸の沈降に伴う中深層での再溶解(再無機化)が大きく影響していると考えられる。遠洋域では水深500m付近に溶存態メチル水銀濃度の極大層があり、水温と塩分のダイアグラムからこの深度を流れる北太平洋中層水の影響によるものと推察された。北太平洋中層水における高濃度メチル水銀の存在は他の海域でも観測されているが、その要因は明らかでなく、今後検討していく必要がある。日本近海における海水中メチル水銀の動態や大気への放出フラックスについてはこれまでデータが皆無であり、本研究により極めて貴重なデータが得られた。一方、海水中の鉛直平均水銀濃度とプランクトン中水銀濃度から対馬海峡及び東シナ海における海水からプランクトンへの水銀の生物濃縮係数(Bio Concentration Factor, BCF)を計算したところ4.65~6.15であった。この値は海水中総水銀濃度に対してプランクトン中総水銀濃度が1~100万倍に濃縮されていることを示しているが、これまでの研究で報告されている値の範囲内であった。プランクトンから魚介類への水銀蓄積についても窒素安定同位体比と総水銀濃度との相関関係から算出されるTrophic magnification Slope (TMS)を基礎として検討したが、対馬海峡及び東シナ海での値が低く、また相関関係にない場合もあった。そのため、これらの海域では、プ

ランクトンから魚介類への水銀蓄積の程度は大きくないことがわかった。

(4) 大気中水銀の連続観測によるモデル検証

大気中形態別水銀の連続観測では、Hg(0)の5分間値の平成26、27、28年度測定における平均値は、それぞれ、1.49 ng/m³、1.51 ng/m³、1.52 ng/m³であり、米国ネバダ州RenoやアイルランドのMace Headでの測定値と同程度で比較的低い値に属していた。また、粒子状水銀(PHg)の平成26、27、28年度測定における平均値は、それぞれ、8.1、7.6、12.9 pg/m³であり、GOMの平成26、27、28年度測定における平均値は、それぞれ、1.8、1.2、1.4 pg/m³であった。これらのPHg及びGOM濃度平均値はこれまでの報告値の中では低い方に属する。連続濃度測定において短時間的に観測された高濃度は市内の工場・事業場の影響と考えられ、SPMと連動して日単位でのピークは、後方流跡線解析により東アジア大陸からの長距離移流によるものと考えられた。SPM、Hg(0)、pHgがほぼ同時に濃度上昇が見られた平成27年1月5日には、渤海湾-遼東半島から北朝鮮、日本海を横断し柏崎地域に至る流跡線が得られており、これらの物質の同時濃度上昇事例として挙げることができる。また、平成29年1月3日にはSPM、Hg(0)、PHgが共にやや高濃度となっており、中国北京付近から北朝鮮北部を経てエアマスの流入が推定された。各形態間濃度の相関性には年度ごとに違いが見られたが、PHg-GOM間には3年度とも有意な相関性が見られた。

大気中粒子状水銀(PHg)の粒径別濃度測定では、PM_{2.5}-Sを用いた測定では、PHg₁₀中の粗大粒子側のPHg_{2.5-10}の占める割合と、AN-Sを用いた測定では全粒子状水銀(T-PHg)中の粗大粒子の粒子状水銀(C-PHg)の占める割合とサンプリング期間中の気温には、両捕集方法とも有意な正の相関性が見られ、暖候期にはPHg中の粗大粒子のPHgの割合が高く、寒候期には逆に微小粒子のPHgの割合が高くなることが判明した。暖候期において粗大粒子のPHg濃度が上昇する理由として、大気中においてGEMからO₃等による酸化反応で生成したGOM、及び気温上昇等のより微小粒子のPHgから揮散したGOMが粗大粒子として存在するNaCl、KCl、NaNO₃などにガス-粒子分配により吸着し、粗大粒子のPHgが生成している可能性が、また、冬季には温度低下による微小粒子のPHgからのGOMの揮散が低下すること及びGOMのガス-粒子分配において表面積の多いEC等の微小粒子への分配が優先的に大きくなり、微小粒子のPHg濃度が高くなる可能性が考えられる。こうしたPHg粒径分布の気温依存性のメカニズムについては、降水による洗浄や輸送過程での粗大粒子の沈着を含め更なる検討が必要であるが、水銀の乾性沈着量を推計手法によって求める場合には、特に沿岸地域においてPHgの粒径分布の気温依存性に考慮する必要があることが示唆される。

降水に伴う水銀沈着量観測では、平成26年7月4日から29年1月30日の間に捕集された降水中水銀濃度は、降水量重み付け平均値で6.9 ng/L、週毎の平均沈着量は317 µg/m²、年間沈着量は16.5 µg/m²であった。これまで報告されている降水中の水銀濃度は、数ng/L、年間沈着量として数～十数 µg m⁻² y⁻¹の沈着量が多く、本研究で得られた値はこの範囲内にある。暖候期(4月-10月)・寒候期(11月-3月)別の平均値を比較すると、降水量は寒候期に多く、pHは寒候期にやや低く、多くの成分で寒候期濃度が高くなっているが、水銀・ニッケル・銅・アンチモン・亜鉛濃度は寒候期・暖候期で大きな差は見られなかった。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究では、水銀の全球多媒体モデルを概成させ、全球スケールにおいて、人為起源により排出された水銀が、大気、海洋などによる輸送過程と媒体間輸送、またメチル水銀を含む化学形態の変化を経て遠洋海域の魚介類に到達する過程の予測を可能とした。これにより、現時点での公衆への曝露起源として大きな割合を占める遠洋魚介類中に存在するメチル水銀と、人為起源により大気に排出される元素状(および酸化態)無機水銀との直接的な連関を初めて確立したことが本研究の成果の科学的な意義である。

全球多媒体モデルの構築にあたっては、これまで詳細な研究例が少なかった環境試料中の高精度な水銀同位体組成を太平洋、インド洋また沿岸域等の魚介類において明らかにし、光脱メチル化プロセスの影響を受けメチル水銀の蓄積を示唆する新たな知見を得た。これは世界的にも最も先端的な科学的成果と言える。この成果を得るために、低濃度の環境試料において高精度に水銀同位体組成を分析する高度な分析手法が確立されたことが同時に重要な科学的成果である。

また、遠洋海域におけるメチル水銀を含む存在状態の把握や大気-海洋間フラックスの観測がモデル構築の基礎となった。このために、極低濃度の海水中溶存態メチル水銀と粒子態メチル水銀の新たな分析法を開発し、これを用いて東シナ海を中心とする海水及びフラックスの観測結果を得た。これはモデル構築および検証の基礎となるとともに、観測結果自体がこれまでに報告のない新たな科学的知見であると考えられる。

我が国日本海側において、研究開始当時は大気中の形態別水銀の連続観測結果は得られておらず、本研究において実施された観測は新たな知見を与えることとなった。また、粒子状水銀の粒径分布には明確な気温依

存性が見られ、乾性沈着量を推算する場合には粒子状水銀の粒径分布の季節変化を考慮しなくてはならないことが示唆された。これは、新たな観測結果としての科学的意義を有するとともに、モデル構築においても粒子状水銀の過程記述を検証する重要な成果となった。

(2) 環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

研究開始時点において、水銀排出量の多いアジア大陸に近く、また、測定報告値の少ない日本海側において大気中水銀の形態別連続観測、粒子状水銀の粒径別観測、降水に伴う沈着観測値を得ようとする初めての観測を試みたものである。直接には引用されていないが、環境省における大気中形態別水銀の観測プログラムの設計において、本研究の知見が検討委員等から指摘された知見として、プログラムの検討過程において有効に活用された。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

本研究成果は、全球スケールにおいて、例えば大気への排出削減対策が、大気あるいは海洋のどのような経路をたどって、最終的に曝露媒体である遠洋海域の魚介類の濃度のレベルおよび将来の変動や削減に寄与するかを明らかにする手段を提供するものである。水銀に関する水俣条約が発効すると各締約国での水銀排出削減対策が進んでいくと考えられる。現在、条約暫定事務局を中心に、水銀の全球モニタリング計画の検討が進められているところであるが、本研究成果により、例えば排出削減対策が、曝露媒体にどのような時間スケールによって、また程度をもって応答するかを予測することが可能となると考えられ、条約に基づく排出対策の効果予測と水銀曝露量削減への程度に関する推定を与えることによって、条約の第22条に基づく有効性評価の実施などの環境政策に貢献できると考える。

また、同じく水俣条約の第19条で、環境中の水銀循環における反応機構の解明および発生源の識別を可能にすることができる指標開発という記述があり、本研究で開発した分析技術あるいは知見を活用することにより、環境中の水銀発生源の識別を可能とする方法あるいは方法の開発の基礎的知見として利用されることが見込まれる。

これまでに定量が困難であった極低濃度の海水中溶存態メチル水銀と粒子態メチル水銀の検出限界濃度の向上を果たした。これにより、今後の海洋モニタリングにおいて利用可能な分析手法を提供することが出来ると見込まれる。また、東シナ海における海水、プランクトン、魚類の水銀に関する広範なデータを取得しており、これら東アジア域における行政における種々の検討において基礎データとして活用されることが見込まれる。東シナ海全域の海面からの水銀放出量もまた、東アジア域における水銀観測の今後の設計において重要な基礎情報となり、有効性評価の実施において貢献できると考える。

測定報告値の少ない日本海側における大気中水銀の形態別連続観測値、粒子状水銀の粒径別観測値、降水に伴う沈着観測値は貴重な観測データであり、行政における観測データを補完し、また通常の観測では得られない粒径別データなどの基礎的観測値として、行政における活用が見込まれる。

6. 研究成果の主な発表状況（※別添.報告書作成要領参照）

(1) 主な誌上発表

＜査読付き論文＞

1) K. MARUMOTO, A. TAKEUCHI, S. IMAI, H. KODAMATANI and N. SUZUKI: *Geochem. J.*, Accepted, Mercury evasion fluxes from sea surfaces of the Tsushima Strait and Kuroshio Current in the East China Sea.

＜査読付論文に準ずる成果発表＞

特に記載すべき事項はない

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 河合徹、櫻井健郎、鈴木規之：第24回環境化学討論会(2015)「水銀の全球多媒体モデルの構築と地球規模の動態予測」
- 2) 櫻井健郎、河合徹、鈴木規之：第25回環境化学討論会(2016)「水生生物へのメチル水銀蓄積経路の移

行動力学モデルによる検討(1)」

- 3) 河合徹、櫻井健郎、鈴木規之：第25回環境化学討論会(2016)「全球多媒体モデルを用いた水銀の海洋生物への移行予測」
- 4) 河合徹：第25回環境化学討論会自由集会(2016)「水銀の地球規模動態モデルの開発～水銀に関する水俣条約の有効性評価に向けて～」
- 5) T. Kawai, T. Sakurai, N. Suzuki: 2nd International Forum on Sustainable in ASIA (2nd NIES International Forum), Bali, Indonesia, 2016. "Development of a New Global Multimedia Model for Mercury"
- 6) 河合徹、櫻井健郎、鈴木規之：第32回環境研究所交流シンポジウム「水銀に関する水俣条約の有効性評価に向けた全球多媒体モデルの構築」
- 7) 河合徹、櫻井健郎、鈴木規之：第26回環境化学討論会(2017)「全球多媒体モデルを用いた水銀の発生源寄与率解析」(アブストラクト提出済)
- 8) T. Kawai, T. Sakurai, N. Suzuki: 13th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP2017), Rhode Island, USA, 2017. "Assessing mercury biogeochemical cycles in the global ocean using a 3D dynamic multimedia model" (アブストラクト受理済)
- 9) 柴田康行、武内章記、山川茜：日本分析化学会第75回分析化学討論会(2015)「水銀同位体に認められる質量非依存性分別MIFと環境動態研究への応用」
- 10) Akane Yamakawa, Yasuyuki Shibata, Akinori Takeuchi: 12th International Conference on Mercury as a Global Pollutant(2015)「Hg isotope determination for Human Hair, CRM No.13 at NIES」
- 11) 武内章記、山川茜、末木幸世、柴田康行、野田明：第24回環境化学討論会(2015)「日本近海とインド洋中深層におけるメチル水銀の生成」
- 12) 武内章記：2015年度日本地球化学会年会(2015)「海洋環境における水銀の形態変化と生物移行」
- 13) Akinori Takeuchi, Toru Kawai, Takeo Sakurai, Tatsuya Hattori, Noriyuki Suzuki: Regional Workshop of Monitoring of Mercury under the Minamata Convention(2017)Development of Global Multimedia Fate Model for Mercury & Other Related Hg Projects in Japan
- 14) 武内章記、森敬介：第64回日本生態学会大会(2017)水俣湾に生息する魚類の餌選好性による水銀同位体比変動
- 15) 丸本幸治、今井祥子：日本海洋学会2015年度春季大会(2015)「対馬海峡における海水中の総水銀及びメチル水銀の濃度分布」
- 16) 今井祥子、丸本幸治：平成27年度日本水産学会春季大会(2015)「瀬戸内海及び対馬海峡におけるプランクトン中総水銀濃度」
- 17) K. MARUMOTO, S. IMAI : The 12th International conference on mercury as a global pollutant(ICMGP2015), Jeju, Korea, 2015"Observation of dissolved gaseous mercury and mercury evasion flux in surface seawater of some sea areas in western Japan."
- 18) S. IMAI, K. MARUMOTO, K. MORI : The 12th International conference on mercury as a global pollutant (ICMGP2015), Jeju, Korea, 2015"Mercury uptake in breeding red spotted grouper (*Epinephelus akaara*) and devil stinger (*Inimicus japonicus*)."
- 19) 丸本幸治、今井祥子：日本海洋学会2016年度春季大会(2016)「対馬海峡における海水中ガス状水銀の観測と水銀放出フラックスの推定」
- 20) 今井祥子、丸本幸治：平成28年度日本水産学会春季大会(2016)「対馬海峡における生物中総水銀濃度と窒素安定同位体比の関係」
- 21) K. MARUMOTO, S. IMAI : The 26th Goldschmidt Conference, Yokohama, Japan, 2016"Vertical profile of mono- methyl mercury in seawater of the Genkai Sea, Japan."
- 22) 丸本幸治、武内章記、児玉谷 仁、今井祥子：第25回環境化学討論会(2016)「東シナ海における海面からの水銀放出フラックスの推定」
- 23) 今井祥子、丸本幸治：第25回環境化学討論会(2016)「対馬海峡における海洋生物中水銀モニタリング調査」
- 24) 丸本幸治、武内章記、児玉谷仁、今井祥子、小畑元、張勁：2016年度地球化学会第63回年会「東シナ海黒潮海流域における海水中水銀の形態別濃度とその鉛直分布」
- 25) 丸本幸治、武内章記：第26回環境化学討論会(2017)「日本近海における海水中メチル水銀の濃度、形態、鉛直分布」(アブストラクト提出済み)
- 26) N. Fukuzaki, N. Suzuki, Y. Shibata and K. Marumoto: Observations of Atmospheric Mercury in Kashiwazaki City in Japan during Winter; Abstract, 12th International Conference on Mercury as a Global Pollutants, Jeju, Korea, 2015-6-14/19, 186, Jun. 2015.

- 27) 福崎紀夫, 鈴木規之, 柴田康之, 丸本幸治: 柏崎地域における大気中水銀の動態観測; 第56 回大気環境学会年会講演要旨集, 166-167, 2015,9.
- 28) 福崎紀夫, 鈴木規之, 柴田康之, 丸本幸治: 柏崎地域における大気中水銀の動態観測(第2報); 第57 回大気環境学会年会講演要旨集, 214, 2016,9.

7. 研究者略歴

課題代表者: 鈴木 規之

東京大学工学系研究科修士課程修了、博士(工学)、現在、国立環境研究所環境リスク・健康研究センター・センター長

研究分担者

1) 櫻井 健郎

東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、博士(工学)、現在、国立環境研究所環境リスク・健康研究センターリスク管理戦略研究室長

2) 高見 昭憲

京都大学工学部卒業、オックスフォード大学大学院博士課程(化学)修了、博士(D.Phil.)、現在、国立環境研究所・地域環境研究センター・センター長

3) 柴田 康行

東京大学理学部卒業、国立環境研究所フェロー

4) 武内 章記

ワシントン州立大学理学部卒業、国立環境研究所研究員

5) 丸本 幸治

広島大学総合科学部卒業、電力中央研究所主任研究員、現在、国立水俣病総合研究センター環境化学研究室長

6) 福崎紀夫

新潟大学大学院理学研究科 化学専攻修了、現在、新潟工科大学教授

5-1405 水銀の全球多媒体モデル構築と海洋生物への移行予測に関する研究

(1) 水銀の全球多媒体モデルおよび海洋生物移行モデルの構築

国立研究開発法人国立環境研究所

環境リスク・健康研究センター センター長 鈴木 規之

環境リスク・健康研究センター リスク管理戦略研究室 櫻井 健郎

地域環境研究センター センター長 高見 昭憲

<研究協力者> 環境リスク・健康研究センター リスク管理戦略研究室 河合 徹

平成26(開始年度)～28年度累計予算額：30,653千円（うち平成28年度：10,019千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

水銀の全球多媒体動態を記述するモデル（FATE-Hg）を構築し、遠洋海域での生物移行モデルを開発した。水銀の全球多媒体モデル（FATE-Hg）の構築では、モデルコードの開発、入力データの整備、モデルパラメーターの検討を行い、開発したモデルを検証した。FATE-Hgは大気-海洋-底質-陸域-海洋生物に亘る水銀の生物地球化学的物質循環を推定する。大気-海洋結合化学輸送モデルを土台とし、これに形態変化、媒体間輸送、生物移行等の、大気-海洋-底質-海洋生物における水銀プロセスを導入した。FATE-Hgを用いて10年間のシミュレーションを実施し、得られた結果を検証した。モデル検証を行うために、海洋上表層大気中のガス状元素水銀濃度、海水中の各形態形態別の水銀濃度に関するモニタリングデータを整理し、データベースを構築した。この内、遠洋広域に亘るデータ数の多い、大気と海洋表層における元素水銀濃度を検証した。先行研究と比較し、濃度レベル、全球分布、季節性ともに比較的良好な検証結果が得られた。遠洋海域での水銀の海洋生物移行モデルは、モノメチル水銀（MMHg）を対象に、魚体における生理学的エネルギー収支モデルとMMHgマスバランスモデルを結合して構築した。モデルパラメーターは、文献および他サブテーマの結果を参照して設定した。生理学的エネルギー収支について、既往知見と矛盾しない推定結果が得られた。また、魚体中のMMHg量は時間とともに漸増し、取り込み経路は大部分（>99%）が食餌であると予測された。マグロにおける5歳時点の生物増幅係数は5.6と予測された。遠洋海域における水生生物中の文献実測値と本研究でのモデル予測とを比較してモデルを検証した。FATE-Hgで採用されている食物網蓄積係数の値は、マグロに至る食物連鎖において生物移行動力学モデルにより推定された生物増幅係数の幾何平均値と近く、異なった手法によるモデル化の結果からその妥当性を確認できた。

[キーワード]

メチル水銀、多媒体、動態モデル、生物蓄積

1. はじめに

水銀に関する水俣条約（水銀条約）の採択により、各国で排出削減対策が講じられていくことになる。水銀は元素状、酸化態、有機態の化学形態をとりながら、大気、海洋、陸域、底質など複数の環境媒体（多媒体）間を移動し、公衆への曝露経路となる遠洋魚に到達する。水銀条約の有効性を評価するために、このような諸過程を包括的に考慮し、広域多媒体に亘って信頼できる動態予測を行えるモデルが求められている。全球での水銀の動態予測について、大気における輸送や形態変化の理解は比較的進んでいるものの、海洋を含む多媒体でのモデル研究は限られている¹⁾。また、現行の広域水銀モデルでは、海洋大循環による長距離輸送、メチル水銀の生成、マグロ等の高次捕食者を含む海洋生物へのメチル水銀の移行が取り扱われていない。水銀動態の把握、予測、およびそれに基づく人への水銀曝露の主たる関心の一つは、海洋生物からのメチル水銀の摂取である。メチル水銀の水生生物への移行動力学については、淡水魚を中心に研究が進められてきているが、濃度やその動力学また関連する生理学的パラメーターの観察や実験が困難である外洋の大型水生動物については、依然として不明な点が多く²⁾、検討が求められている。このような背景を踏まえて、本研究では、全球規模で輸送と多媒体の動態過程を包括的に扱う新たな水銀の全球多媒体動態と海洋生物への移行予測の研究を行う。

2. 研究開発目的

POPsの全球多媒体モデルFATE^{3, 4)}に水銀動態諸過程を導入して水銀の全球多媒体動態を記述する新たなモデル（FATE-Hg）を構築する。また、サブテーマ（2）、（3）、（4）と連携して遠洋海域での生物移行モデルを開発し、全球多媒体モデルに統合する。これによって、水銀条約の発効に伴う排出量の削減による、各環境媒体や海洋生物中の水銀濃度への応答を予測可能な技術的手段を提供することとする。

3. 研究開発方法

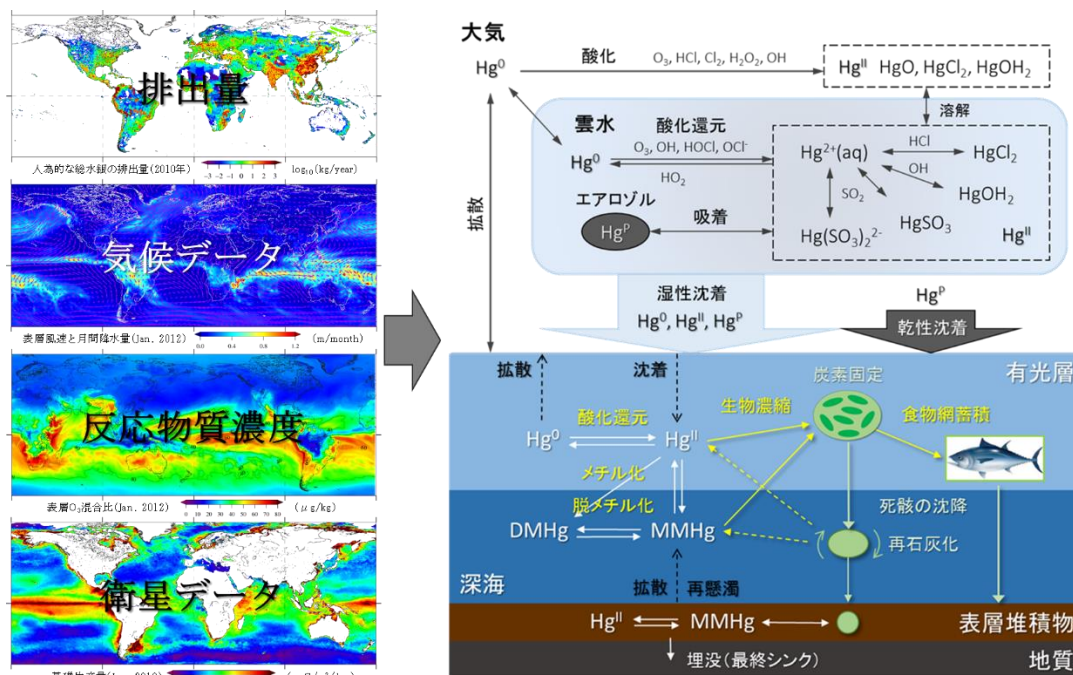
（1）全球多媒体モデル（FATE-Hg）の構築では、モデルコードの開発、入力データの整備、モデルパラメーターの検討を行い、開発したモデルを検証した。1）～8）にFATE-Hgの概要とモデルプロセスの詳細、9）に入力データ、10）に解析条件等を記した。モデルパラメーターの検討結果と検証結果については4に記す。また、（2）に遠洋海域での生物移行モデルの構築について述べた。

（1）全球多媒体モデルの構築

1) 概要

全球多媒体モデルFATE-Hgは排出量、気候データ、反応物質濃度、衛星データ等を入力データとして用い、大気-陸域-海洋-底質-海洋生物に亘る水銀の生物地球化学的物質循環を推定する全球多媒体モデルである[図(1)-1]。移流拡散による長距離越境輸送を計算する、大気-海洋結合化学輸送モデルを土台とし、これに、衛星データを利用した低-高次生態系モデルと、図(1)-1に記す大気-海洋-底質-海洋生物の水銀プロセスを導入した。大気-雲水における形態変化、揮発と拡散による大気-海洋間の元素水銀の輸送、沈着による大気から海洋への輸送、海水と底質中における形態変化、拡散と再懸濁による海洋-底質間の輸送、プランクトン等低次消費者（粒子状有機物；POM）

への生物濃縮と、その後の生物ポンプに伴う鉛直輸送、POMから魚類等の高次消費者への食物網蓄積が考慮されている。大気に加え、深海まで含めた海洋における物理輸送を考慮していること、有機水銀を陽的に取り扱っていること、高次消費者まで含めた海洋生物への生物移行を取り扱っていることが本モデルの特徴であり、類似の先行研究に対する優位性である。以下、化学輸送モデル、生態系モデル、および上記の各水銀プロセスの概要を記す。



図(1)-1 FATE-Hgの入力データの種類（左）と、考慮されている大気-海洋-底質-海洋生物における水銀プロセス（右）

2) 化学輸送モデル

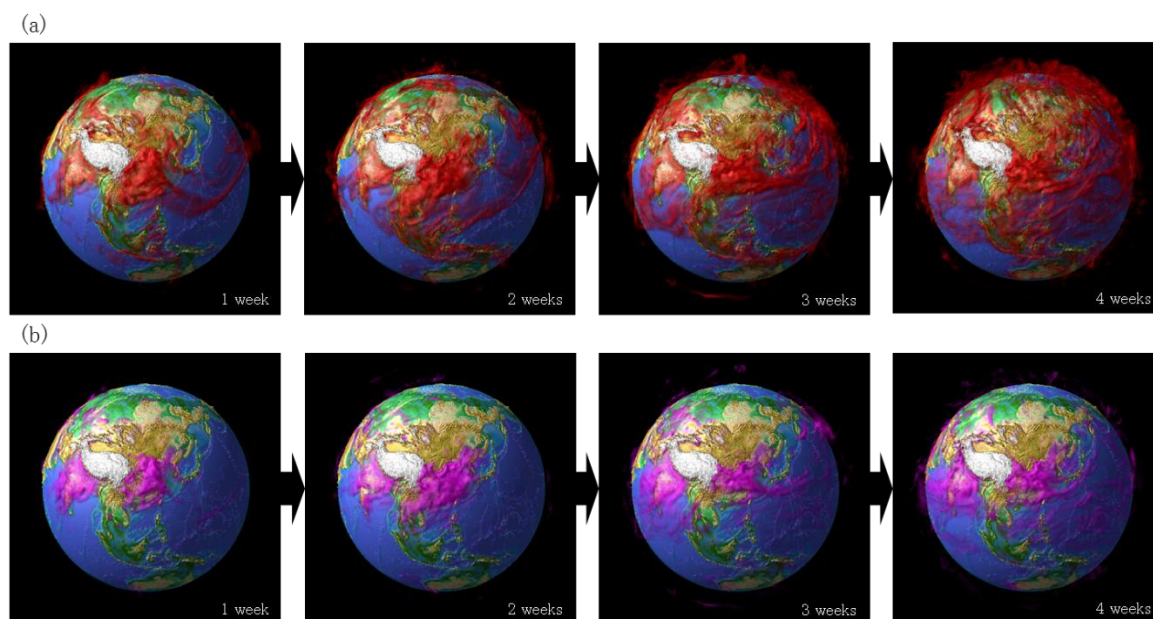
大気と海洋のGCM (General circulation model)より計算された風速、流速等の物理データを入力データとして用い[9) 参照]、球座標における移流拡散方程式[式(1)-1]と連続式[式(1)-2]を解くことにより、水銀の3次元非定常輸送を計算する。

$$\frac{\partial \rho q}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma \cos \phi} \frac{\partial \rho q}{\partial \lambda} - \frac{1}{\gamma \cos \phi} \frac{\partial \cos \phi \rho q}{\partial \phi} - \frac{\partial \rho q}{\partial z} + K_c + S_c \quad (1)-1$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma \cos \phi} \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} - \frac{1}{\gamma \cos \phi} \frac{\partial \cos \phi \rho}{\partial \phi} - \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (1)-2$$

ここに、 ρ は流体の密度、 q は水銀の混合比、 u 、 v 、 w 風速/流速の東西、南北、鉛直成分、 ϕ 、 λ は経緯度と経度、 γ は地球の直径、 z は鉛直次元、 K_c は乱流拡散項、 S_c はソースシンク項である。移流項[式(1)-1右辺1-3項]を計算する移流スキームには4次精度の修正Bottスキーム⁴⁾を用いた。式(1)-1に加え、式(1)-2を連立して解くことにより、内挿/外挿した物理データを用いた場合にもトレーサの質量が保存される。 K_c は勾配拡散型とし、乱流拡散係数を計算する境界スキームには、

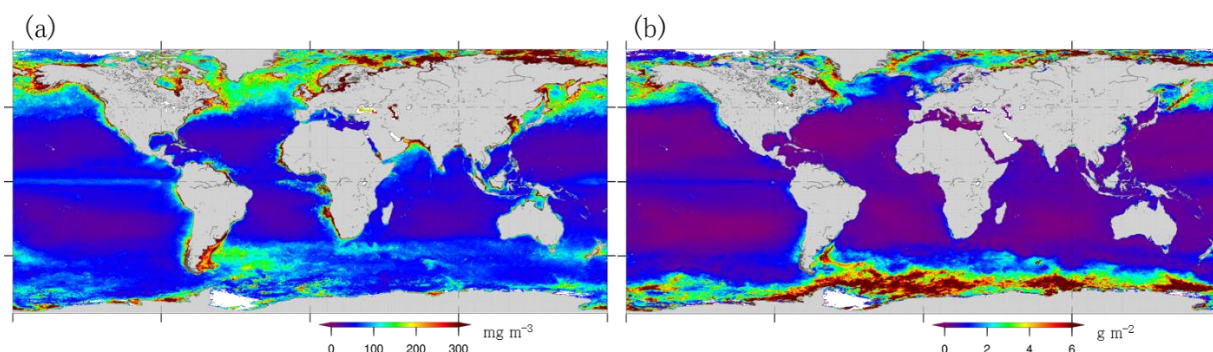
大気はYSU-PBL (Yonsei University PBL)⁵⁾、海洋はKPP (non local K Profile Parameterization)⁶⁾を用いた。座標系と空間解像度は物理データを計算するGCM[9] 参照]と同一とした。すなわち、大気は水平0.75°、鉛直60層 ($\sigma=1\sim0$)、海洋は水平1°、鉛直50層 ($z=0\sim5500$ m) である。図(1)-2は人為的に排出されたガス状元素水銀と酸化態水銀の大気輸送を示した計算結果の一例である。元素水銀の大気中における滞留時間は1年程度と長く、数週間で半球、数か月で全球に拡散する。一方、酸化態水銀は溶解性が高く、比較的排出源近傍で雲水に溶解し、湿性沈着により海/陸面へと輸送されている。



図(1)-2 FATE-Hgで計算された人為起源の(a)元素水銀と(b)酸化態水銀の大気輸送の様子
(計算開始から1、2、3、4週間後の結果)

3) 海洋生態系モデル

低次生態系モデルは、衛星データ[9] 参照]を利用し、POMの濃度(バイオマス)、生物ポンプに伴う除去フラックス、海水中の再石灰化フラックス、堆積物への埋没フラックス、堆積物からの再石灰化フラックスを計算する。海洋表層の粒子状有機炭素(POC)濃度は特定波長のスペクトル反射と高い相関があることが知られている。これを利用した経験モデルを用いて混合層内のPOC濃度を計算し、混合層以深のバックグラウンド濃度には 15 mgC/m^3 を設定した⁷⁾。POCからPOMへ変換する際は、レッドフィールド比より、湿重量ベースで、POM中の84%がPOCであると仮定した。POMフラックスは、POMの有光層からの除去フラックス⁸⁾、無次元フラックスプロファイル⁹⁾、堆積物への埋没効率⁸⁾に関する経験モデルより推定した¹⁰⁾。中-高次生態系モデルは衛星データから推定可能な基礎生産量と海表面温度のみを用い、代謝理論に基づき、魚類等中-高次消費者のサイゼクラス毎の存在量と栄養構造¹¹⁾、及び死骸の除去フラックスを計算する。この詳細は引用文献に記されている。基礎生産モデルにはCbPM (Carbon-based production model)¹²⁾を用い、死骸の除去フラックスは、代謝理論に基づく、死亡率に関する経験モデル¹³⁾より推定した。一例として、図(1)-3に表層POM濃度と魚類の存在量の推定結果を示す。



図(1)-3 海洋生態系モデルより推定された(a)表層粒子状有機物(POM)濃度と、(b)全魚類の存在量
(2010年の年平均値)

4) 大気-雲水中の形態変化

大気-雲水では、反応物質の大気-雲水間の平衡分配 (A1-4)、水銀の大気-雲水間の平衡分配 (A5-7)、反応物質の雲水中の電離平衡 (A8-10)、水銀の雲水中の電離平衡 (A11-14)、水銀の大気中における形態変化 (酸化; A15-19)、水銀の雲水中における形態変化 (酸化還元; A20-25)、水銀雲水中粒子への分配 (A26) が計算される[表(1)-1]。各化学反応は既往のプロセスモデル¹⁴⁾を参照し、平衡/速度定数は表中引用文献より取得した。水銀2形態 (例えば Hg^0 と Hg^{II}) 間の形態変化[式(1)-3]の解析解は式(1)-4、(1)-5となる。

$$\frac{d[\text{Hg}^0]}{dt} = -\frac{d[\text{Hg}^{\text{II}}]}{dt} = -k_0[\text{Hg}^0] + k_{\text{II}}[\text{Hg}^{\text{II}}] \quad (1)-3$$

$$[\text{Hg}^0]^{t+\Delta t} = \frac{k_{\text{II}}}{k_0 + k_{\text{II}}} \left([\text{Hg}^0]^t + [\text{Hg}^{\text{II}}]^t \right) (1 - \exp[-(k_0 + k_{\text{II}})\Delta t]) + [\text{Hg}^0]^t \exp[-(k_0 + k_{\text{II}})\Delta t] \quad (1)-4$$

$$[\text{Hg}^{\text{II}}]^{t+\Delta t} = [\text{Hg}^0]^t + [\text{Hg}^{\text{II}}]^t - [\text{Hg}^0]^{t+\Delta t} \quad (1)-5$$

ここに、 k_0 と k_{II} は速度定数、 $[\text{Hg}^0]$ と $[\text{Hg}^{\text{II}}]$ は Hg^0 と Hg^{II} の濃度である。水銀濃度が反応物質濃度に比べて十分に低いため、形態変化の計算において反応物質濃度は変化しないと仮定できる。この場合、大気-雲水中の形態変化はこの解析解を用いて計算できる。このような解析的な手法を用いることにより、計算コストが大きく削減される。計算に必要な、雲水量と反応物質濃度は入力データとして与え[9) 参照]、時間積分間隔は1時間とした。

表(1)-1 FATE-Hgで考慮されている大気における水銀と反応物質の平衡分配と形態変化

	平衡分配/化学反応	平衡/速度定数		出典
A1	$\text{O}_3(\text{g})_{\text{a}} \rightleftharpoons \text{O}_3(\text{d})_{\text{c}}$	1.2×10^{-2}	M atm^{-1}	15)
A2	$\text{HCl}(\text{g})_{\text{a}} \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{d})_{\text{c}}$	1.1	M atm^{-1}	15)
A3	$\text{SO}_2(\text{g})_{\text{a}} \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{d})_{\text{c}}$	1.23	M atm^{-1}	15)
A4	$\text{OH}(\text{g})_{\text{a}} \rightleftharpoons \text{OH}(\text{d})_{\text{c}}$	25	M atm^{-1}	15)

A5	$\text{Hg}^0(\text{g})_{\text{a}} \rightleftharpoons \text{Hg}^0(\text{d})_{\text{c}}$	0.11	M atm^{-1}	14)
A6	$\text{HgCl}_2(\text{g})_{\text{a}} \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{d})_{\text{c}}$	1.4×10^6	M atm^{-1}	14)
A7	$\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{g})_{\text{a}} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{d})_{\text{c}}$	1.2×10^4	M atm^{-1}	14)
A8	$\text{HCl}(\text{d})_{\text{c}} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{d})_{\text{c}} + \text{Cl}^-(\text{d})_{\text{c}}$	1.7×10^6	M	14)
A9	$\text{SO}_2(\text{d})_{\text{c}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-(\text{d})_{\text{c}} + \text{H}^+(\text{d})_{\text{c}}$	1.23×10^{-2}	M	15)
A10	$\text{HSO}_3^-(\text{d})_{\text{c}} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-}(\text{d})_{\text{c}} + \text{H}^+(\text{d})_{\text{c}}$	6.6×10^{-8}	M	15)
A11	$\text{HgCl}_2(\text{d})_{\text{c}} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}(\text{d})_{\text{c}} + 2\text{Cl}^-(\text{d})_{\text{c}}$	10^{-14}	M^2	14)
A12	$\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{d})_{\text{c}} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}(\text{d})_{\text{c}} + 2\text{OH}(\text{d})_{\text{c}}$	10^{-22}	M^2	14)
A13	$\text{Hg}^{2+}(\text{d})_{\text{c}} + \text{SO}_3^{2-}(\text{d})_{\text{c}} \rightleftharpoons \text{HgSO}_3(\text{d})_{\text{c}}$	2.1×10^{13}	M^{-1}	14)
A14	$\text{HgSO}_3(\text{d})_{\text{c}} + \text{SO}_3^{2-}(\text{d})_{\text{c}} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}(\text{d})_{\text{c}}$	1.0×10^{10}	M^{-1}	14)
A15	$\text{Hg}^0(\text{g})_{\text{a}} + \text{O}_3(\text{g})_{\text{a}} \rightarrow \text{HgO}(\text{g})_{\text{a}}$	3×10^{-20}	$\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14)
A16	$\text{Hg}^0(\text{g})_{\text{a}} + \text{HCl}(\text{g})_{\text{a}} \rightarrow \text{HgCl}_2(\text{g})_{\text{a}}$	10^{-19}	$\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14)
A17	$\text{Hg}^0(\text{g})_{\text{a}} + \text{H}_2\text{O}_2(\text{g})_{\text{a}} \rightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{g})_{\text{a}}$	8.5×10^{-19}	$\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14)
A18	$\text{Hg}^0(\text{g})_{\text{a}} + \text{Cl}_2(\text{g})_{\text{a}} \rightarrow \text{HgCl}_2(\text{g})_{\text{a}}$	2.6×10^{-18}	$\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14)
A19	$\text{Hg}^0(\text{g})_{\text{a}} + \text{OH}(\text{g})_{\text{a}} \rightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{g})_{\text{a}}$	8.7×10^{-14}	$\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14)
A20	$\text{Hg}^0(\text{d})_{\text{c}} + \text{O}_3(\text{d})_{\text{c}} \rightarrow \text{Hg}^{2+}(\text{d})_{\text{c}}$	4.7×10^7	$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14)
A21	$\text{Hg}^0(\text{d})_{\text{c}} + \text{OH}(\text{d})_{\text{c}} \rightarrow \text{Hg}^{2+}(\text{d})_{\text{c}}$	2×10^9	$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14)
A22	$\text{HgSO}_3(\text{d})_{\text{c}} \rightarrow \text{Hg}^0(\text{d})_{\text{c}}$	0.0106	s^{-1}	14)
A23	$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_{\text{c}} + \text{HO}_2(\text{d})_{\text{c}} \rightarrow \text{Hg}^0(\text{d})_{\text{c}}$	1.7×10^4	$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14)
A24	$\text{Hg}^0(\text{d})_{\text{c}} + \text{HOCl}(\text{d})_{\text{c}} \rightarrow \text{Hg}^{2+}(\text{d})_{\text{c}}$	2.09×10^6	$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14)
A25	$\text{Hg}^0(\text{d})_{\text{c}} + \text{OCl}^-(\text{d})_{\text{c}} \rightarrow \text{Hg}^{2+}(\text{d})_{\text{c}}$	1.99×10^6	$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14)
A26	$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_{\text{c}} \rightleftharpoons \text{Hg}^{\text{II}}(\text{p})_{\text{c}}$	34	L g^{-1}	14)

注) (g)はガス状形態、(d)は溶存態、(p)は粒子関連形態である。下付き文字のaは大気中、cは雲水中を表す。 Hg^{II} は全2価水銀[Hg^{2+} 、 HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、 HgSO_3 、 $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$]である。

5) 大気-海洋間のガス交換

元素水銀 (Hg^0) は大気-海洋間において、界面での揮発と、界面付近での分子拡散と乱流拡散によって双方向に輸送される。 Hg^0 の海洋から大気へのフラックス (F_{OA} ; $\text{ng/m}^2/\text{s}$) は輸送抵抗型の定式化を行い、下記のガス交換モデルより計算した。

$$F_{\text{OA}} = h_{\text{T}}(C_{\text{w}}H - C_{\text{A}}) \quad (1)-6$$

$$\frac{1}{h_{\text{T}}} = \frac{1}{h_{\text{A}}} + \frac{H}{h_{\text{w}}} \quad (1)-7$$

ここに、 h_{T} (m/s)は大気-海洋合成輸送速度、 H は Hg^0 の無次元ヘンリー定数、 C_{A} (ng/m^3)は大気参照高度におけるガス状 Hg^0 濃度、 C_{w} (ng/m^3)は海洋参照深度における溶存態 Hg^0 濃度、 h_{A} (m/s)は大気側の輸送速度、 h_{w} (m/s)は海洋側の輸送速度である。 H には温度依存性を考慮し、

$$H = 0.0074T + 0.1551 \quad (1)-8$$

より計算した¹⁶⁾。ここに、 T (°C)は海表面温度である。界面近傍における分子拡散によるスカラー物質の輸送抵抗は摩擦速度に依存し、実験的にモデル化する必要がある。 h_w についての実験式は多数報告されている。この内、Liss and Merlivat (1986)¹⁷⁾による実験式[式(1)-9]を規定とした。

$$h_w = 4.72 \times 10^{-7} U_{10} (Sc_{Hg} / 600)^{-2/3} \quad (U_{10} \leq 3.6 \text{ m/s})$$

$$h_w = 7.78 \times 10^{-6} (U_{10} - 3.4) (Sc_{Hg} / 600)^{-0.5} \quad (U_{10} > 3.6 \text{ m/s}) \quad (1)-9$$

ここに、 U_{10} (m/s)は海上10 mのスカラー風速、 Sc_{Hg} は水銀のシュミット数である。 h_A は大気安定度と参照高度に依存するため、モニン・オブコフ相似則 (MOST)を用いて算出した。スカラー粗度の算出にはBrutseart (1982)¹⁸⁾による半理論式を用い、MOSTの数値解法にはルイススキーム¹⁹⁾を用いた。

6) 乾性・湿性沈着

湿性沈着では、雲水中の水銀の輸送と、雲下のガス状水銀の掃気 (scavenging) を考慮した。降雨に伴う雲水中と雲下の水銀濃度の時間変化は、

$$\frac{dC_{IC}}{dt} = -\lambda_{IC} C_{IC} \quad (\lambda_{IC} = R_p / M_{PC}) \quad (1)-10$$

$$\frac{dC_{BC}}{dt} = -\lambda_{BC} C_{BC} \quad (\lambda_{BC} = c_1 R_p c_2) \quad (1)-11$$

より計算される。ここに、 C_{IC} (ng Hg/m³)は雲水中の溶存態または粒子関連形態の水銀[$Hg^0(d)_c$ 、 $HgCl_2(d)_c$ 、 $Hg(OH)_2(d)_c$ 、 $Hg^{2+}(d)_c$ 、 $HgSO_3(d)_c$ 、 $Hg(SO_3)^{2-}(d)_c$ 、 $Hg^{II}(p)_c$]濃度、 λ_{IC} (1/s)は降雨による雲水の回転率 (turnover rate)、 R_p (L/m²/s)は降雨強度、 M_{PC} (L/m²)は降雨に関与する雲水量、 C_{BC} (ng Hg/m³)は雲下のガス状または粒子関連形態の水銀[$HgO(g)_a$ 、 $HgCl_2(g)_a$ 、 $Hg(OH)_2(g)_a$ 、 $Hg^{II}(p)_a$]濃度、 λ_{BC} (1/s)は降雨によるガス状水銀の掃気率、 c_1 、 c_2 は物質固有の無次元定数である。ガス状水銀の掃気は $Hg^{II}(g)_a$ 、 $Hg^{II}(p)_a$ のみ考慮し、 $Hg^{II}(g)_a$ に対しては $c_1=0.3924$ 、 $c_2=0.6$ 、 $Hg^{II}(p)_a$ に対しては、 $c_1=0.0684$ 、 $c_2=1.33$ と設定した。湿性沈着フラックスは降雨に関与する雲が存在するグリッド以下の水銀減少率として計算される。

乾性沈着の計算には粒径解像モデルを用いた。乾性沈着フラックス [F_{dry} (ng Hg/m²/s)]は

$$F_{dry} = \int_{-\infty}^{\infty} v_p(r) C_p(r) dr \quad (1)-12$$

より計算した。ここに、 r (m)は粒子の直径、 $v_p(r)$ (m/s)は直径 r の粒子の沈着速度、 $C_p(r)$ (ng Hg/m³)は大気最下層の直径 r の粒子に関する $Hg^{II}(p)_a$ 濃度である。 $v_p(r)$ は粒径解像モデル²⁰⁾を用いて海/陸表面の種類 (Smooth、Bluff rough、Ocean、Vegetated) 別に計算した。この詳細は引用文献に記されている。粒径分布には3峰性 (Nuclei、Accumulation、Coarse) の対数正規分布を仮定し、大陸平均値²¹⁾を設定した。

7) 海洋-底質における形態変化と媒体間輸送

考慮されている海水-底質中の水銀形態は、海水中における溶存態の元素水銀 $[Hg^0(d)_o]$ 、酸化態水銀 $[Hg^{II}(d)_o]$ 、モノメチル水銀 $[MMHg(d)_o]$ 、ジメチル水銀 $[DMHg(d)_o]$ 、表層堆積物中における溶存態の酸化態水銀 $[Hg^{II}(d)_s]$ とモノメチル水銀 $[MMHg(d)_s]$ 、粒子形態の酸化態水銀 $[Hg^{II}(p)_s]$ とモノメチル水銀 $[MMHg^{II}(p)_s]$ 、堆積物深層における全形態の総水銀 $[Hg^T(a)_d]$ である[表(1)-2]。海水中では、光/無光酸化による $Hg^0(d)_o$ から $Hg^{II}(d)_o$ への酸化 (O1)、光/無光 (生物) 還元による $Hg^{II}(d)_o$ から $Hg^0(d)_o$ への還元 (O2)、 $Hg^{II}(d)_o$ - $MMHg(d)_o$ - $DMHg(d)_o$ 間の光/無光メチル化と光/無光脱メチル化 (O3-7)、表層堆積物中では、 $Hg^{II}(d)_s$ - $Hg^{II}(p)_s$ と $MMHg(d)_s$ - $MMHg^{II}(p)_s$ 間の平衡分配、 $Hg^{II}(d)_s$ - $MMHg(d)_s$ 間のメチル化と脱メチル化 (O8-9)、媒体間輸送では $Hg^{II}(d)_s$ と $MMHg(d)_s$ の海水への拡散 (O10-11)、 $Hg^{II}(p)_s$ と $MMHg(p)_s$ の再懸濁 (O12-13)、表層堆積物中の全形態の水銀の堆積物深層への埋没

(O14-17)が考慮されている。これらの反応/輸送を数値的に解くためのサブモデルをKPP (Kinetic PreProcessor)²²⁾を用いて作成し、並列計算を行うための修正を施した。数値解法には計算負荷の軽い2次精度のRosenbrock法を用いた。精度が良いとされる高次の陰的ルンゲクッタ法と比較し、結果がほぼ変わらないことを確認している。時間積分間隔は1時間とした。表(1)-2中の各種速度定数の設定については4に記す。

表(1)-2 FATE-Hgで考慮されている海洋-底質における形態変化と媒体間輸送

	形態変化/媒体間輸送	速度定数
O1	$Hg^0(d)_o \rightarrow Hg^{II}(d)_o$	$K_1 = k_{pox} + k_{dox}$
O2	$Hg^{II}(d)_o \rightarrow Hg^0(d)_o$	$K_2 = \alpha(k_{pred} + k_{dred})$
O3	$Hg^{II}(d)_o \rightarrow MMHg(d)_o$	$K_3 = k_{m1}$
O4	$MMHg(d)_o \rightarrow Hg^{II}(d)_o$	$K_4 = k_{dm1} + k_{pdm1}$
O5	$Hg^{II}(d)_o \rightarrow DMHg(d)_o$	$K_5 = k_{m2}$
O6	$MMHg(d)_o \rightarrow DMHg(d)_o$	$K_6 = k_{m3}$
O7	$DMHg(d)_o \rightarrow MMHg(d)_o$	$K_7 = k_{dm2} + k_{pdm2}$
O8	$Hg^{II}(d)_s \rightarrow MMHg(d)_s$	$K_8 = k_{sm}$
O9	$MMHg(d)_s \rightarrow Hg^{II}(d)_s$	$K_9 = k_{sdm}$
O10	$Hg^{II}(d)_s \rightarrow Hg^{II}(d)_o$	$K_{10} = k_{diff1}$
O11	$MMHg(d)_s \rightarrow MMHg(d)_o$	$K_{11} = k_{diff2}$
O12	$Hg^{II}(p)_s \rightarrow Hg^{II}(d)_o$	$K_{12} = k_{rs1}$
O13	$MMHg(p)_s \rightarrow MMHg(d)_o$	$K_{13} = k_{rs2}$
O14	$Hg^{II}(p)_s \rightarrow Hg^T(a)_d$	$K_{14} = \beta_1 k_{sb1}$

O15	$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_{\text{s}} \rightarrow \text{Hg}^{\text{T}}(\text{a})_{\text{d}}$	$K_{15} = (1-\beta_1)k_{\text{sb}1}$
O16	$\text{MMHg}(\text{p})_{\text{s}} \rightarrow \text{Hg}^{\text{T}}(\text{a})_{\text{d}}$	$K_{16} = \beta_2 k_{\text{sd}2}$
O17	$\text{MMHg}(\text{d})_{\text{s}} \rightarrow \text{Hg}^{\text{T}}(\text{a})_{\text{d}}$	$K_{17} = (1-\beta_2)k_{\text{sd}2}$

注) (d)は溶存態、(p)は粒子関連形態、(a)は全形態である。下付き文字のoは海水中、sは表層堆積物中、dは深層堆積物中を表す。 $\alpha(=0.4)$ は還元されうる $\text{Hg}^{\text{II}}_{\text{sw}}$ の割合、 $\beta_1=[\text{Hg}(\text{p})_{\text{s}}]/([\text{Hg}(\text{p})_{\text{s}}]+[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_{\text{s}}])$ 、 $\beta_2=[\text{MMHg}(\text{p})_{\text{s}}]/([\text{MMHg}(\text{p})_{\text{s}}]+[\text{MMHg}(\text{d})_{\text{s}}])$ である。Kはバルクの速度定数、kはプロセス毎の速度定数である[表(1)-3参照]。

8) 生物移行

生物蓄積性の高いモノメチル水銀 (MMHg) のPOMと魚類中の濃度の計算では、POMへの生物濃縮と、POMから魚類への食物網蓄積を考慮し、POMと魚類中の無機水銀濃度の計算では、実験的に得られた、栄養段階 (TL) と、湿重量ベースの総水銀に対するMMHgの割合 (%MMHg) の関係式 [式(1)-13]²³⁾を用いた。

$$\% \text{MMHg} = 100 / \{1 + \exp(4.46 - 2.43 \text{TL})\} \quad (1)-13$$

MMHgのPOMへの生物濃縮については、低次生態系モデルより計算される、定常的に存在するPOM、除去されるPOM、再石灰化されるPOM中の濃度を、溶存態MMHgとPOM間の分配係数 (K_D) を用いて計算し、POMが再石灰化される際には、POMに取り込まれているMMHgは溶存態になると仮定した。 K_D はMMHgの植物プランクトンへの生物濃縮係数 (BCF; bioconcentration factor)、植物プランクトンと動物プランクトンのバイオマス比、植物プランクトンから動物プランクトンへの生物蓄積係数 (BAF; bioaccumulation factor) を用いて計算した。植物プランクトンと動物プランクトンのバイオマス比は、単一モードの関数を仮定した実験式²⁴⁾を用いて計算し、BAFは4とした。BCFの設定については4に記す。

魚類中のMMHg濃度は食物網蓄積係数 (TMF; trophic magnification factor) を用いて、

$$C_F = 10^\alpha; \quad \alpha = \log_{10} \text{TMF} \{ \text{TL}_F - \text{TL}_P \} + \log_{10} C_P \quad (1)-14$$

より計算した。ここに、 C_F は魚類中のMMHg濃度 (ng Hg/g wt)、 C_P はPOM中のMMHg濃度 (ng Hg/g wt)、 TL_F は魚類の栄養段階、 TL_P はPOMの栄養段階である。 TL_F は魚類の重量から経験モデル¹¹⁾を用いて計算し、 TL_P は1.4²⁵⁾とした。TMFは、 $\log_{10} \text{TMF}$ が、縦軸に対数スケールの魚類中水銀濃度 [$\log_{10}(\text{ng Hg/g wt})$]、横軸に栄養段階を取った場合の相関図の傾きに相当する実験定数である。なお、横軸に窒素同位体比を取った場合はTMS (Trophic magnification slope) となり、TMFとTMSの関係は $\text{TMF} = 10^{\text{TMS} \times 3.4}$ となる。TMF/TMSの設定については4に記す。

9) 入力データ

FATE-Hgでは、入力データとして、排出量、気象データ、海洋物理データ、反応物質濃度、衛星データ等を用いる。人為的排出量にはAMAP/UNEP (2013)²⁶⁾による最新 (2010年) のインベントリーを用いた。このインベントリーでは、元素水銀、酸化態水銀、粒子態水銀について、排出

源（定常燃焼、非意図的工業使用、製品廃棄及び意図的使用）、排出高度（0～50 m、50～150 m、150 m以上）別のデータを0.5°の空間解像度で利用することができる。気象データはECMWF（ヨーロッパ中期予報センター）ERA interimより6時間、または3時間毎の再解析データ（1979～）を取得した。このデータでは、風速、温度、降雨量等の輸送や沈着の計算に必要なデータに加え、大気中の形態変化の計算に必要な雲水量のデータを利用できる。海洋物理データは、GFDL（地球流体力学研究所）ODA（ocean data assimilation experiment）より月毎の再解析データ（1979～2007）を取得した。反応物質とエアロゾル濃度は、ECMWF ERA interimより元素水銀の主要な酸化物質であるO₃混合比（1979～）、ECMWF MACC（Monitoring Atmospheric Composition and Climate）より酸化態水銀の主要な還元物質であるSO₂混合比（2003～2012）と酸化態水銀の主な吸着体である親水性黒炭粒子の混合比（2003～2012）のデータを取得した。ともに再解析データであり、6時間毎の3次元グリッドデータである。反応物質濃度にはこの他に、水酸基（OH）、Cl₂濃度等を用いる。OH濃度については、文献²⁷⁾より3次元気候値を取得し、時空間内挿した。OHは光反応により、主に日中生成される。このため、濃度が日射量に比例すると仮定し、日変動まで考慮した。衛星データはNASA SeaWiFS（～2002）、MODIS-Terra（2002～）より取得された月平均値を用いた。データが取得されていない高緯度は、遠洋、沿岸（水深200 m以下）、月別の半球平均値を用いて補完した。

1 0）解析条件

シミュレーションは2001年から2010年までの10年間実施し、2010年の結果を解析した。人為的起源の排出量には経年変化を考慮せず、一律2010年の値を用いた。FATE-Hgは計算コストが大きく、長期シミュレーションや感度分析等、多数のシミュレーションを行う際に不便である。そこで、水平方向の解像度のみ、大気-海洋ともに3°とした低解像度モデルを別途作成し、スピニアップ計算（2001～2007）に用いた。大気中元素水銀の初期濃度は、北半球と南半球で、それぞれ、1.7と1.3（ng/m³）とした。海洋表層（混合層）の無機水銀の初期濃度は、実測値をもとに海域（8海域）毎におおよその値を設定した¹⁾。表層以深の濃度はAMAP/UNEP²⁶⁾による全球収支の推定結果に基づき、一律表層濃度の2倍とした。水銀濃度に関する月平均値を出力し、モデル検証に用いた。

（2）遠洋海域での海洋生物移行モデルの構築

1）水銀の生物移行動力学モデルの対象と基本構造

文献調査に基づき、水銀の生物移行動力学モデルの基本構造を確定した。生物移行動力学モデルの記述対象とする水銀の化学形態は、一般人口への曝露について主たる関心となる形態と、その魚体および環境中での挙動に基づき検討した。記述対象とする主要生物種は、日本におけるモノメチル水銀（MMHg）の曝露源の検討に基づき決定検討した。食物網の構造として、記述対象とする主要生物種の餌生物の情報を収集した。その上で、生物移行動力学モデルの立式を、既往研究に基づき検討した。

2）海洋生物へのMMHgの生物移行動力学モデルの構築

水銀の生物蓄積を記述するために、生理学的モデルと結合したマスバランス動力学モデルによりモデル化を行った。本手法は、MMHgの動力学が魚の生理学的な特性と密接に関係しているこ

とを踏まえ、実験データの限られるマグロでの動力学パラメーターを生理学的モデルにより推定するものである。動力学モデルにより、FATE-Hgにおける生物中濃度予測モデルの妥当性の検証に加え、サブテーマ3における各種生物中濃度実測および飼育実験の知見の統合も期することができる。モデル計算は微分方程式の数値解により行い、計算ソフトウェアはMaple (version 17, Waterloo Maple Inc., Waterloo, Ontario, Canada)を用いた。

3) マグロにおけるMMHgの生物蓄積と生物増幅係数

以上で構築したMMHgの生物移行動力学モデルにより、マグロにおけるMMHgの生物蓄積を検討した。平均的な個体寿命を考慮し、10.5歳齢までの計算結果により検討した。まず、生理学的エネルギー収支の予測結果を、魚体エネルギー当たり、および摂餌速度に対する比率により示した上で、既往研究と比較した。この際、魚体質量はエネルギー当量によりエネルギーの単位に換算した^{29, 30)}。次に、MMHgの移行動力学について、魚体中のMMHg量、食餌経路か海水経路かの取り込み経路、魚体中濃度ならびに生物増幅係数（BMF、生物中濃度と餌中濃度の比）ならびにその個体成長に伴う変化を検討した。

4) 遠洋海域における実測値との比較ならびにFATE-Hgにおける生物中濃度予測モデルの妥当性の検証

MMHgの生物移行動力学モデルによる予測を実測値と比較し、その妥当性を議論するとともに、FATE-Hgにおける生物中濃度予測モデルの妥当性の検証を行った。実測値としては比較的データ数の多い文献を参照し、全体的な傾向の把握を目指した。遠洋における動物プランクトン中の濃度³¹⁾、さまざまなマグロ餌生物中の濃度^{2, 32)}、メバチ中の濃度³³⁾、また参考としてキハダ中の濃度³³⁾の、栄養段階との関係を検討した。この際、栄養段階は動物プランクトンは2、餌生物は3-4の範囲、メバチは4.5-5.5の範囲³⁴⁾、キハダは4.1-4.6の範囲³⁴⁾とした。また、餌生物中の濃度推定のためには、マグロについての生物移行動力学モデルをやや簡略化し、一般的なパラメーターを与えた低次魚類等生物移行動力学モデルを用いた。プランクトン中の濃度の代表値に、このモデルで予測されるBMFを順次適用したものを魚中濃度モデル推定値とし、これを餌生物中濃度の推定値とした。このようにして得られた栄養段階4のモデル推定値に、マグロについての生物移行動力学モデルによるBMFの推定値を適用して、メバチ中の濃度を推定した。この際、一般に大型水生生物（マグロ類の成魚を含む）については、摂食に際しての曝露の関心および全身均質試料の作成が困難なことから、可食部の分析結果が報告されることが多い点に留意する必要がある。この点についてはサブテーマ3での検討結果による補正を行うこととした。最後に、ここで推定した食物連鎖におけるBMFの幾何平均値により、FATE-Hgで採用されているTMFの値の検証を行った。

4. 結果及び考察

(1) 全球多媒体モデルの構築

1) モデルパラメーターの推定

FATE-Hgで用いられるモデルパラメーターは多数あるが、この内、a 海洋-底質における形態変化と媒体間輸送の速度定数[表(1)-3]、b MMRgの植物プランクトンへの生物濃縮係数（BCF）、c MMRgの食物網蓄積係数（TMF/TMS）について、文献調査等に基づき検討した。

a 速度定数

海水-底質中における形態変化の速度定数はレビュー論文³⁵⁾に良くまとめられているが、大気中の形態変化に比べて情報が少なく、全般に不確実性が大きい。 $\text{Hg}^0\text{-Hg}^{\text{II}}$ 間の光酸化/還元/速度定数 (k_{pox} 、 k_{pred}) は正味短波放射量に比例するとし、この比例定数は先行モデル研究¹⁾を参照して決定した。ただし、先行研究で用いられている最大-最少の閾には理論的な根拠が無いと削除した。 $\text{Hg}^0\text{-Hg}^{\text{II}}$ 間の無光酸化の速度定数 (k_{dox}) は、先行モデル研究¹⁾で用いられている値 ($1.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) に比べてより実測値に近い値を設定した[表(1)-3括弧内参照]。 $\text{Hg}^0\text{-Hg}^{\text{II}}$ 間の無光(生物)還元/速度定数 (k_{dred}) は表層の基礎生産量に比例すると仮定し、この比例定数はFATE-Hgを用いた試行実験に基づき決定した。海水中 Hg^{II} -MMHg-DMHg間のメチル化と脱メチル化の速度定数 (k_{m1} 、 k_{m2} 、 k_{m3} 、 k_{dm1} 、 k_{pdm1} 、 k_{pdm2}) については、北極近海で実測された値³⁶⁾を参照した。遠洋海水中におけるメチル水銀の生成と分解に関する知見は少なく、速度定数については、北極近海と地中海³⁵⁾で実測されたデータのみ参照可能である。今後、データの蓄積が必要である。堆積物中の形態変化の速度定数 (k_{sm} 、 k_{sdm}) と海水-底質-地質間輸送の速度定数 (k_{diff1} 、 k_{diff2} 、 k_{rs1} 、 k_{rs2} 、 k_{sb1} 、 k_{sb2}) は、カナダ沿岸域の先行モデル研究³⁸⁾で用いられている値を参照した。

表(1)-3 海洋-底質における形態変化と媒体間輸送の速度定数

プロセス		速度定数(s^{-1})	出典
$\text{Hg}^0(\text{d})_0$ から $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_0$ への光酸化	k_{pox}	$6.6 \times 10^{-6} \times Q_s$ (2.5×10^{-5} - 9.7×10^{-4})	1)
$\text{Hg}^0(\text{d})_0$ から $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_0$ への無光酸化	k_{dox}	1.0×10^{-5} (1.7×10^{-5} - 2.6×10^{-4})	-
$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_0$ から $\text{Hg}^0(\text{d})_0$ への光還元	k_{pred}	$1.7 \times 10^{-9} \times Q_s$ (6.7×10^{-7} - 1.2×10^{-3})	1)
$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_0$ から $\text{Hg}^0(\text{d})_0$ への無光還元	k_{dred}	$1.0 \times 10^{-5} \times \text{NPP}$ (2.8×10^{-8} - 5.5×10^{-7})	-
$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_0$ からMMHg(d) ₀ へのメチル化	k_{m1}	7.9×10^{-8} (3.4×10^{-8} - 7.3×10^{-7})	36)
$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_0$ からDMHg(d) ₀ へのメチル化	k_{m2}	2.6×10^{-10}	36)
MMHg(d) ₀ からDMHg(d) ₀ へのメチル化	k_{m3}	9.3×10^{-9}	36)
MMHg(d) ₀ から $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_0$ への脱メチル化	k_{dm1}	4.2×10^{-6} (1.0×10^{-7} - 5.2×10^{-6})	36)
DMHg(d) ₀ からMMHg(d) ₀ への脱メチル化	k_{dm2}	1.0×10^{-8}	39)
MMHg(d) ₀ から $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_0$ への光脱メチル化	k_{pdm1}	4.6×10^{-7}	36)
DMHg(d) ₀ からMMHg(d) ₀ への光脱メチル化	k_{pdm2}	1.3×10^{-7}	36)
$\text{Mg}^{\text{II}}(\text{d})_s$ からMMHg(d) _s へのメチル化	k_{sm}	3.1×10^{-7} (6.4×10^{-8} - 4.7×10^{-5})	38)
MMHg(d) _s から $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_s$ への脱メチル化	k_{sdm}	3.9×10^{-6} (3.6×10^{-6} - 6.7×10^{-5})	38)
$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_s$ の底質から海水への拡散	k_{diff1}	5.1×10^{-11}	38)
MMHg(d) _s の底質から海水への拡散	k_{diff2}	6.2×10^{-10}	38)
$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{p})_s$ の底質から海水への再懸濁	k_{rs1}	1.1×10^{-10}	38)
MMHg ^{II} (p) _s の底質から海水への再懸濁	k_{rs2}	1.1×10^{-10}	36)
$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{d})_s + \text{Hg}^{\text{II}}(\text{p})_s$ の底質深層への埋没	k_{sb1}	2.8×10^{-10}	36)

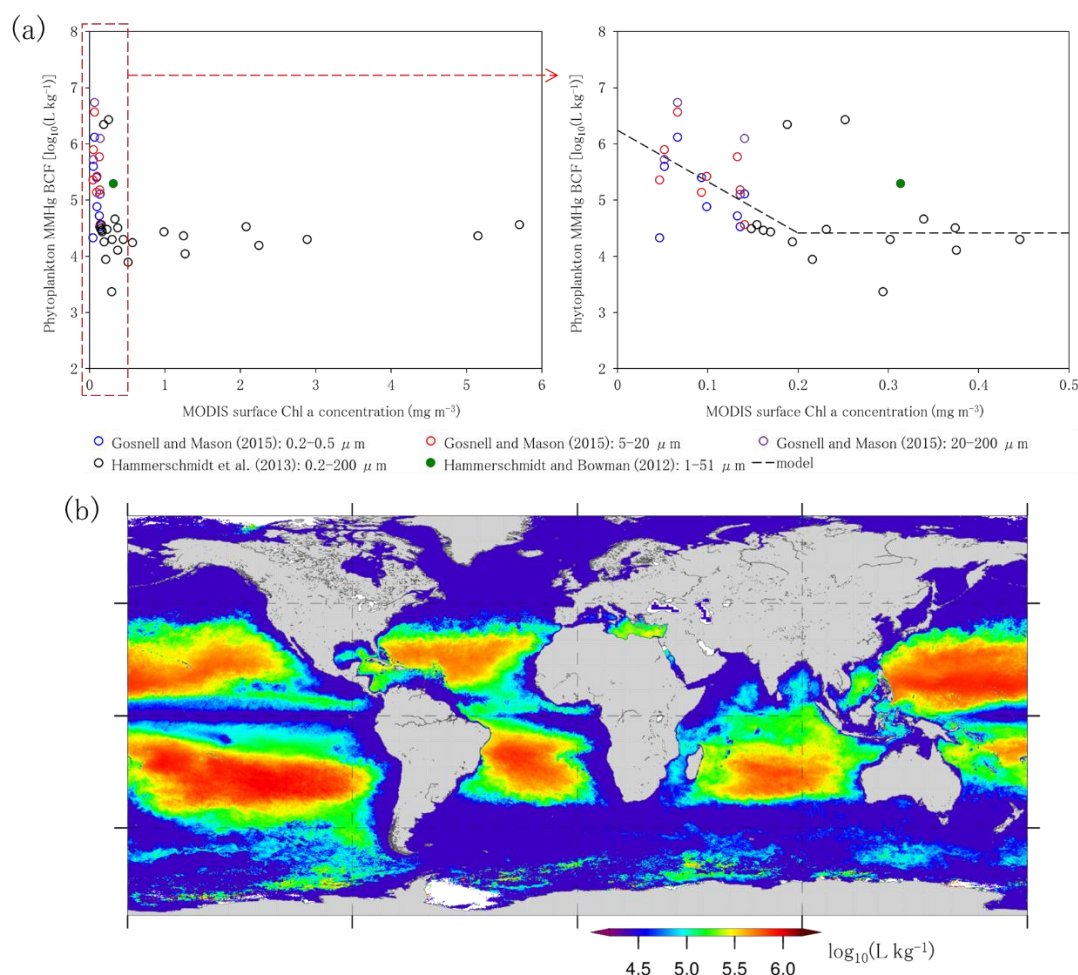
MMHg(d)_s+MMHg(p)_sの底質深層への埋没 $k_{sb2} \quad 2.7 \times 10^{-10}$

36)

注) (d)は溶存態、(p)は粒子関連形態である。下付き文字のoは海水中、sは表層堆積物中を表す。括弧内の数値は実測値³⁵⁾の最少-最大値、 Q_s (W/m²)は正味短波放射量、NPP (gC/m²/d)は表層基礎生産量である。

b 生物濃縮係数 (BCF)

MMHgの植物プランクトンへの生物濃縮係数 (BCF; L/kg) は一定値にはならず、生産性等に依存する (生物希釈) ことが、メソコスム実験⁴⁰⁾や現地観測より報告されている。この依存性を精査するために、遠洋^{31, 41)}と沿岸域⁴²⁾でサイズクラス別に実測されたBCFを取りまとめ、衛星データから推定された表層クロロフィルa濃度 ([Chl a]; mg/m³) との関係を検討した[図(1)-4(a)]。この結果、[Chl a]が0.2以下ではBCFは増加し、0.2以上ではおおそ一定値となる結果が得られた。この結果を経験的にモデル化した。



図(1)-4 (a)MMHgの植物プランクトンへのBCFと表層クロロフィルa濃度の関係と、(b)モデル式[式(1)-15、(a)の点線]より推定したBCFの年平均値 (2010年)

$$\log_{10} \text{BCF} = -9.12[\text{Chl a}] + 6.24 \quad ([\text{Chl a}] \leq 0.2)$$

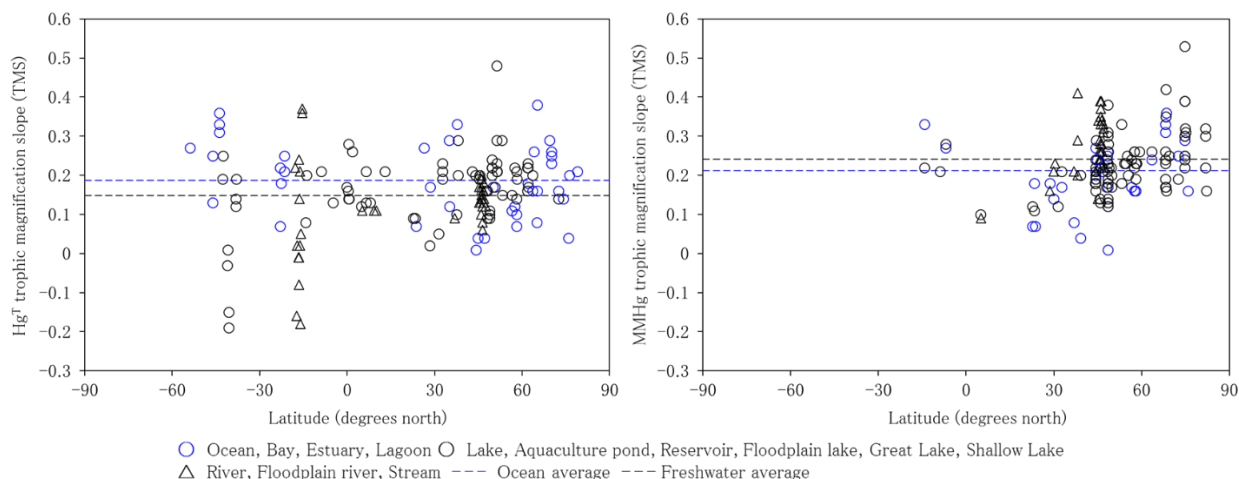
$$\log_{10} \text{BCF} = 4.42 \quad ([\text{Chl a}] \geq 0.2)$$

(1)-15

図(1)-4(b)は、式(1)-15を用いて推定したBCFの年平均値である。亜熱帯の低生産海域において全般に大きく、海域間の相違は最大2オーダー程度となる結果が得られた。

c 食物網蓄積係数 (TMF/TMS)

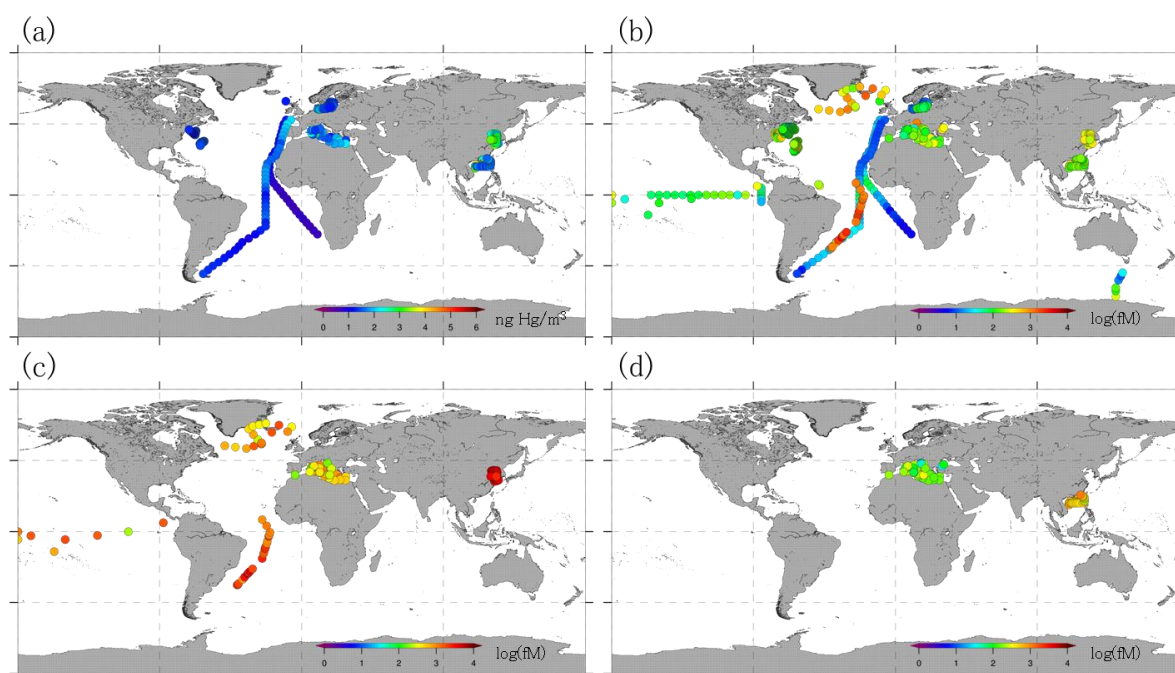
水銀のTMF/TMSは地球規模で様々は海域で実測されており、2012年までに公文化された、淡水域、海水/汽水域における総水銀とMMHgの結果はレビュー論文⁴³⁾にまとめられている(淡水域101食物網、海水/汽水域26食物網)。これに2013年以降に公文化された海水/汽水域の結果(7食物網)^{24, 44-49)}を加えて整理した[図(1)-5]。水銀のTMF/TMSについては海域や食物網による相違が比較的小さいという論調が強いが^{24, 45, 49, 50)}、一方、緯度(海水温)に依存するという指摘もなされている⁴³⁾。図(1)-5では、低緯度(高海水温)比べて、高緯度(低海水温)の方が若干TMSが大きくなる傾向が見られる。しかし、これは必ずしも明確ではない。そこで、本課題では全球一律一定値(平均値: TMS=0.21、TMF=5.18)を設定し、この妥当性について海洋生物移行モデルを用いて検討した。



図(1)-5 総水銀(左)とMMHg(右)のTMSの実測値と緯度の関係

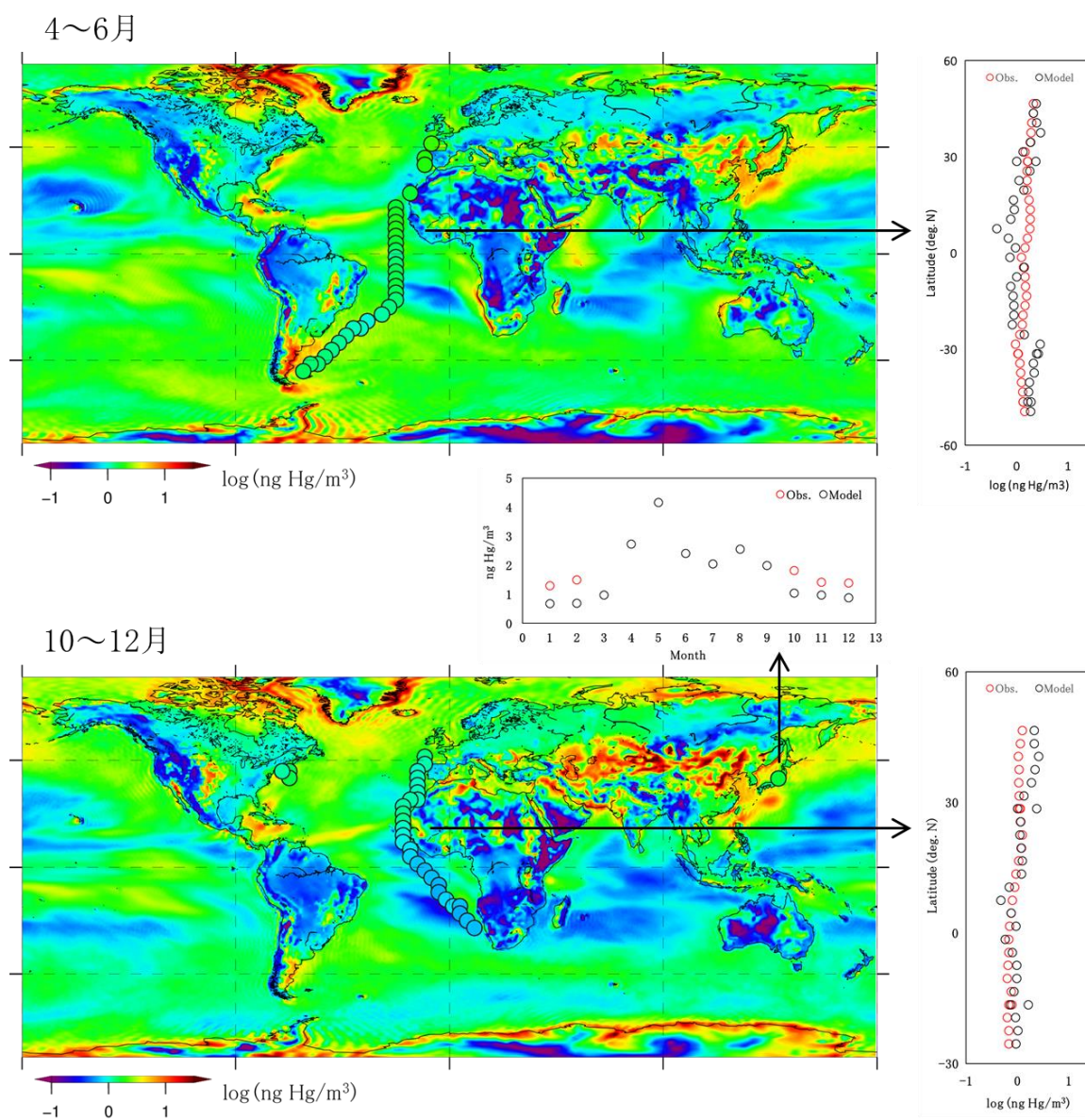
2) モデル検証

モデル検証を行うために、まず、計21文献^{39, 51-70)}の本文、図、表より、海洋上表層大気中のガス状元素水銀濃度 $[Hg^0(g)_a]$ 、海洋の溶存態元素水銀 $[Hg^0(d)_o]$ 、酸化態水銀 $[Hg^{II}(d)_o]$ 、モノメチル水銀 $[MMHg(d)_o]$ 濃度のモニタリングデータを整理し、データベースを構築した[図(1)-6]。測定期間とデータ数(N)は、 $Hg^0(g)_a$ は1997~2010年、 $N=556$ 、 $N_{>60m}=458$ 、 $Hg^0(d)_o$ は1984~2010年、 $N_{<60m}=1365$ 、 $N_{>60m}=458$ 、 $Hg^{II}(d)_o$ は1990~2010年、 $N_{<60m}=200$ 、 $N_{>60m}=224$ 、 $MMHg(d)_o$ は1990~2007年、 $N_{<60m}=146$ 、 $N_{>60m}=98$ である。図(1)-6では全測定期間のデータが、 $Hg^0(g)_a$ は非対数スケール、他は対数スケールでプロットされている。 $Hg^0(g)_a$ は北半球で南半球よりもやや高濃度になっているものの、海洋表層の溶存態濃度に比べるとはるかに均質に分布している。一方、海洋表層の溶存態濃度は、海域間での濃度差が最大3オーダー程度となっている。 $Hg^{II}(d)_o$ は $Hg^0(d)_o$ に比べて全般に濃度が高い。 $MMHg(d)_o$ のデータは地中海と南シナ海のみだが、 $Hg^0(d)_o$ と同程度か、または若干濃度が高くなっている。

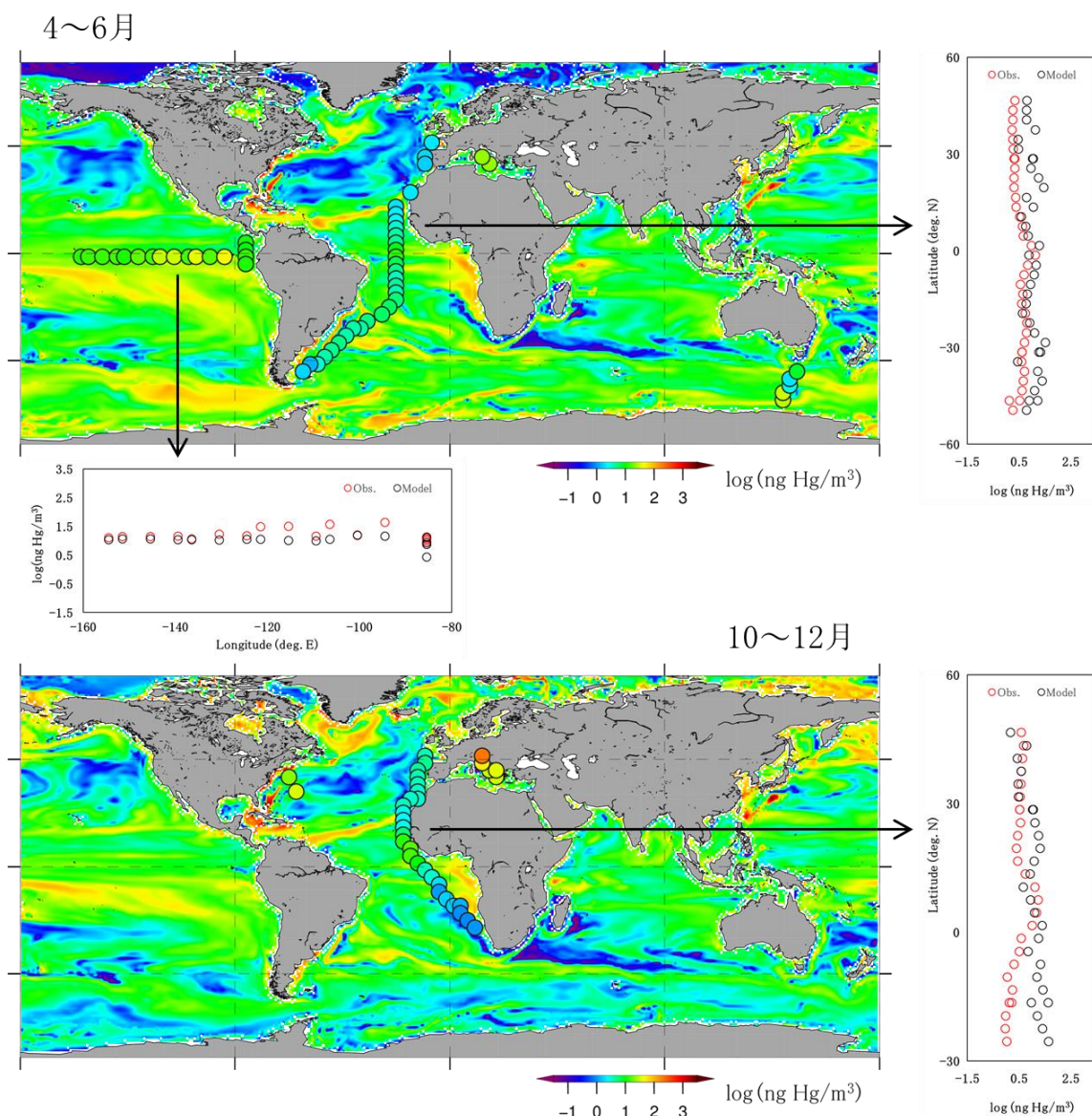


図(1)-6 検証に用いた(a)海洋上表層大気中のガス状元素水銀濃度、海洋表層 (<60 m) の溶存態(b)元素状、(c)酸化態、(d)モノメチル水銀濃度のモニタリングデータ

このデータベースを用いて、遠洋広域に亘るモニタリングデータが比較的多い $\text{Hg}^0(\text{g})_{\text{a}}$ [図(1)-7]と $\text{Hg}^0(\text{d})_{\text{o}}$ [図(1)-8]について、季節別の広域分布を検証した。図(1)-7、図(1)-8では、FATE-Hgより得られた各濃度の3ヵ月平均値の上に、対応する季節のモニタリングデータの水平 3° グリッド内平均値がプロットされている。また、併せて、月平均濃度の予測結果を用いて、広域のクルーズデータとサブテーマ4で得られたデータの検証を行った結果が示されている。 $\text{Hg}^0(\text{g})_{\text{a}}$ 、 $\text{Hg}^0(\text{d})_{\text{o}}$ ともに、おおよその濃度レベルと広域分布は再現できている。 $\text{Hg}^0(\text{g})_{\text{a}}$ については最大0.5オーダー程度の相違が見られ、南大西洋上では、モデル予測結果の分布がやや強く付きすぎる結果となった。新潟県柏崎市における $\text{Hg}^0(\text{g})_{\text{a}}$ 濃度のモデル推定結果は寒候期に低く、暖候期に高い。5月と8月に2つの濃度ピークが見られる。予測濃度が実測濃度を全般に過小評価しているが、10月から12月にかけての濃度減少と、1月から2月の濃度増加のトレンドは再現できている。時間・日単位のより詳細な検証を行うためには、時間空間解像度の高い領域モデルへのネスティングを行う必要がある。 $\text{Hg}^0(\text{d})_{\text{o}}$ については、太平洋赤道付近の再現性は非常に良いが、大西洋上の緯度分布では最大1オーダー程度の相違が見られた。モデル-データ間の相違を生む要因は様々あり、入力データ、プロセスのモデリング、パラメーター推定の誤差等が複層的に関与している。この内、海水中の形態変化の速度定数とBCFは結果に及ぼす感度が大きく、また、情報が少なく不確実性が大きい。これらについては、今後引き続き検討を進める必要がある。海水/海洋生物中の水銀濃度を予測可能な全球モデルはそもそも少なく、再現性も悪い¹⁾。これらの先行研究と比較すると、最小限のパラメーター調整[a 参照]で、濃度レベル、全球分布、季節性ともに比較的良好な検証結果が得られた。



図(1)-7 表層大気中のガス状元素水銀濃度の検証結果



図(1)-8 海洋表層中の溶存態元素水銀濃度の検証結果

(2) 遠洋海域での海洋生物移行モデルの構築

1) 水銀の生物移行動力学モデルの対象と基本構造

人間への水銀の曝露の主たる関心の一つはMMHgにあることから⁷¹⁾、MMHgを生物移行動力学モデルの記述対象とした。魚体（およびその消化管内）での無機二価水銀からMMHgの生成は通常無視できる程度であると、既往研究およびそこに報告されているデータの解析により判断した（詳細はa節参照）^{72, 73)}。したがって、生物移行動力学モデルの記述対象はMMHgとした。なお、遠洋海水（有酸素）では、塩化MMHgがMMHgの主要存在形態と考えられ^{74, 75)}、また生物に取り込まれやすい中性化学種でもある⁷⁴⁾。一方、モデルパラメーターの文献情報は、「(モノ)メチル水銀」とだけ記載されている場合もあり、本研究では以降は単に「MMHg」として取り扱う。

日本におけるMMHgの魚介類からの曝露を魚種別に検討したところ、マグロ類の寄与が大きく、全摂取量に対しても主要な曝露源と考えられた。具体的には、厚生労働省のデータ³³⁾に基づき、

同別添5「魚介類に含まれる水銀の調査結果（まとめ）」および別添6「我が国における魚介類の摂食量の分布について」にある魚種（「～類」という整理を含む）ごとの一日摂取量を掛け合わせることで、魚種ごとの一人当たりMMHg摂取量を計算した。この結果、マグロ類について3.1 µg/d（ツナ缶を合わせると3.3）となった。この量は、日本人の総水銀摂取量を約8 µg/dとすればその4割程度を占め、主要な曝露源と考えられた。米国でも同様にマグロ類の寄与が大きい状況が報告されている⁷⁶⁾。さらに、マグロ類のうち、メバチ（*Thunnus obesus*）は日本における主要漁獲および消費対象魚種であること、サブテーマ2、3それぞれにおける分析対象予定魚種の一であることから、メバチを生物移行動力学モデルの記述対象とした。

移行動力学モデルの立式としては、魚体を一画分とし、濃度変化を一次速度論で記述するマスバランスモデル式を採用することとした^{77, 78)}。マグロ類におけるMMHg濃度を検討する際に、後述するように捕食－被食関係に伴う濃度上昇（生物増幅）が重要となる。この際、個体全身が摂食されると考えれば、魚体を一画分とする単純化には妥当性がある。また、経路（海水、餌）の寄与の推定もあわせて行うことができる。さらに、魚体の生理学的モデルと結合することにより、魚種やサイズによる特性をある程度反映させることが可能である。また、全球多媒体モデルにおける生物移行モデルは、TMFを用いた経験式によっているところ、異なる手法である移行動力学モデルにより、妥当性の検証に資することができる。またサブテーマ3で実施する飼育実験の結果について、この移行動力学式で解析し、結果を照合することも可能である。

a 魚体および消化管内での無機二価水銀からMMHgの生成について

魚体内での無機Hg^{II}からのMMHg生成に関する知見は、現在でも限られている⁷³⁾が、これらの知見は、魚体内（および消化管内）でのMMHg生成は無視できる水準であることを示唆している。

まず、限られた曝露（投与）実験の結果はいずれも、魚体内あるいは消化管内でのMMHg生成速度は、魚体内のMMHg濃度を考える際には無視できる程度であることを示している。ニジマスにおいて、鰓あるいは消化管経由でHgCl₂を投与し、肝臓、腎臓、消化管、筋肉中のMMHg濃度を計測した実験で、28–94日の投与で、対照に比してMMHg濃度は上昇しなかった。したがって、魚体中in vivoでHgCl₂からMMHgが生成するという仮説は支持されなかった⁷⁹⁾。カワマス、飼育水に添加したHg(NO₃)₂によりHg^{II}に8週間曝露した実験では、筋肉、肝臓、鰓、消化管で、対照に比してMMHg濃度は上昇しなかった。すなわち、Hg^{II}からMMHgへのカワマスにおけるin vivo生成の証拠は得られなかった⁸⁰⁾。生体内におけるメチル化過程を、淡水生のティラピアを用いて、¹⁹⁸Hg^{II}およびMe²⁰⁰Hgへの一ヶ月の食餌曝露とそれに続く二ヶ月の浄化期間による実験で調べた研究では、in vivoでの正味のメチル化が観察され、摂取された¹⁹⁸Hg^{II}の0.67–1.60 %が、浄化期間の終わりにはMe¹⁹⁸Hgに変換された。しかし、その速度は遅く、魚体中においてMeHgの割合が高いことは、生体内生成ではなく、主としてMMHgの摂取によるものであることが示唆された⁷³⁾。また、淡水魚6種の消化管内容物が、in vitro実験で²⁰³Hg²⁺をCH₃²⁰³Hgに変換することを示した研究⁸¹⁾があるが、得られた変換速度は0.005–0.4%/d程度と小さく、通常は無視できる程度と考えられる。また、ラット（雄）の消化管内容物によるMMHg生成についても同様の結果が得られている⁸²⁾。なお、キハダマグロ肝臓における全ビタミンB12含量と水銀メチル化能とに高い相関を観察した報告がある⁸³⁾が、in vitro実験であること、相関のみの報告であること、その後の関連研究や続報が見当たらないことから、現時点では決定的な結果と判断できない。

以上の情報を踏まえ、より具体的に、マグロ等の外洋の魚食性魚類において試算を行った結果、(1)消化管経由、(2)鰓経由のいずれの取り込みにおいても、餌あるいは水中から魚体内に取り込まれるMMHgに対して、体内（消化管を含む）で無機水銀から生成するMMHgの割合は、十分に小さく無視して良い程度と考えられた[表(1)-4]。

表(1)-4 魚体内に取り込まれるMMHgに対して体内（消化管を含む）で Hg^{II} から生成するMMHg*の割合（x）の推定

取り込み経路	取込媒体中濃度の $\text{Hg}^{\text{II}}:\text{MeHg}$ 比	吸収効率の $\text{Hg}^{\text{II}}:\text{MeHg}$ 比	x
餌→消化管	~1:1 ^a	1:3 ^b	0.3%
海水→鰓	10:1 ^c	1:20 ^d	0.5%

*取込媒体中の濃度は大きく変動しないという仮定で、文献に基づく概略の濃度比および吸収効率の比の値を使用。生成速度については文献^{73, 81)}を踏まえて、 Hg^{II} の1%がMMHgに変換されるとして計算。 $x = (\text{取込媒体中濃度} : \text{Hg}^{\text{II}}/\text{MeHg}) \times (\text{吸収効率} : \text{Hg}^{\text{II}}/\text{MeHg}) \times 0.01$ 。

^a 餌生物中の総水銀に占めるMMHgの割合が数十%以上⁷⁴⁾

^b 消化管からの取り込み効率が Hg^{II} よりもMMHgの方が数倍以上高い^{84, 85)}

^c 外洋における海水中的MMHg比率が10%–20%程度⁸⁶⁾

^d 鰓からの取り込み効率が Hg^{II} よりもMMHgの方が相当に高い（たとえば>20倍⁸⁵⁾）

2) 海洋生物へのMMHgの生物移行動力学モデルの構築

まず、対象魚種（メバチ）の生理学的エネルギー収支モデルを検討した。稚魚期からの平均的な摂餌、成長、代謝、排泄の収支の時系列を文献に基づきモデル化した。生理学的エネルギー収支モデルにより予測された鰓での換水速度と摂餌速度に基づき、マスバランス動力学モデルにおいてMMHgの魚体内へのMMHgの取り込みを推定した。浄化速度定数は文献の推定式を採用した。いずれも、魚体の大きさ（体重）および体温を変数としている。魚体の大きさは、平均的な成長曲線によった。食性は、いくつかの海域からの報告を踏まえた上で、太平洋中央部でのデータに基づいて解析を行った。その他、消化管吸収効率、呼吸器官吸収効率等のパラメーターは文献による他魚種の知見をもとに設定した。次に生理学的モデルと結合したマスバランス一次動力学モデルとして以下のように立式した。基本式は生理学的エネルギー収支を表す式(1)-16³⁰⁾およびMMHgのマスバランスを表す式(1)-17^{2, 72, 77)}であり、他の式はこれら基本式のパラメーターを計算するためのものである。式中の変数および定数の説明およびその値を表(1)-5に示した。ここで、a, b, c, k, t_0 は各式での定数、fは単位換算のための係数である。以上の検討の際、必要に応じて、キハダ等の近縁魚種の情報またさらに他魚種の値や魚類についての一般的な値により補った。なお、体重については計算の便宜上、一部区間で平滑化を行った。

環境条件としての水温を踏まえた体温については次の通り検討した。対象魚種は、昼間に、水深数百メートルあるいはそれ以深への特徴的な潜水行動を繰り返し行う場合があることが知られている^{87, 88)}。潜水先の水温は10℃を下回る場合もある。また、報告されている生息水温は、手法に

より幅がある⁸⁹⁾。本研究では、主として魚体に取り付けたセンサーによる計測研究を踏まえ、またマグロ類の生理における大きな特徴である内温性（endothermy）⁹⁰⁾を考慮し、平均的な温度として22.5℃を設定してモデル解析を行った。

水中のMMHg濃度は、文献⁹¹⁾およびサブテーマ3での測定結果に基づき5 pg/Lと設定した。餌中濃度は代表的な生物分類（科あるいはそれ以上）の実測文献値^{2, 32)}に基づき、食性⁹²⁾を考慮した重み付け平均として与えた。この際、総水銀濃度の80%がMMHgであると仮定した。食物網の構造の情報は、動力学モデルにおいて、摂餌による取り込みを記述する際に用い、当該魚種の食性に相当する。ここではメバチの胃内容物を調べた既往研究に基づいた。メバチは、おもに魚類、甲殻類、イカ類などを食べており、餌に対する特別な選択性は無く、生息域および魚体の大きさで、胃内容物として出現する餌生物が異なる⁹³⁾。西部太平洋赤道海域ではイカ類、魚類が出現率が高かった⁹⁴⁾。他の海域、たとえば中部太平洋域でも、魚類およびイカ類を含む軟体類が主要餌生物であった⁹²⁾。溶存酸素濃度は、海域の平均的な数値や対象魚種の忌避水準⁸⁹⁾を考慮して5 mg-O₂/Lと設定した。

$$I = G + M + E \quad (1)-16$$

$$\frac{dB_b}{dt} = V\alpha_r C_w + I\bar{\alpha}_g \bar{C}_f - k_{md} B_b \quad (1)-17$$

$$L = L_\infty (1 - \exp[-k_L (f_1 [t - t_{0L}])]) \quad (1)-18$$

$$W'_g = a_{wg} (L)^{b_{wg}} \quad (1)-19$$

$$W = (W'_g + a_w) \div b_w \quad (1)-20$$

$$G = G_s + G_r \quad (1)-21$$

$$G_s = f_2 \frac{dW}{dt} \quad (1)-22$$

$$p_m = (1 - (1 - m_{pm}) \exp[-\eta_{pm} (x - x_{*pm})])^{\frac{1}{1 - m_{pm}}} \quad (1)-23$$

$$G_r = f_2 W p_m p_r \quad (1)-24$$

$$M = M_{SMR} + M_{AMR} \quad (1)-25$$

$$M_{SMR} = f_3 a_{SMR} W^{b_{SMR}} \exp(c_{SMR} T) \quad (1)-26$$

$$A_r = a_{Ar} L^{b_{Ar}}$$

$$(\quad \quad \quad 1 \quad \quad \quad) \quad \quad \quad - \quad \quad \quad 2 \quad \quad \quad 7$$

$$V_s = a_{Vs} (b_{Vs} \times 1000 \times W / A_r)^{0.5} \quad (1)-28$$

$$M_{AMR} = a_{AMR} V_s^{b_{AMR}} L^{c_{AMR}} \quad (1)-29$$

$$E = (1 - \alpha) I \quad (1)-30$$

$$V = M / DO \quad (1)-31$$

$$\bar{C}_f = \sum_i (p_i C_{fi}) \quad (1)-32$$

$$k_{md} = k_{mds} + k_{mdr} \quad (1)-33$$

$$k_{mds} = a_{kmds} (1000 \times W)^{b_{kmds}} \exp(c_{kmds} T) \quad (1)-34$$

$$k_{\text{mdr}} = p_m p_r r_{\text{g/m}}$$

(1)-35

表(1)-5 水銀の生物移行動力学モデルのパラメーター

記号	説明	区分 ^a	単位	値	式	出典
I	摂餌速度	v	J/d		(1)-16	
G	成長速度	v	J/d		(1)-16	
M	代謝速度	v	J/d		(1)-16	
E	排泄速度	v	J/d		(1)-16	
B _b	魚体中MMHg量	v	ng		(1)-17	
V	換水速度	v	L/d		(1)-17	
α _r	呼吸器官における MMHgの吸収効率	c	—	0.088	(1)-17	77, 95)
C _w	水中MMHg濃度	c	ng/L		(1)-17	
C̄ _f	餌中MMHg濃度の重み 付け平均値	c	ng/g-wet		(1)-17	
α _g	消化器官における MMHgの吸収効率	c	—	0.80	(1)-17	77)
k _{md}	包括浄化速度定数	v	1/d		(1)-17	
L	体長（尾叉長）	v	cm		(1)-18	
L _∞		c	cm	207.4	(1)-18	96)
k _L		c	—	-0.23	(1)-18	96)
t	年齢（日単位）	v	d		(1)-18	
t _{0L}		c	d	-157	(1)-18	96)
W' _g	鰓腹抜き個体質量	v	kg		(1)-19	
a _{wg}		c	—	1.073×10 ⁻⁵	(1)-19	96)
b _{wg}		c	—	3.0881	(1)-19	96)
W	個体生体質量	v	kg		(1)-20	
a _w		c	—	2.255	(1)-20	96)
b _w		c	—	0.9206	(1)-20	96)
G _s	体細胞成長速度	v	J/d		(1)-21	
G _r	生殖腺成長速度	v	J/d		(1)-21	
p _m	成熟個体割合	v	—		(1)-23	2)
m _{pm}		c	—	3.37	(1)-23	2)
η _{pm}		c	—	0.168	(1)-23	2)
x* _{pm}	成熟体長	c	cm	138.2	(1)-23	2)
p _r	生殖腺成長の体重に対 する割合	c	—	0.004	(1)-24	2)
M _{SMR}	標準代謝速度	v	J/d		(1)-25	
M _{AMR}	活動代謝速度	v	J/d		(1)-25	
T	体温	c	deg C	22.5	(1)-26	本文参照
a _{SMR}		c	—	890	(1)-26	97)再解析
b _{SMR}		c	—	0.65	(1)-26	97)再解析

記号	説明	区分 ^a	単位	値	式	出典
C_{SMR}		c	—	0.079	(1)-26	⁹⁷⁾ 再解析
A_r	胸鰭の面積	v	cm ²		(1)-27	
a_{Ar}		c	—	0.0609	(1)-27	⁹⁸⁾
b_{Ar}		c	—	1.87	(1)-27	⁹⁸⁾
V_s	遊泳速度	v	cm ²		(1)-27	
a_{Vs}		c	—	1.3	(1)-28	⁹⁹⁾
b_{Vs}		c	—	0.053	(1)-28	⁹⁸⁾
a_{AMR}		c	—	13.7	(1)-29	¹⁰⁰⁾
b_{AMR}		c	—	1.64	(1)-29	¹⁰⁰⁾
c_{AMR}		c	—	-0.43	(1)-29	¹⁰⁰⁾
α	食物同化効率	c	—	0.7	(1)-30	¹⁰¹⁾
DO	溶存酸素濃度	c	mg-O ₂ /L	5.0	(1)-31	本文参照
p_i		c	—		(1)-32	⁹²⁾
C_{fi}		c	—		(1)-32	2)
k_{md}	浄化速度定数	v	1/d		(1)-34	¹⁰²⁾
a_{kmd}		c	—	0.0029	(1)-34	¹⁰²⁾
b_{kmd}		c	—	-0.20	(1)-34	¹⁰²⁾
c_{kmd}		c	—	0.066	(1)-34	¹⁰²⁾
p_r	MMHg濃度の生殖腺中 と筋肉中の比	c	—	0.3	(1)-35	2)
f_1	(単位換算)	c	y/d	1/365	(1)-18	
f_2	(単位換算)	c	J/kg-wet-fish	5.85	(1)-22, (1)-24	^{29, 30)}
f_3	(単位換算)	c	J/mg-O ₂	13.6	(1)-26	³⁰⁾

^a v:変数。c:定数。

3) マグロにおけるMMHgの生物蓄積と生物増幅係数

生理学的エネルギー収支を図(1)-9に示した。摂餌速度は、体重あたりで、初期は5%程度、 $t > 3$ 年では2%程度と推定された[図(1)-9(a)]。マグロの摂餌速度は、特に成魚についての情報は少ないが、2~7%程度と推定されている¹⁰⁰⁾。また、生理学的エネルギー収支は、概略として代謝が40%、成長（生殖腺を含む）が25%、排泄が35%（設定値）と推定され[図(1)-9(b)]、マグロについての既往研究^{100, 103)}や魚類についての一般的な知見³⁰⁾と矛盾しない推定結果が得られた。

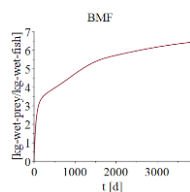
MMHgの動力学について、魚体中のMMHg量は時間とともに漸増した。取り込み経路は大部分(>99%)が食餌で、海水中のMMHgの鰓からの取り込みによる寄与は小さかった。餌経路からの取り込みが大部分を占めることは、淡水魚種における既往研究^{104, 105)}と同様であった。魚体中濃度ならびにBMFは100日程度まで急激に増加し、その後は漸増した[図(1)-10]。5年時点の生物増幅係数は5.6であった。マグロにおけるBMF実測値の文献は見当たらなかった。フィールドでは餌中の平均濃度の把握が、実験室では（特に成魚での）飼育実験の実行が難しいことがその理由として考えられる。

(a)

(b)



図(1)-9 生理学的エネルギー収支の予測結果。(a) 魚体の生理学的エネルギーに対する相対値。(b) 摂餌速度に対する比率。

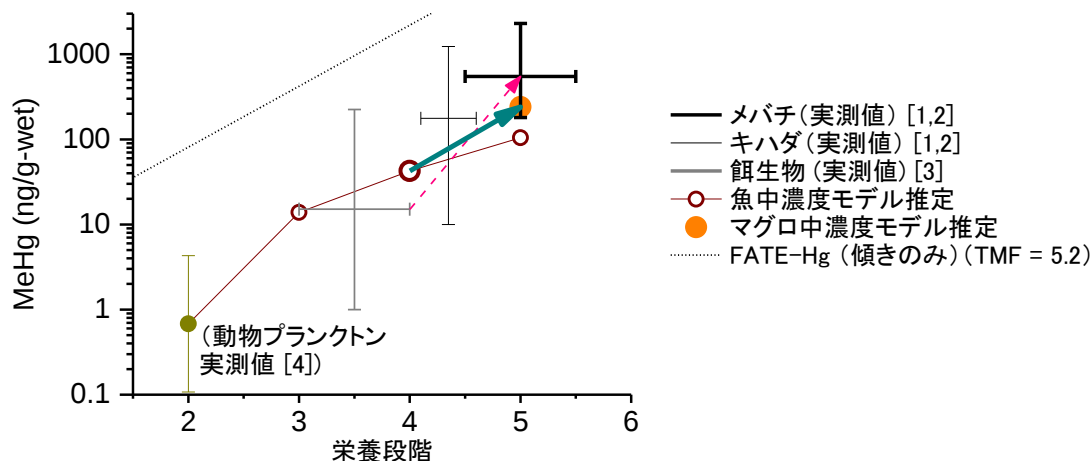


図(1)-10 メバチにおける生物増幅係数（BMF）の予測結果

4) 遠洋海域における実測値との比較ならびにFATE-Hgにおける生物中濃度予測モデルの妥当性の検証

遠洋海域における水生生物中のMMHg濃度と栄養段階との関係を図(1)-11に示した。低次魚類等生物移行動力学モデルで予測されるBMFは栄養段階3で20、栄養段階4で3.1、栄養段階5で2.5であった（いずれも湿質量ベース）。餌生物中濃度とメバチ中濃度のモデル推定値は文献濃度範囲と合う予測結果となったが、メバチ中予測濃度は実測範囲の下限近くであった。なお、メバチ中の実測値の平均値³⁴⁾の餌生物中の実測値^{2, 32)}に対する比は、35を超える値となっている。ここで比較している実測値は同一海域、同一時期のものでは無いため、これら要因の影響に留意する必要があるが、この濃度比は、本研究での生物移行動力学モデルで予測されるBMFを大きく上回っており、この原因については今後の検討課題と考えられる。ここでの検討の際、魚体中全身濃度と筋肉中濃度との比はサブテーマ3での結果を踏まえて、簡略化を主眼に1:1として取り扱った。マグロに至る食物連鎖においてこれら生物移行動力学モデルによるBMFの範囲は2.5－20、幾何平均値は

5.4であった。TMFは食物網におけるBMFの平均的な値と考えられ、モデルやパラメーターの誤差を考慮すればFATE-Hgで採用されているTMFの値（5.2）はこれと近い値と考えられる。従って、異なった手法によるモデル化の結果から一定の妥当性を有することを確認できた。



図(1)-11 遠洋海域における海洋生物中のMMHg濃度の実測値とモデル予測値の比較。引用文献 [1] 厚生労働省 (2005)³³⁾、[2] Hinke *et al.* (2004)³⁴⁾、[3] Ferriss and Essington (2014)²⁾、[4] Gosnell and Mason (2015)³¹⁾。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

全球スケールでの水銀の大気－海洋間の移動、大気および海洋、特に海洋での形態変化、生物ポンプによる輸送などの諸過程を完全に統合し、それぞれの過程を統合した全球動態を再現できるモデルは、現時点では世界的にも本研究成果のみであり、科学的に意義の大きい成果となった。また、遠洋海域におけるメチル水銀の生物蓄積について、既往知見および実測によるデータの限られるところ、生理学的エネルギー収支モデルとメチル水銀のマスバランスモデルを結合した動力学モデルにより、多媒体モデルの生物中濃度予測モデルの妥当性の定量的な検討を可能とした。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究成果では、全球スケールにおいて、排出削減対策が、大気あるいは海洋のどのような経路をたどって、最終的に曝露媒体である遠洋海域の魚介類に到達するかを統合的に推定することが出来るモデルとその構築・検証を完成させた。現在、水銀に関する水俣条約暫定事務局を中心に、水銀の排出削減対策と、全球モニタリング計画の検討が進められているところであるが、本研究の成果により、例えば排出削減対策が、曝露媒体にどのような時間スケールで、またどの程度を応答するかを予測することが可能となると考えられ、条約に基づく排出対策の予測と曝露量

削減への程度に関する推定を与えることによって、環境政策に貢献できると考える。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 河合徹、櫻井健郎、鈴木規之：第24回環境化学討論会（2015）
「水銀の全球多媒体モデルの構築と地球規模の動態予測」
- 2) 櫻井健郎、河合徹、鈴木規之：第25回環境化学討論会（2016）
「水生生物へのメチル水銀蓄積経路の移行動力学モデルによる検討(1)」
- 3) 河合徹、櫻井健郎、鈴木規之：第25回環境化学討論会（2016）
「全球多媒体モデルを用いた水銀の海洋生物への移行予測」
- 4) 河合徹：第25回環境化学討論会自由集会（2016）
「水銀の地球規模動態モデルの開発～水銀に関する水俣条約の有効性評価に向けて～」
- 5) T. Kawai, T. Sakurai, N. Suzuki: 2nd International Forum on Sustainable in ASIA (2nd NIES International Forum), Bali, Indonesia, 2016.
“Development of a New Global Multimedia Model for Mercury”
- 6) 河合徹、櫻井健郎、鈴木規之：第32回環境研究所交流シンポジウム
「水銀に関する水俣条約の有効性評価に向けた全球多媒体モデルの構築」
- 7) 河合徹、櫻井健郎、鈴木規之：第26回環境化学討論会（2017）
「全球多媒体モデルを用いた水銀の発生源寄与率解析」（アブストラクト提出済）
- 8) T. Kawai, T. Sakurai, N. Suzuki: 13th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP2017), Rhode Island, USA, 2017.
“Assessing mercury biogeochemical cycles in the global ocean using a 3D dynamic multimedia model”
（アブストラクト受理済）

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 国立環境研究所公開シンポジウム（2015年6月19日、東京メルパルクホール、観客数約700人；2015年6月26日、大阪松下IMPホール、観客数約300人）にて成果紹介
- 2) 国立環境研究所夏の大公開（2015年7月18日、観客数約4400人）にて成果紹介
- 3) 第13回環境研究シンポジウム「2050年の地球と暮らしー環境技術と地球規模課題ー」（主催：環境研究機関連絡会、2015年11月10日、東京一橋講堂、観客数約300人）にて成果紹介
- 4) 国立環境研究所夏の大公開（2016年7月23日、観客数約5200人）にて成果紹介、体験企画「化学物質の動きを立体的に見てみよう（VRシステムを用いたシミュレーション結果の紹介）」実施

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Soerensen, A. L. *et al.*: An improved global model for air-sea exchange of mercury: High concentrations over the North Atlantic, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8574-8580 (2010).
- 2) Ferriss, B. E. and Essington, T. E.: Can fish consumption rate estimates be improved by linking bioenergetics and mercury mass balance models? Application to tunas, *Ecol. Model.*, 272, 232-241 (2014).
- 3) Kawai, T. *et al.*: A New Metric for Long-Range Transport Potential of Chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, 48(6), 3245-3252 (2014).
- 4) Handoh, I. C. and Kawai, T.: Modelling exposure of oceanic higher trophic-level consumers to polychlorinated biphenyls: Pollution 'hotspots' in relation to mass mortality events of marine mammals, *Mar. Pollut. Bull.*, 85(2), 824-830 (2014).
- 5) Li, Y. and Chang, J. S.: A mass-conservative, positive-definite, and efficient Eulerian advection scheme in spherical geometry and on a nonuniform grid system, *J. Appl. Meteorol.*, 35(10), 1897-1913 (1996).
- 6) Hong, S. Y. and Noh, Y.: A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment process, *Mon. Wea. Rev.*, 134(9), 2318-2341 (2006).
- 7) Large, W. G. *et al.*: Oceanic vertical mixing: A review and a model with nonlocal boundary layer parameterization, *Rev. Geophys.*, 32(4), 363-403 (1994).
- 8) Stramska, M.: Particulate organic carbon in the global ocean derived from SeaWiFS ocean color, *Deep-Sea Res.*, 56(9), 1459-1470 (2009).
- 9) Dunne, J. P. *et al.*: Empirical and mechanistic models for the particle export ratio, *Global Biogeochem.*

- Cy., 19, GB4024 (2005).
- 10) Lutz, M. *et al.*: Regional variability in the vertical flux of particulate organic carbon in the ocean interior, *Global Biogeochem. Cy.*, 16(3), 1037 (2002).
 - 11) Dunne, J. P. *et al.*: A synthesis of global particle export from the surface ocean and cycling through the ocean interior and on the seafloor, *Global Biogeochem. Cy.*, 21(4), GB4006 (2007).
 - 12) Jennings, S. *et al.*: Global scale predictions of community and ecosystem properties from simple ecological theory, *Proc. Roy. Soc. B*, 275, 1375-1383 (2008).
 - 13) Westberry, T. *et al.*: Carbon-based primary productivity modeling with vertically resolved photoacclimation, *Global Biogeochem. Cy.*, 22(2), GB2024 (2008).
 - 14) Savage, V. M. *et al.*: Effects of Body Size and Temperature on Population Growth, *Am. Nat.*, 163(3), 429-441 (2004).
 - 15) Seigneur, C. *et al.*: Atmospheric mercury chemistry: Sensitivity of global model simulations to chemical reactions, *J. Geophys. Res.*, 111, D22306 (2006).
 - 16) Shia, R. L.: Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes, *J. Geophys. Res.*, 104(D19), 23747-23760 (1999).
 - 17) Poissant, L. *et al.*: Mercury water-air exchange over the upper St. Lawrence river and lake Ontario, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3069-3078 (2000).
 - 18) Liss, P. S. and Merlivat, L.: Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis, in *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, edited by P. Buat-Menard, pp. 113-127, D. Reidel, Dordrecht, Netherlands (1986).
 - 19) Brutsaert, W.: Mean profiles and similarity in a stationary and horizontally-uniform ABL. In *Evaporation into the atmosphere: Theory, history, and applications (environmental fluid mechanics)*; Csanady, G. T., Davenport, A. J., Fischer, H. B., Hicks, B. B., Hilst G. R., Munn, R. E., Smith, J. D., Eds.; D. Reidel, Dordrecht: Boston, Lancaster, pp 57-112 (1982).
 - 20) Louis, J. F.: A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Bound.-Layer Meteorol.*, 17(2), 187-202 (1979).
 - 21) Giorgi, F.: A particle dry-deposition parameterization scheme for use in tracer transport models, *J. Geophys. Res.*, 91, 9794-9806 (1986).
 - 22) Whitby, K. T.: The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols, *Atmos. Environ.*, 12, 135-159 (1978).
 - 23) Sandu, A. and Sander R.: Technical note: Simulating chemical systems in Fortran90 and Matlab with the Kinetic PreProcessor KPP-2.1, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 187-195 (2006).
 - 24) van der Velden, S. *et al.*: Basal mercury concentrations and biomagnification rates in freshwater and marine food webs: Effects on Arctic charr (*Salvelinus alpinus*) from eastern Canada, *Sci. Tot. Environ.*, 444, 531-542 (2013).
 - 25) Irigoien, X. *et al.*: Global biodiversity patterns of marine phytoplankton and zooplankton, *Nature*, 429, 863-867 (2004).
 - 26) Miller, M. J.: A low trophic position of Japanese eel larvae indicates feeding on marine snow, *Biol. Lett.*, 9(1), 20120826 (2012).
 - 27) AMAP/UNEP, 2013. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Arctic

- Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
vi + 263 pp
- 28) Spivakovsky, C. M. *et al.*: Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 105(D7), 8931-8980 (2000).
 - 29) 小野征一郎: マグロの科学—その生産から消費まで—. 成山堂書店: 東京, 2004; p 337.
 - 30) Brett, J. R. and Groves, T. D. D.: Physiological energetics. In *Fish Physiology Volume VIII Bioenergetics and Growth*, Hoar, W. S.; Randall, D. J.; Brett, J. R., Eds. Academic Press: New York, 1979; pp 279–352.
 - 31) Gosnell, K. J. and Mason, R. P.: Mercury and methylmercury incidence and bioaccumulation in plankton from the central Pacific Ocean, *Mar. Chem.*, 177(5), 772-780 (2015).
 - 32) Choy, C. A. *et al.*: The influence of depth on mercury levels in pelagic fishes and their prey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 106, 13865–13869 (2009).
 - 33) 厚生労働省 妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項の見直しについて; 2005.
 - 34) Hinke, J. T. *et al.*: Visualizing the food-web effects of fishing for tunas in the Pacific Ocean, *Ecol. Soc.*, 9, (2004).
 - 35) Batrakova, N. *et al.*: Chemical and physical transformation of mercury in the ocean: a review, *Ocean Sci.*, 10, 1047-1063 (2015).
 - 36) Lehnher, I. *et al.*: Methylation of inorganic mercury in polar marine waters, *Nat. Geosci.*, 4, 298–302 (2011).
 - 37) Monperrus, M. *et al.*: Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea, *Mar. Chem.*, 107, 49–63 (2007).
 - 38) Sunderland, E. M. *et al.*: Response of a Macrotidal Estuary to Changes in Anthropogenic Mercury Loading between 1850 and 2000, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1698-1704 (2010).
 - 39) Mason, R. P. and Fitzgerald, W. F.: The distribution and cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 40, 1897–1924 (1993).
 - 40) Pickhardt, P. C. *et al.*: Algal bloom reduce the uptake of toxic methylmercury in freshwater food webs, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 99(7): 4419-4423 (2002).
 - 41) Hammerschmidt, C. R. and Bowman, K. L.: Vertical methylmercury distribution in the subtropical North Pacific Ocean, *Mar. Chem.*, 132-133, 77-82 (2012).
 - 42) Hammerschmidt, C. R. *et al.*: Methylmercury accumulation in plankton on the continental margin of the Northwest Atlantic Ocean, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 3671-3677 (2013).
 - 43) Lavoie, R. A. *et al.*: Biomagnification of mercury in aquatic food webs: A worldwide meta-analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 13385-13394 (2013).
 - 44) Kehrig, H. A. *et al.*: Mercury and selenium biomagnification in a Brazilian coastal food web using nitrogen stable isotope analysis: A case study in an area under the influence of the Paraíba do Sul River plume, *Mar. Pollut. Bull.*, 75, 283-290 (2013).
 - 45) Coelho, J. P. *et al.*: Mercury biomagnification in a contaminated estuary food web: Effects of age and trophic position using stable isotope analyses, *Mar. Pollut. Bull.*, 69, 110-115 (2013).
 - 46) Muto, E. Y. *et al.*: Biomagnification of mercury through the food web of the Santos continental shelf,

- subtropical Brazil, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 512, 55-69 (2014).
- 47) Clayden, M. G. *et al.*: Mercury bioaccumulation and biomagnification in a small Arctic polynya ecosystem, *Sci. Tot. Environ.*, 509-510, 206-215 (2015).
 - 48) McMeans, B. C. *et al.*: Impact of food web structure and feeding behavior on mercury exposure in Greenland Sharks (*Somniosus microcephalus*), *Sci. Tot. Environ.*, 509-510, 216-225 (2015).
 - 49) Sakata, M. *et al.*: Relationships between trace element concentrations and the stable nitrogen isotope ratio in biota from Suruga Bay, Japan, *J. Oceanogr.*, 71, 141-149 (2015).
 - 50) Campbell, L. M. *et al.*: Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay), *Sci. Tot. Environ.*, 351-352: 247-263 (2005).
 - 51) Andersson, M. E. *et al.*: Seasonal and daily variation of mercury evasion at coastal and off shore sites from the Mediterranean Sea, *Mar. Chem.*, 104, 214–226 (2007).
 - 52) Ci, Z. J. *et al.*: Distribution and air-sea exchange of mercury (Hg) in the Yellow Sea, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2881–2892 (2011).
 - 53) Cossa, D. *et al.*: The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 44(3–4), 721–740 (1997).
 - 54) Cossa, D. *et al.*: Total mercury in the water column near the shelf edge of the European continental margin, *Mar. Chem.*, 90, 21–29 (2004).
 - 55) Cossa, D. *et al.*: Mercury in the Southern Ocean, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 75(14), 4037-4052 (2011).
 - 56) Ferrara, R. *et al.*: Profiles of dissolved gaseous mercury concentration in Mediterranean Sea water, *Atmos. Environ.*, 37(S1), S82-S92 (2003).
 - 57) Fu, X. *et al.*: Mercury in the marine boundary layer and seawater of the South China Sea: Concentrations, sea/air flux, and implication for land outflow, *J. Geophys. Res.*, 115, D06303 (2010).
 - 58) Gårdfeldt, K. *et al.*: Evasion of mercury from coastal and open waters of the Atlantic Ocean and Mediterranean Sea, *Atmos. Environ.*, 37 (Supplement 1), S73–S84, 2003 (2003).
 - 59) Horvat, M. *et al.*: Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea, *Atmos. Environ.*, 37(S1), S93–S108 (2003).
 - 60) Kim, J. P. and Fitzgerald, W.F.: Sea-Air Partitioning of Mercury in the Equatorial Pacific Ocean, *Science*, 231, 1131-1133 (1986).
 - 61) Kotnik, J. *et al.*: Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean Sea, *Mar. Chem.*, 107, 13–30 (2007).
 - 62) Kuss, J. and Schneider, B.: Variability of the Gaseous Elemental Mercury Sea–Air Flux of the Baltic Sea, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 8018–8023 (2007).
 - 63) Kuss, J. *et al.*: Atlantic mercury emission determined from continuous analysis of the elemental mercury sea-air concentration difference within transects between 50°N and 50°S, *Global Biogeochem. Cy.*, 25, GB3021 (2011).
 - 64) Lamborg, C. H. *et al.*: Vertical distribution of mercury species at two sites in the Western Black Sea, *Mar. Chem.*, 111, 77–89 (2008).
 - 65) Laurier, F. J. G. *et al.*: Mercury distributions in the North Pacific Ocean: 20 years of observations,

- Mar. Chem.*, 90, 3–19 (2004).
- 66) Mason, R. P. *et al.*: Mercury in the North Atlantic, *Mar. Chem.*, 61, 37–53 (1998).
 - 67) Mason, R. P. and Sullivan, K. A.: The distribution and speciation of mercury in the south and equatorial Atlantic, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 46, 937–956 (1999).
 - 68) Mason, R. P. *et al.*: Mercury in the Atlantic Ocean: factors controlling air–sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters, *Deep-Sea Res. Pt II*, Top. Stud. Oceanogr., 48, 2829–2853 (2001).
 - 69) Soerensen, A. L. *et al.*: Drivers of Surface Ocean Mercury Concentrations and Air–Sea Exchange in the West Atlantic Ocean, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 7757–7765 (2013).
 - 70) Wängberg, I. *et al.*: Estimates of air–sea exchange of mercury in the Baltic Sea, *Atmos. Environ.*, 35, 5477–5484 (2001).
 - 71) World Health Organization: *Environmental Health Criteria 1 Mercury*. World Health Organization: Geneva, 1976.
 - 72) Trudel, M. and Rasmussen, J. B.: Predicting mercury concentration in fish using mass balance models, *Ecol. Appl.*, 11, 517–529 (2001).
 - 73) Wang, R. *et al.*: In vivo mercury methylation and demethylation in freshwater tilapia quantified by mercury stable isotopes, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 7949–7957 (2013).
 - 74) Morel, F. M. M. *et al.*: The chemical cycle and bioaccumulation of mercury, *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29, 543–566 (1998).
 - 75) Skyllberg, U.: Chemical Speciation of Mercury in Soil and Sediment. In *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*, Liu, G.; Cai, Y.; O'Driscoll, N., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, USA, 2012; pp 219–258.
 - 76) Sunderland, E. M.: Mercury exposure from domestic and imported estuarine and marine fish in the US seafood market, *Environ. Health Perspect.*, 115, 235–242 (2007).
 - 77) Norstrom, R. J. *et al.*: A bioenergetics-based model for pollutant accumulation by fish. Simulation of PCB and methylmercury residue levels in Ottawa River yellow perch (*Perca flavescens*), *J. Fish. Res. Board Can.*, 33, 248–267 (1976).
 - 78) Thomann, R. V. and Connolly, J. P.: Model of PCB in the Lake Michigan lake trout food chain, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 65–71 (1984).
 - 79) Pennacchioni, A. *et al.*: Inability of fish to methylate mercuric chloride in vivo, *J. Environ. Qual.*, 5, 451–454 (1976).
 - 80) Huckabee, J. W. *et al.*: Methylated mercury in brook trout (*Salvelinus fontinalis*): Absence of an in vivo methylating process, *Trans. Am. Fish. Soc.*, 107, 848–852 (1978).
 - 81) Rudd, J. W. *et al.*: Mercury methylation by fish intestinal contents, *Appl. Environ. Microbiol.*, 40, 777–782 (1980).
 - 82) Ludwicki, J.: In vitro methylation and demethylation of mercury compounds by the intestinal contents, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 44, 357–362 (1990).
 - 83) Pan-Hou, H. S. K. and Imura, N.: Relationship between the total vitamin B12 content and the mercury methylating activity in yellowfin tuna liver, *Eisei Kagaku*, 27, 184–186 (1981).

- 84) Mason, R. P. *et al.*: Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1835–1845 (1996).
- 85) Wang, W.-X. and Wong, R. S. K.: Bioaccumulation kinetics and exposure pathways of inorganic mercury and methylmercury in a marine fish, the sweetlips *Plectorhinchus gibbosus*, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 261, 257–268 (2003).
- 86) Sunderland, E. M. *et al.*: Mercury sources, distribution, and bioavailability in the North Pacific Ocean: Insights from data and models, *Global Biogeochem. Cycles*, 23, GB2010 (2009).
- 87) Holland, K. N. *et al.*: Horizontal and vertical movements of yellowfin and bigeye tuna associated with fish aggregating devices, *Fish. Bull.*, 88, 493–507 (1990).
- 88) Musyl, M. K. *et al.*: Vertical movements of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) associated with islands, buoys, and seamounts near the main Hawaiian Islands from archival tagging data, *Fish. Oceanogr.*, 12, 152–169 (2003).
- 89) Hampton, J. *et al.* *A summary of current information on the biology, fisheries and stock assessment of bigeye tuna (Thunnus obesus) in the Pacific Ocean, with recommendations for data requirements and future research*; Noumea, New Caledonia, 1998.
- 90) Graham, J. B. and Dickson, K. A.: Anatomical and physiological specializations for endothermy. In *Fish Physiol.*, Barbara, B.; Stevens, E., Eds. Academic Press: 2001; Vol. 19, pp 121–165.
- 91) Mason, R. P. *et al.*: Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications, *Environ. Res.*, 119, 101–117 (2012).
- 92) King, J. E. and Ikehara, I. I.: Comparative study of food of bigeye and yellowfin tuna in the central pacific, *Fish. Bull.*, 57, 61–85 (1956).
- 93) 藤田清: マグロの種類と生態. In マグロの科学—その生産から消費まで—, 小野征一郎, Ed. 成山堂書店: 東京, 2004; pp 1–55.
- 94) 渡辺久也: 西部太平洋赤道海域に於けるキハダとメバチの食餌組成の相異について, *南海区水産研究所報告*, 7, 72–81 (1958).
- 95) Boddington, M. J. *et al.*: A respirometer to measure the uptake efficiency of waterborne contaminants in fish, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 3, 383–393 (1979).
- 96) Zhu, G. *et al.*: Growth and mortality of bigeye tuna *Thunnus obesus* (Scombridae) in the eastern and central tropical Pacific Ocean, *Environ. Biol. Fishes*, 85, 127–137 (2009).
- 97) Brill, R. W.: On the standard metabolic rates of tropical tunas, including the effect of body size and acute temperature change, *Fish. Bull.*, 85, 25–35 (1987).
- 98) Magnuson, J. J.: Comparative study of adaptations for continuous swimming and hydrostatic equilibrium of scombroid and xiphoid fishes, *Fish. Bull.*, 71, 337–356 (1973).
- 99) Essington, T. E. *et al.*: Alternative fisheries and the predation rate of yellowfin tuna in the eastern Pacific Ocean, *Ecol. Appl.*, 12, 724–734 (2002).
- 100) Olson, R. J. and Boggs, C. H.: Apex predation by yellowfin tuna (*Thunnus albacares*): Independent estimates from gastric evacuation and stomach contents, bioenergetics, and cesium concentrations, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 43, 1760–1775 (1986).
- 101) Kitchell, J. F. *et al.*: Bioenergetic spectra of skipjack and yellowfin tunas (Chapter 6-III). In *The*

- Physiological Ecology of Tunas*, Academic Press: 1978; pp 357–368.
- 102) Trudel, M. and Rasmussen, J. B.: Modeling the elimination of mercury by fish, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1716–1722 (1997).
- 103) Korsmeyer, K. E. and Dewar, H.: Tuna metabolism and energetics. In *Fish Physiol.*, Barbara, B.; Stevens, E., Eds. Academic Press: 2001; Vol. 19, pp 35–78.
- 104) Harris, R. C. and Snodgrass, W. J.: Bioenergetic simulations of mercury uptake and retention in walleye (*Stizostedion vitreum*) and yellow perch (*Perca flavescens*), *Water Qual. Res. J. Can.*, 28, 217–236 (1993).
- 105) Rodgers, D. W.: You are what you eat and a little bit more: Bioenergetics-based models of methylmercury accumulation in fish revisited. In *Mercury Pollution: Integration and Synthesis*, Watras, C. J.; Huckabee, J. W., Eds. Lewis Publishers: Boca Raton, 1994; pp 427–439.

（２）水銀の安定同位体分析による媒体間動態の検討

国立研究開発法人国立環境研究所

環境計測研究センター

環境計測研究センター 基盤計測化学研究室

柴田 康行

武内 章記

平成26～28年度累計予算額：30,745千円（うち平成28年度：10,055千円）

予算額は、間接経費を含む。

〔要旨〕

水銀の多媒体モデルの構築と、海洋生物に蓄積していることが知られているメチル水銀の発生源を推定するためには、詳細な水銀の環境動態を把握する必要がある。特に、近年の分析技術の向上により、水銀の安定同位体比を高精度に計測することが可能となり、天然の追跡指標と反応機構解析指標として有用されている。そこで本研究では水銀の安定同位体分析技術の高度化から開始して、遠洋と沿岸魚類に蓄積している水銀、特にメチル水銀の発生源推定および反応機構の解析を行った。外洋の表層回遊魚の筋肉中の $\delta^{202}\text{Hg}$ は約0.2から1.3‰で、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ は約2.0から3.0‰であった。また外洋の中深層海水回遊魚の筋肉中の $\delta^{202}\text{Hg}$ は約-0.1から1.3‰で、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ は約1.7から2.1‰の範囲であった。 $\delta^{202}\text{Hg}$ 変動は微生物による脱メチル化反応と、紫外線や波長の短い可視光による脱メチル化反応の痕跡を示し、さらに無機水銀の起源の差を示した。得られた $\Delta^{199}\text{Hg}$ の変動幅は光による脱メチル化反応の影響を受けた水銀しか示さないために、光脱メチル化反応の痕跡を示した。遠洋域では、得られた水銀同位体比の鉛直構造から、中深海水層でのメチル水銀の生成を示す結果となった。その一方、沿岸域に生息する魚類の水銀同位体比は、水深30メートル以下の水俣湾で、 $\delta^{202}\text{Hg}$ が約-0.75から0.4‰、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ が約0.0から0.6‰、そして水深200メートル以下の玄界灘で、 $\delta^{202}\text{Hg}$ が約0.25から1.3‰、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ が約0.8から1.6‰であった。これらの地域では同魚種でも水銀同位体比が異なることから、それぞれの環境で蓄積している水銀の起源、または生物移行における反応機構が異なることを示唆している。最後に遠洋および沿岸域の底質中の水銀同位体比は、 $\delta^{202}\text{Hg}$ が約-0.4から-1.3‰、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ が約0から0.1‰であった。上記のことから、生物に蓄積している水銀は、生息環境毎に同位体比が異なり、沿岸と遠洋では水銀の起源が異なることに加えて、生物移行プロセスにおける反応機構が異なる事を示す。

〔キーワード〕

水銀同位体、分析技術、多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置、起源、反応機構解析

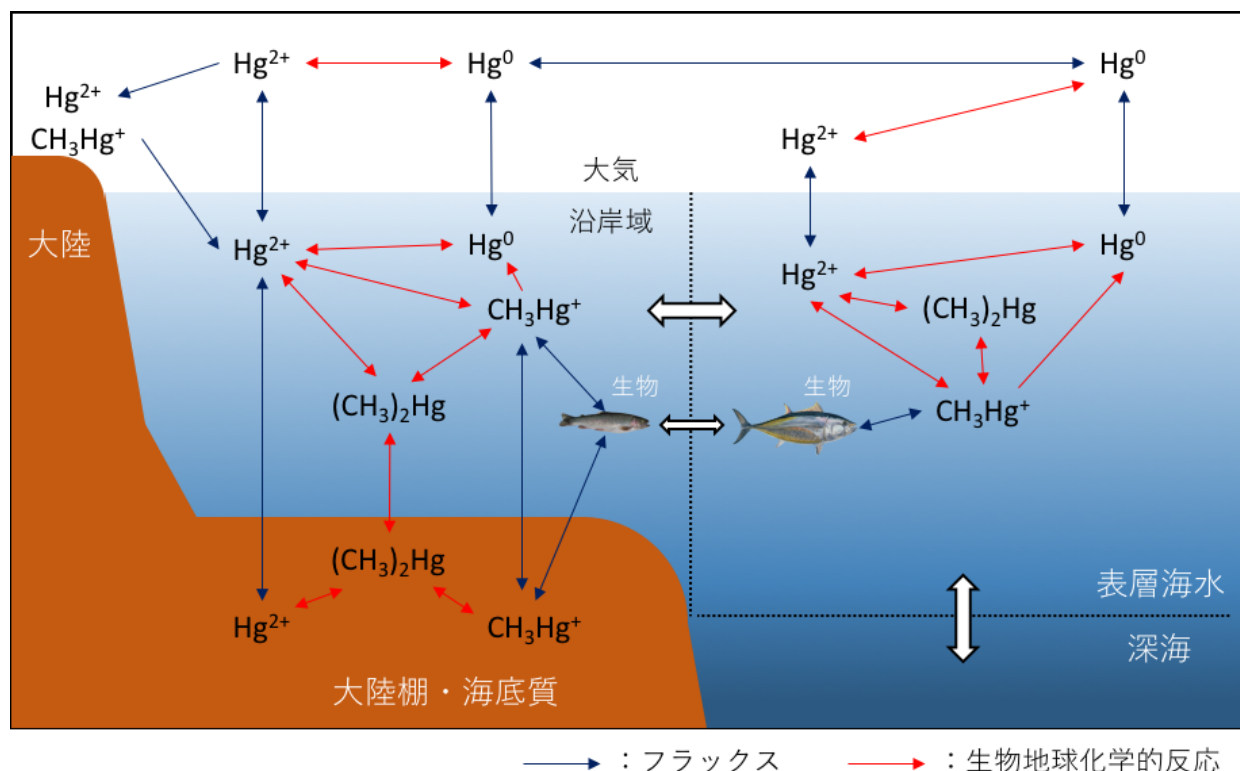
1. はじめに

近年、水銀は地球環境汚染物質として対策および研究が進められている¹⁾。水銀は環境中で複数の物理的な状態と化学形態で存在しており、自然界でおこる酸化還元反応によって循環している²⁾。水銀は一般的に有害金属として知られているが、特に有害なメチル水銀はその循環の過程で、微生物による生物地球化学的なプロセスの影響を受けて生成される²⁾。そのために水銀の全球多媒体モデルを構築するためには、自然界でおこる様々なプロセスを把握する必要がある。

水銀は7つの天然の安定同位体が存在する³⁾。質量数が196の同位体の存在比が0.15%、198が10.0%、199が16.9%、200が23.1%、201が13.2%、202が29.9%、そして204が6.9%で分布している。こうした水銀同位体の2つの比は、自然界で起こる水銀の状態変化や化学反応で反応物と生成物の間に反応速度論に基づいて質量差に依存した同位体分別(MDF)を起こすことが知られている⁴⁾。さらに、スピンが存在する奇数の水銀同位体には、光還元プロセス時に反応速度論に基づかない質量差に依存しない同位体分別(MIF)も起こることが知られている⁴⁾。

大気—海洋環境において、水銀は様々な状態変化および化学形態を変化する(図(2)-1)²⁾⁵⁾。大気環境ではガス状の金属水銀の他に、反応性の高い酸化態水銀が存在しており、表層環境へ沈着する主要な形態として知られている。海洋環境においては、沿岸域では大気からの沈着の他に、大陸からの供給も含まれる。その一方、遠洋域では、大気からの沈着が唯一の水銀の供給源として知られている²⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。そして水環境へ沈着した水銀は、そこに生息する嫌気性細菌によってメチル化される²⁾。こうして生成されたメチル水銀は高効率で生物へと移行していくわけだが、それと同時に、光化学反応や、微生物による生物地球化学反応によって脱メチル化プロセスも存在する²⁾⁵⁾。

このように海洋生物に蓄積している水銀は複雑なプロセスを介して蓄積していることが知られており、こうした違いを明らかにして、将来予測が可能なモデルを構築する必要がある。そこで本サブテーマでは、1) 生物および底質試料の高精度水銀同位体分析技術の確立し、2) 魚類種間の水銀同位体組成の相違を明らかにして、海洋の鉛直構造に起因する水銀動態と生物移行過程プロセスを顕示し、3) 沿岸域に生息する魚類の水銀同位体組成分析により、遠洋と沿岸域の水銀動態および生物移行過程の検証を目指す。そして4) 遠洋域と沿岸域の底質試料を採取して、それらの水銀同位体組成から底質から生物に蓄積している水銀寄与率の推定を試みた。さらに食生の相違による水銀同位体比変動も考慮して、生物移行に関連した水銀の全球多媒体モデル構築に資する情報提供を図った。



図(2)-1 大気—海洋環境における水銀フラックスと化学形態変化に関する概要図 (Lamborg et al., 2014を参考に編集⁵⁾)

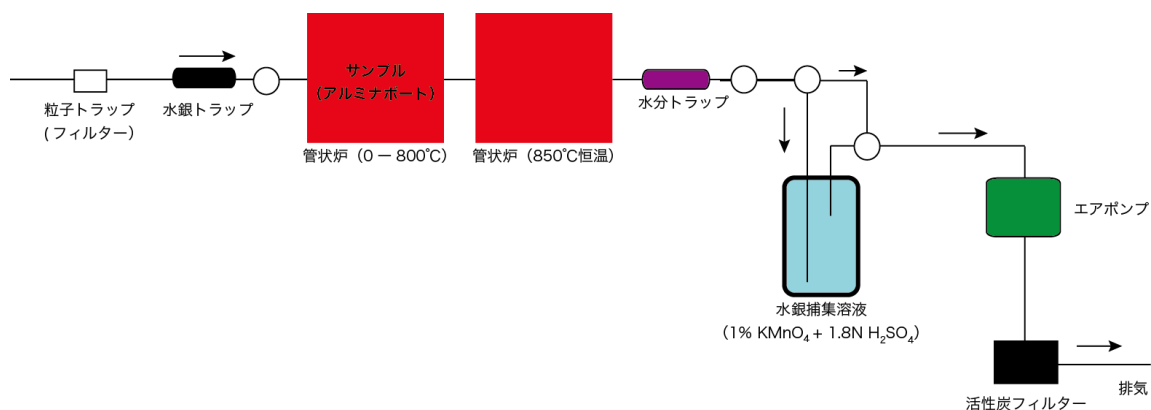
2. 研究開発目的

多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置 (MC-ICP/MS) を用いて、分析前処理方法も含めた高精度な水銀同位体分析技術を確立する。そして沿岸域と外洋域で、魚類と底質試料を採取し、それらの水銀同位体組成から、起源や反応機構プロセスを検討し、媒体間動態の解明を図る。

3. 研究開発方法

(1) 生物および底質試料の高精度水銀同位体分析技術の確立

比較的低水銀濃度の生物と底質試料の水銀同位体分析を実施するために、国際標準生物試料のERM CE464 (マグロ筋肉)、国際標準底質試料のERM CC580 (河口底質)、NIST SRM1944 (海底質)、そしてNRCC PACS-2 (海底質) を使用して、分析前処理方法の最適化を図った。国立環境研究所に整備されているMC-ICP/MSを用いて高精度な水銀同位体分析を実行するためには、最低10 ngの水銀を含有する10 mLの測定溶液を作成する必要がある。一般的に金属分析における前処理方法ではマイクロ波を用いた加熱酸分解があるが、揮発性があり、加熱によって乾固させることができない水銀では比較的水銀濃度が低い試料では、分析に必要最低量の確保が困難となる。そこで固形試料から水銀を抽出し、濃縮させることができるとされると報告されているシステムを参考に⁸⁾、独自に試料燃焼・水銀濃縮システムを開発し、最適化を図った (図(2)-2)。水銀捕集液は水銀濃度が極めて低い、過マンガン酸カリウムから調整した溶液と高純度硫酸、そして捕集後に水銀除去プロセスを施した塩酸ヒドロキシルアミン溶液を添加した。



図(2)-2 開発した試料燃焼・水銀濃縮システムの概要

水銀同位体分析は国立環境研究所に整備されている多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置 (MC-ICP/MS) を用いた実施した (図(2)-3)。水銀同位体分析を実施する時は、還元気化試料導入装置と脱溶媒試料導入装置をイオン源に接続し、分析溶液を連続フローで塩化スズと化学反応させて、スズの還元作用によって原子状の水銀を生成し、そのままイオン源に導入した。使用した試薬はすべて高純度試薬であることと同時に、試薬中にも微量の水銀が含まれているためにその水銀を除去してやることで測定確度を向上させた。国立環境研究所のMC-ICP/MSは15個の検出器が搭載されているので、7個の水銀同位体を同時に計測することが可能である。また分析装置による質量差別効果の補正のために、タリウム金属の国際標準物質 (NIST SRM 997) の同位対比を同時に計測して補正を行った。



図(2)-3 水銀同位体分析に使用した多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置

計測は積分時間を10秒に設定し、50回計測をすることによって各サンプルの水銀同位体比を計測した。その同位体比は、タリウム金属（NIST 997）の同位体比から算出した質量差別補正係数を用いて補正を行い、国際的な表記方法に従い、図(2)-4の数式を用いて水銀デルタ（ δ ）値を算出し、さらに大文字デルタ（ Δ ）値を算出した⁹⁾。0以外の Δ 値が水銀のMIFを示す。SRM 3133は水銀同位体比の認証値が設定されているスタンダード溶液であり、分析装置のドリフト補正のために試料の前後に同じ条件で測定した。

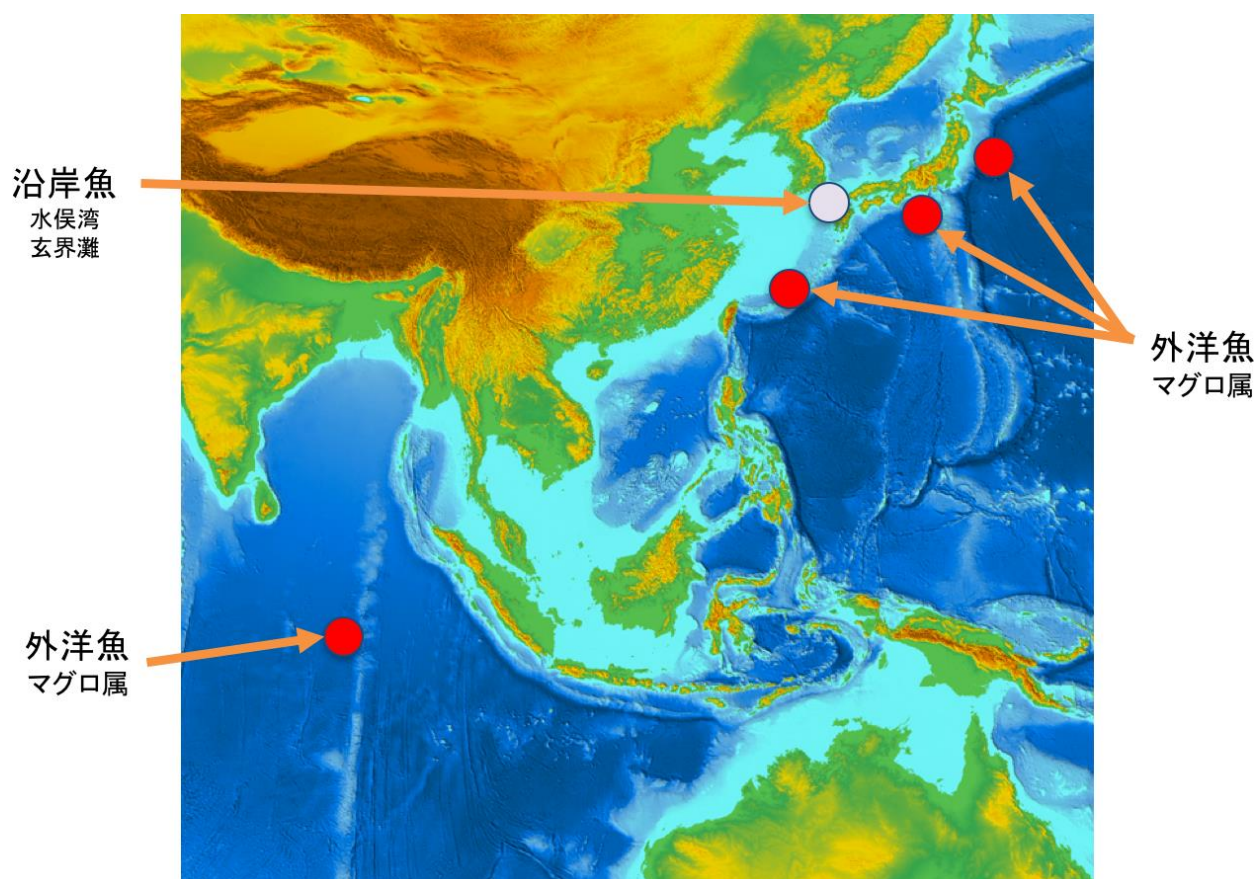
$$\delta^{XXX}\text{Hg} (\text{‰}) = \left[\frac{\left(\frac{^{XXX}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{Sample}}}{\left(\frac{^{XXX}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{NIST 3133}}} - 1 \right] \times 1000 \quad XXX\text{Hg} = 199, 200, 201, 202, 204$$

$$\begin{aligned} \Delta^{199}\text{Hg} (\text{‰}) &\sim \delta^{199}\text{Hg} - (0.252 \times \delta^{202}\text{Hg}) & \Delta^{200}\text{Hg} (\text{‰}) &\sim \delta^{200}\text{Hg} - (0.502 \times \delta^{202}\text{Hg}) \\ \Delta^{201}\text{Hg} (\text{‰}) &\sim \delta^{201}\text{Hg} - (0.752 \times \delta^{202}\text{Hg}) & \Delta^{204}\text{Hg} (\text{‰}) &\sim \delta^{204}\text{Hg} - (1.493 \times \delta^{202}\text{Hg}) \end{aligned}$$

図(2)-4 水銀同位体組成を示す δ 値と Δ 値の算出式

（２）海洋の鉛直構造に起因する水銀動態と生物移行過程プロセスの顕示

遠洋の大型魚類と哺乳類に湿潤重量ベースで0.5 ppmを越えるような比較的高濃度のメチル水銀を含有する生物が知られている。遠洋に存在するメチル水銀は、沿岸域や湖沼などの陸水環境に存在するメチル水銀の生成プロセスと発生源とは異なる現象が関与していると提唱されており、未解明な状態である。そこで、本サブテーマでは遠洋に生息する魚類の水銀同位体組成から、遠洋におけるメチル水銀の生成深度推定を図り、海洋の鉛直構造に起因する水銀動態と生物移行過程プロセスを顕示するために、メチル水銀を比較的高濃度とする遠洋の大型魚類の生物モニタリング手法を用いて水銀同位体比の鉛直分布を明らかにした。生態学的に表層を回遊することが知られているキハダマグロと、中深層に生息しているメバチマグロを分析対象試料として入手した。日本近海では、沖縄近海、紀伊半島沖、伊豆・小笠原海域、そして東北太平洋沖で採取された試料を分析した。また東京海洋大学練習船海鷹丸の協力で、インド洋で採集したキハダとメバチマグロも分析した（図(2)-5）。



図(2)-5 生物試料のサンプリング地点

採取した外洋魚の筋肉片は、生物試料の微量金属分析手法に従い、作業場や実験器具からの汚染の影響を軽減する調整を行った。まず採取した筋肉片は表面を削ぎ落とし、分取する際に影響を受けた可能性のある部位を除去した。そして金属製のホモジナイザーを用いて、均質化を行った。それから凍結乾燥を実施して、乳鉢と乳棒を用いて粉末化を実施した。上記の試料燃焼・水銀捕集システムで各サンプルの燃焼する必要な試料量を算出するために、原子吸光度計で各試料の総水銀濃度の半定量を実施した後、試料燃焼・水銀捕集システムを用いて、過マンガン酸カリウム・硫酸溶液に水銀を捕集し、塩酸ヒドロキシルアミンを添加して、濃度調整を行った測定液を分析した。

(3) 沿岸域の水銀動態および生物移行過程の検証

サブテーマ3の研究グループの協力を得て、沿岸環境に生息している魚類の水銀同位体比を明らかにするために水俣湾で採取された魚類と、玄界灘で採取された魚類を用いた(図(2)-5)。水俣湾からは生態学的に比較的肉食系のカサゴ、クロダイ、そしてキスの筋肉片を乾燥粉末化したサンプルを、そして玄界灘では比較的水銀濃度が高かったカサゴ、アカイサキ、フエフキダイ、そしてテンスの水銀同位体組成を分析した。いずれの試料も上記で開発した試料燃焼・水銀捕集システムを用いて、過マンガン酸カリウム・硫酸溶液に水銀を捕集し、塩酸ヒドロキシルアミン

を添加して、濃度調整を行った測定液を分析した。

(4) 海洋底質の水銀同位体組成

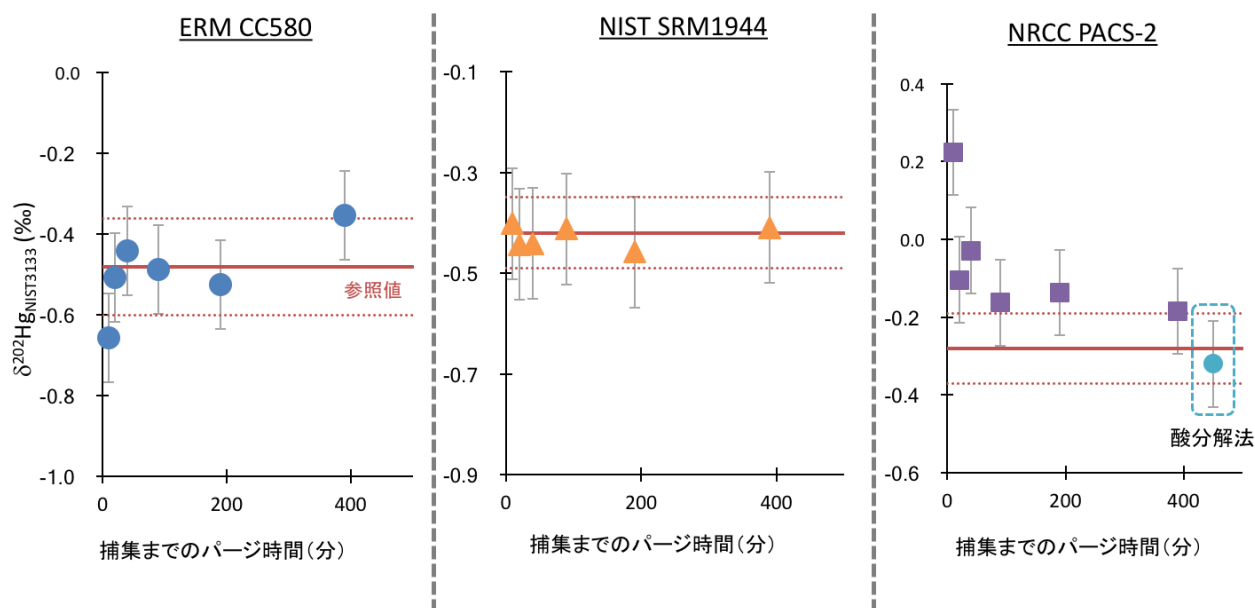
海洋底質は、国立研究開発法人海洋研究開発機構が沖縄トラフと伊豆・小笠原海域で採取し、保管してある底質コアの表層部分の一部と、水俣湾で採取した表層底質をサンプルとした。底質試料も凍結乾燥を実施して、乳鉢と乳棒を用いて粉末にした。水銀同位体分析の前処理に関しては、生物試料と同様に、上記の試料燃焼・水銀捕集システムで各サンプルの燃焼する必要な試料量を算出するために、原子吸光光度計で各試料の総水銀濃度の半定量を実施した後、試料燃焼・水銀捕集システムを用いて、過マンガン酸カリウム・硫酸溶液に水銀を捕集し、塩酸ヒドロキシルアミンを添加して、濃度調整を行った測定液を分析した。

4. 結果及び考察

(1) 生物および底質試料の高精度水銀同位体分析技術の確立

国際標準試料を用いた分析前処理方法の検討は概ね、参照値と同等の水銀同位体比を計測することができた(図(2)-6)。ERM CE464の水銀同位体比は、これまで報告されている参照値と同様の値を示した¹⁰⁾ ($\delta^{202}\text{Hg} = 0.70 \pm 0.07\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg} = 2.35 \pm 0.01\text{‰}$)。また得られたシグナル強度から算出した濃度回収率も約 $95 \pm 5\%$ であったことから、開発した試料燃焼・水銀濃縮システムで高精度な水銀同位体分析は可能である。

国際標準底質試料については、ERM CC580とNIST SRM1944の計測値は、加熱酸分解前処理方法も加熱気化・水銀濃縮システムを用いた前処理方法であっても同様であった。得られたERM CC580の $\delta^{202}\text{Hg}$ は $-0.50 \pm 0.10\text{‰}$ で、参照値の $\delta^{202}\text{Hg}$ (-0.46‰) とほぼ同等であった⁴⁾。また得られたNIST SRM1944の $\delta^{202}\text{Hg}$ も $-0.43 \pm 0.02\text{‰}$ で、参照値の $\delta^{202}\text{Hg}$ ($-0.42 \pm 0.07\text{‰}$) と同等であった。その一方、NRCC PACS-2を加熱酸分解前処理方法で測定液を作製した場合は、測定値と参照値は同等であったが、加熱気化・水銀濃縮システムを用いて前処理した測定液の $\delta^{202}\text{Hg}$ は、約 0.2‰ 高く算出された。僅かながら高く計測された $\delta^{202}\text{Hg}$ の原因を調べるために、それぞれの分析前処理方法で調整した測定液の水銀濃度を定量した。測定液に含有する水銀の回収率は、認証値の水銀濃度と比較して約 $95 \pm 5\%$ であったために、水銀はほぼ完全に捕集されていることが判明した。その一方、低い確度での計測値になる要因として、連続フローで還元反応をさせている塩化スズ溶液との間に干渉が起きていると考えられる。これまでに塩化スズ溶液と水銀溶液の還元反応間で、含有するその他の微量金属濃度が比較的高い場合や、ハロゲン元素が比較的多く含まれている場合は、還元反応が干渉される事が知られている。加熱気化・水銀濃縮システムでの前処理では、水銀を含む気体になる元素だけを捕集していることから、微量金属ではなく、NRCC PACS-2には比較的高いハロゲン元素が含まれており、その影響で計測確度が低下していると考えられる。

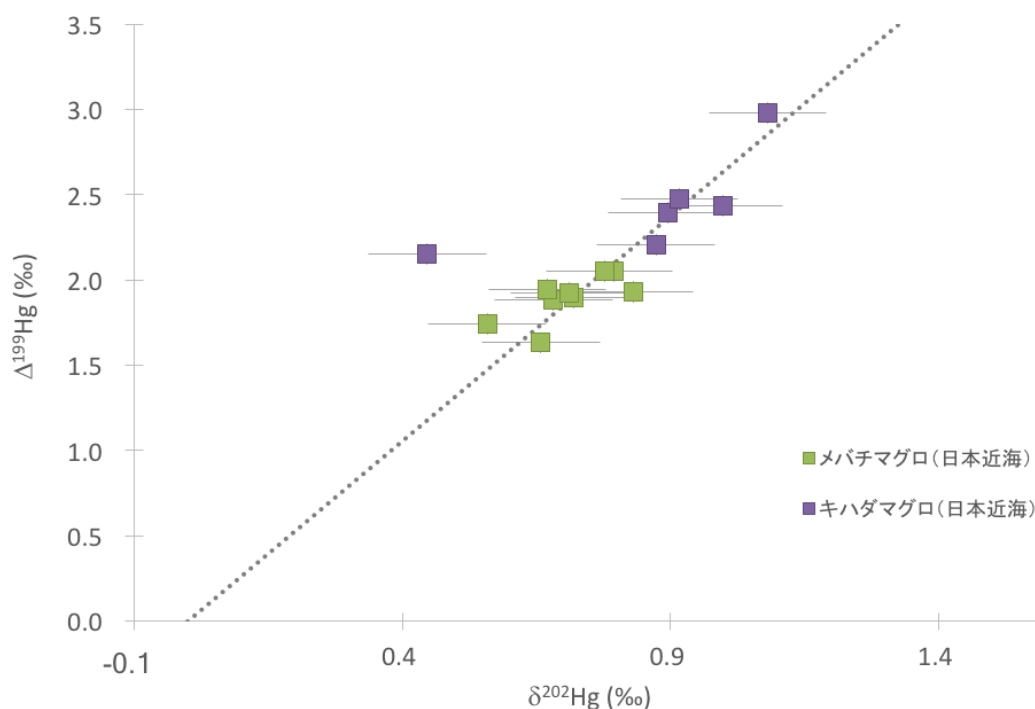


図(2)-6 国際標準底質試料の測定結果と参照値との比較

(2) 海洋の鉛直構造に起因する水銀動態と生物移行過程プロセスの顕示

水銀同位体組成を分析した日本近海とインド洋で採取されたメバチマグロとキハダマグロは、いずれの海域においても、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ は同種であれば近似した値を示した(図(2)-7) (図(2)-8)。日本近海のキハダマグロの $\Delta^{199}\text{Hg}$ はおよそ2.2‰から3.0‰であり、インド洋のキハダマグロの $\Delta^{199}\text{Hg}$ も約2.1‰から2.8‰であった。同様にメバチマグロの $\Delta^{199}\text{Hg}$ も、日本近海が1.6から2.1‰で、インド洋が1.6から2.0‰と類似していた。 $\Delta^{199}\text{Hg}$ が0以外の数値になる場合は、光還元反応の影響を受けた水銀を示唆しており、いずれの海域においても、光還元反応の痕跡を残した水銀がマグロの筋肉に蓄積していることを意味する。また大型魚類の筋肉中の水銀は主にメチル水銀であることが知られている¹⁾。さらに、食物連鎖の過程で栄養段階を介する水銀同位体分別は知られていないことから¹¹⁾、食物網に入る前に光脱メチル化反応の影響を受けた水銀が蓄積していることを示唆する。

その一方、 $\delta^{202}\text{Hg}$ の変動幅は海域によって異なった(図(2)-7) (図(2)-8)。日本近海で採取されたキハダマグロの $\delta^{202}\text{Hg}$ は、およそ0.5‰から1.1‰の範囲であったのに対して、インド洋で採取されたキハダマグロの $\delta^{202}\text{Hg}$ は、約0.2‰から1.3‰で変動した。またメバチマグロに関しても、日本近海では0.6‰から0.8‰で変動していたのに対して、約0‰から1.2‰で変動した。これは上記の光脱メチル化反応以外のプロセスが関わっていることを示唆する。例えば、上記の光脱メチル化反応においては、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ の同位体比変動に加えて、 $\delta^{202}\text{Hg}$ も同位体比変動することが知られている¹²⁾。その相関関係が(図(2)-7)と(図(2)-8)の破線となる。つまり、遠洋の大型魚類の筋肉中の $\delta^{202}\text{Hg}$ と $\Delta^{199}\text{Hg}$ の相関関係がその破線上に重なると、蓄積しているメチル水銀は主に光脱メチル化反応の影響を受けたメチル水銀であることを示す。そうすると、日本近海で採取されたいずれのマグロの水銀同位体比も概ね破線上に重なることから、光脱メチル化反応が海洋生物に移行する前に起きていたことを示す(図(2)-7)。

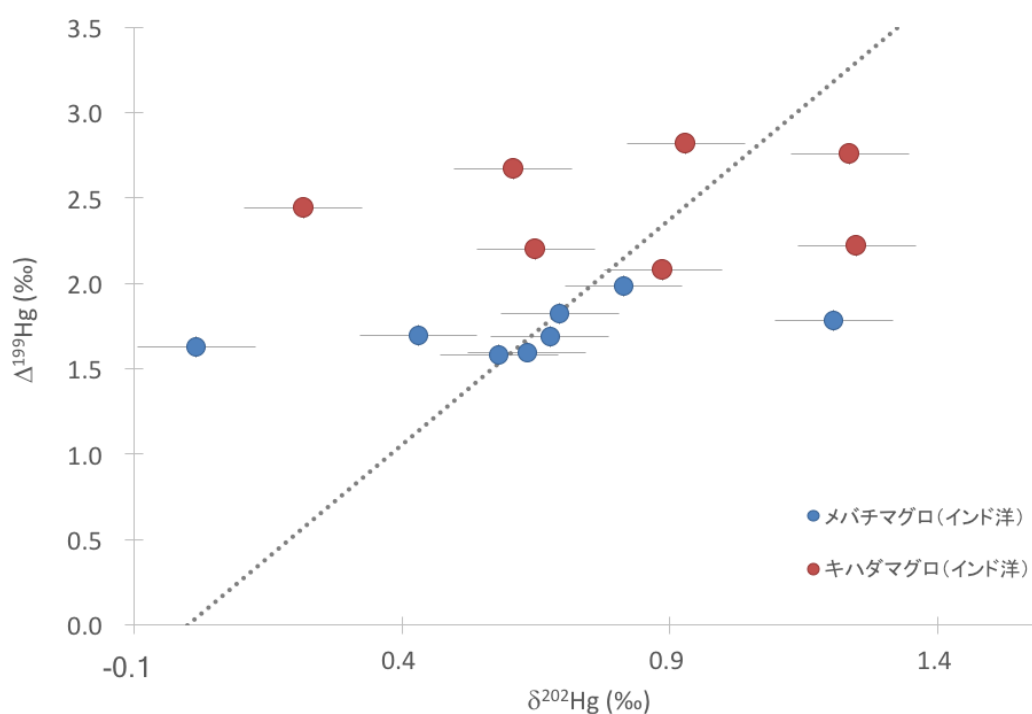


図(2)-7 日本近海で採取されたメバチマグロとキハダマグロの水銀同位体組成

反対に、インド洋で採取されたキハダマグロとメバチマグロの水銀同位体比変動は、破線に重なる関係を維持している計測値もあるが、 $\delta^{202}\text{Hg}$ の変動が大きく、概ね水平方向に増減している（図(2)-8）。破線から $\delta^{202}\text{Hg}$ が増加するサンプルについては、光脱メチル化反応を受けたメチル水銀が、その後生物へ移行する前に海洋環境に生息する細菌によって同位体分別されたことで説明ができる。メチル水銀を分解する能力が備わった細菌は、二価の酸化態水銀もしくは0価の金属状水銀を生成することで知られている²⁾。その化学反応では、メチル水銀が反応物となり、酸化態水銀、もしくは金属状水銀は生成物となる。つまり微生物による脱メチル化反応が起きると反応物であるメチル水銀の $\delta^{202}\text{Hg}$ は増加することが知られている¹³⁾。こうした微生物による脱メチル化反応は光脱メチル化反応と異なり、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ は変化しないことで知られている¹³⁾¹⁴⁾。そのために破線から $\delta^{202}\text{Hg}$ だけが增加していることを示すマグロには、光脱メチル化反応の影響を受けた後に、さらに微生物によって脱メチル化反応をしたメチル水銀が蓄積していることを示す。

インド洋で採取されたキハダマグロとメバチマグロの水銀同位体比は、光脱メチル化反応を示す破線の関係線から $\delta^{202}\text{Hg}$ だけ減少しているサンプルも存在する。上記の微生物による脱メチル化反応と異なり、メチル水銀の $\delta^{202}\text{Hg}$ だけを減少させる明確なプロセスは発見されていない。しかしながら、これまでも海洋生物中の $\delta^{202}\text{Hg}$ が比較的減少していることを示唆する報告が幾つか存在する¹⁰⁾¹⁵⁾。こうした結果では概ね無機水銀の起源が異なり、その水銀同位体比が異なっていると考えられることから、蓄積しているメチル水銀の起源が異なっていると考えられてい

る。しかしながら、本研究で計測された $\delta^{202}\text{Hg}$ だけ低くなるサンプルについては、外洋環境は一般的に大気由来の水銀だけが起源となっているために、起源の相違という解釈では説明できない。一方、近年大型魚類の代謝の過程で、体内の $\delta^{202}\text{Hg}$ が減少することを示唆する結果が示されている¹⁶⁾。人間も含めて体内ではメチル水銀の低毒化プロセスが働くことが知られているが、大型魚類においてもメチル水銀の比較的高い同位体が優先的に反応するプロセスがあることが示唆されている。その1つとして、水銀はチオール基を結合すると、結合していない反応物の水銀の $\delta^{202}\text{Hg}$ と比較して、 $\delta^{202}\text{Hg}$ が低くなることが知られている¹⁷⁾。一般的に筋肉にはチオール基が多く存在しており、ほとんどのメチル水銀はチオール基と結合していることから¹⁸⁾¹⁹⁾、体内における代謝の過程で、 $\delta^{202}\text{Hg}$ が減少する可能性がある。そのために、本研究で計測された $\delta^{202}\text{Hg}$ だけ低くなるインド洋で採取された大型魚類のサンプルについては、こうした代謝プロセスによって同位体比が変動したと考えられる。そのため、日本近海に生息しているマグロに蓄積しているメチル水銀に比べて、インド洋に生息しているマグロの水銀同位体比は複数のプロセスによって影響を受けているために変動している。

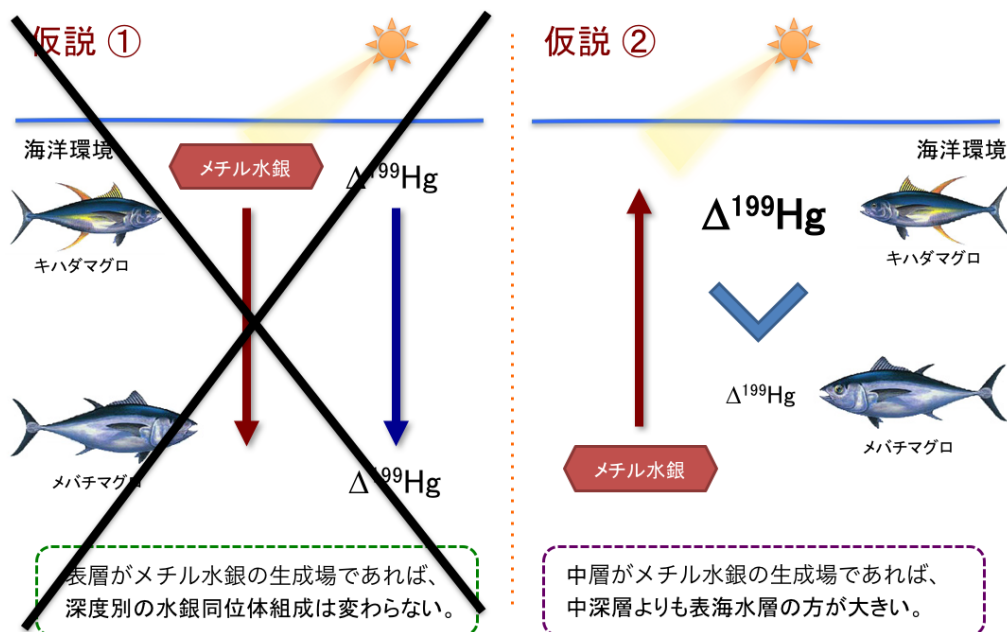


図(2)-8 インド洋で採取されたメバチマグロとキハダマグロの水銀同位体組成

最後に日本近海とインド洋、いずれもキハダマグロの $\Delta^{199}\text{Hg}$ がメバチマグロの $\Delta^{199}\text{Hg}$ より高かった点について考察する。比較的大きな $\Delta^{199}\text{Hg}$ 変動 ($>0.5\text{‰}$) は光脱メチル化反応の影響を受けた時にだけ記録されることから、2種類のマグロの生態と関係があると考えられる。キハダマグロは一般的に水深50mよりも浅い水塊に生息するマグロに対して、メバチマグロは100から300mの中深層海水に生息し、餌を捕獲するときだけ表層に移動することが知られている²⁰⁾。そのために表層

回遊魚のキハダマグロに、より光脱メチル化反応を示す高い $\Delta^{199}\text{Hg}$ が蓄積しており、反対に中深層回遊魚で、メチル水銀が光脱メチル化しにくい環境に生息するメバチマグロに比較的小さい $\Delta^{199}\text{Hg}$ が示されていると考えられる。一般的に海水中のメチル水銀は比較的深海の貧酸素水塊に多く存在していることが知られている²⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。太平洋は海水中のメチル水銀濃度を広く調べられており、概ね水深600から1000メートルにメチル水銀濃度の極大が検出されている。反対にインド洋の観測データは存在しないが、貧酸素水塊が類似深度に存在していることから、同様の結果になっていると思われる。こうした海水中のメチル水銀濃度の鉛直濃度分布と、キハダマグロとメバチマグロの生態学的な違いが、得られた表層回遊魚の $\Delta^{199}\text{Hg}$ が中深層回遊魚の $\Delta^{199}\text{Hg}$ より高い鉛直分布を反映していると考えられる。

また得られた $\Delta^{199}\text{Hg}$ の鉛直分布は、マグロに蓄積しているメチル水銀の起源とも関係があると考えられる。海洋環境におけるメチル水銀の鉛直分布から、その多くのメチル水銀は中深海水層で生成され则认为られている²⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。しかし、海洋表層においてもメチル水銀の生成は確認されており²¹⁾²²⁾、メチル水銀の生成場が特定されていない。そこで、本研究で計測した2種類のマグロ類の水銀同位体比を用いて、外洋環境におけるメチル水銀の生成場を検証した。キハダマグロに蓄積している比較的高い $\Delta^{199}\text{Hg}$ は、より多く光還元反応の影響を受けたことを示し、表層に存在しているからこそ発生した同位体分別の結果だと考えられる。つまり、もし海洋表層がメチル水銀の生成場だとしたら、このように比較的高い $\Delta^{199}\text{Hg}$ が表層から中深海水層まで持続していると考えられる。その一方、もし中深海水層でメチル水銀が生成していれば、表層から沈降してきた比較的高い $\Delta^{199}\text{Hg}$ が高いメチル水銀に覆いかぶさるように、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ が低いメチル水銀が混ざり、全体に $\Delta^{199}\text{Hg}$ の値が低くなる。こうした仮説を検討すると、海洋の鉛直分布に起因するメチル水銀の同位体比に差が生まれ、中深海水層に生息する生物に蓄積されるメチル水銀の $\Delta^{199}\text{Hg}$ は比較的低く、表層回遊魚に蓄積されている $\Delta^{199}\text{Hg}$ は比較的高くなると予測される。つまり本研究結果ではキハダマグロとメバチマグロの $\Delta^{199}\text{Hg}$ の差から、中深海水層がメチル水銀の主要な生成場であると考えられる(図(2)-9)。この結果は、これまでの先行研究と類似の結果となっている²³⁾。

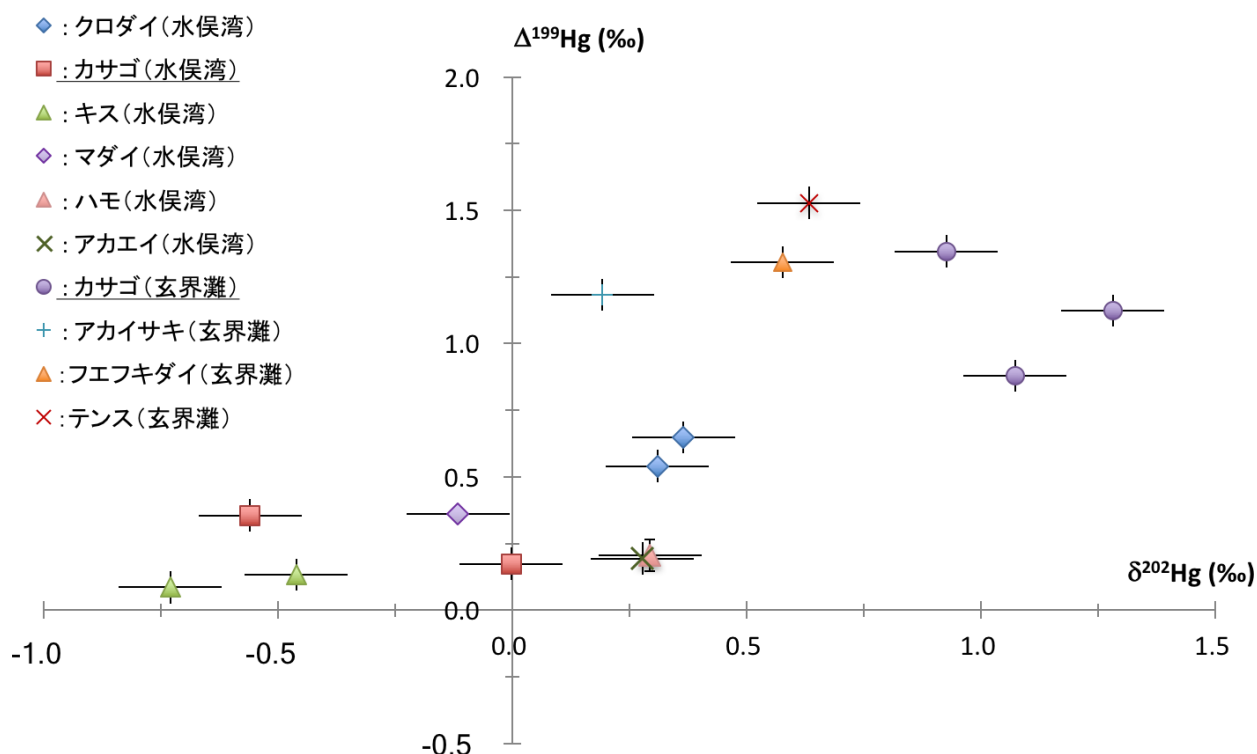


図(2)-9 水銀同位体比変動から予測される遠洋域の鉛直構造に起因する水銀動態モデル

(3) 沿岸域の水銀動態および生物移行過程の検証

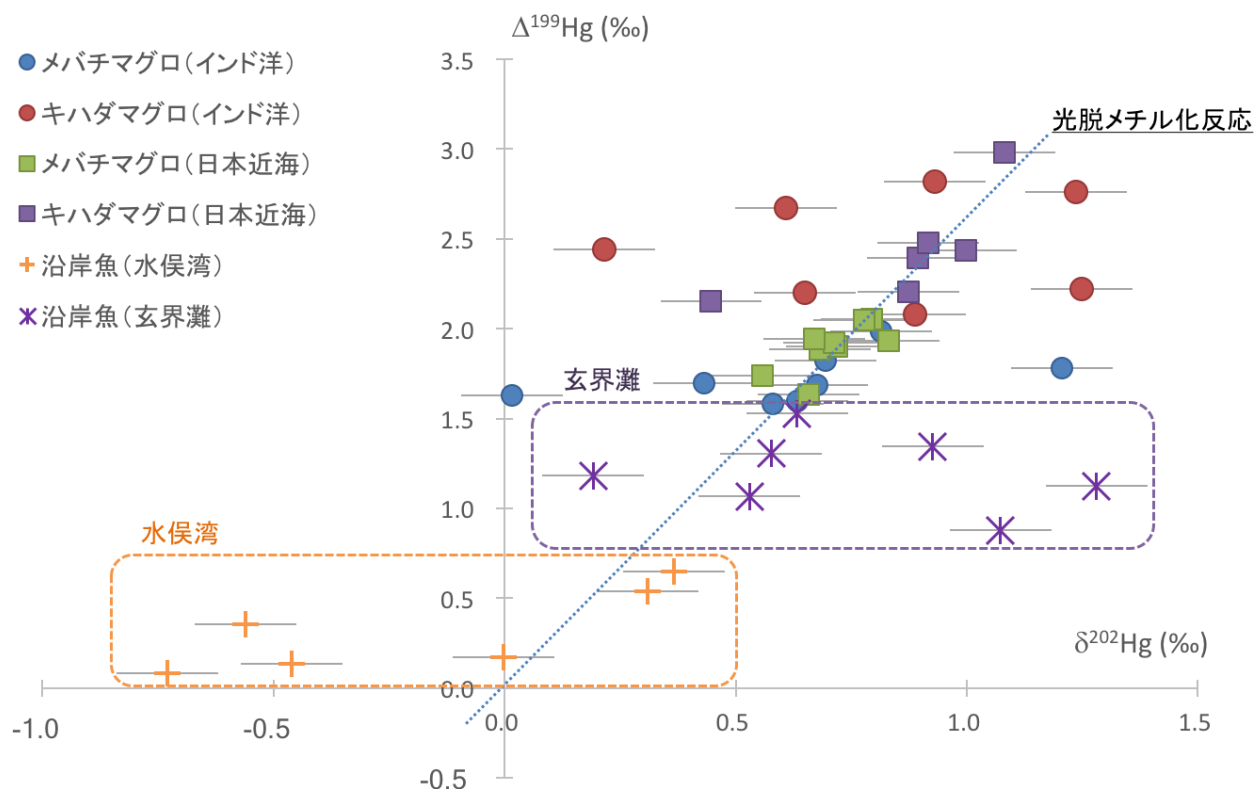
水俣湾と玄界灘で採取された海洋生物の筋肉中のメチル水銀の水銀同位体は、外洋の大型魚類の水銀同位体比よりも大きく変動した(図(2)-10、図(2)-11)。水俣湾の魚類の $\delta^{202}\text{Hg}$ は約-0.75‰から0.4‰の範囲で、玄界灘の魚類の $\delta^{202}\text{Hg}$ は0.2から1.3‰であった(図(2)-10)。玄界灘の魚類はすべて正值となり、インド洋で採取されたキハダマグロとメバチマグロの水銀同位体比と同様であった。また光脱メチル化反応を示す $\Delta^{199}\text{Hg}$ は外洋の魚類中の $\Delta^{199}\text{Hg}$ よりは値が小さかったが、 >0 であった。水俣湾の魚類中の $\Delta^{199}\text{Hg}$ は0.1‰から0.7‰で、玄界灘の魚類中の $\Delta^{199}\text{Hg}$ はおよそ0.8‰から1.5‰であった(図(2)-10)。

魚種別に比較してみると、水俣湾のキスの $\delta^{202}\text{Hg}$ と $\Delta^{199}\text{Hg}$ が一番低く、一部のカサゴ、アカエイ、ハモと $\Delta^{199}\text{Hg}$ は殆ど変化しないが、 $\delta^{202}\text{Hg}$ だけ0.3‰に増加した。このカサゴとキスの水銀同位体比の結果は、先行研究で報告されている $\delta^{202}\text{Hg}$ と $\Delta^{199}\text{Hg}$ と類似していた²⁴⁾。またキス、一部のカサゴ、アカエイ、そしてハモの水銀同位体比の傾向とは異なり、一部のカサゴ、マダイ、そしてクロダイの $\delta^{202}\text{Hg}$ と $\Delta^{199}\text{Hg}$ はいずれも0.4‰と0.7‰に増加した。玄界灘に関してはアカイサキ、フエフキダイ、テンス、そしてカサゴと $\Delta^{199}\text{Hg}$ はほぼ一定、もしくは不規則に増減するのに対して、 $\delta^{202}\text{Hg}$ は0.2‰から1.3‰まで増加した。本研究で分析したサンプルの中では、両地域でカサゴの水銀同位体比を比較することが可能であり、玄界灘に生息するカサゴの $\delta^{202}\text{Hg}$ と $\Delta^{199}\text{Hg}$ の方が、水俣湾に生息するカサゴの水銀同位体比よりも高かった。



図(2)-10 沿岸域（水俣湾&玄界灘）に生息する海洋魚の水銀同位体組成

沿岸域では、その環境に生息している魚類中に蓄積しているメチル水銀の起源は底質であると知られている²⁾。水俣湾においても生息している魚類に蓄積しているメチル水銀の起源は底質中に生息する嫌気性細菌によって生成されたメチル水銀であると知られている²⁵⁾²⁶⁾。そのために外洋環境に生息する魚類と水銀同位体比に差異があったと考えられる（図(2)-11）。しかしながら、水俣湾も玄界灘も蓄積しているメチル水銀が光脱メチル化反応の影響を受けたことを示す。また外洋のキハダマグロとメバチマグロの水銀同位体比の結果と考察で示した光脱メチル化反応による水銀の同位体分別効果を考慮した破線の関係と比較すると、いくつかの玄界灘のサンプルには、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ は一定だが、 $\delta^{202}\text{Hg}$ だけが增加するメチル水銀が蓄積しているサンプルがあった（図(2)-11）。これは、外洋の水銀動態でも説明したが、光脱メチル化反応の他に微生物による脱メチル化反応の影響を受けたためだと考えられる。その一方、水俣湾の魚類中の水銀同位体比は、その破線の関係からはすべて低い $\delta^{202}\text{Hg}$ をもった生物が存在していた（図(2)-11）。そのために0より低い $\delta^{202}\text{Hg}$ で、破線よりも左側の領域にプロットされたサンプルについては、蓄積している水銀の起源が異なる、つまり底質からの影響を受けると、海洋生物中の $\delta^{202}\text{Hg}$ と $\Delta^{199}\text{Hg}$ が低くなることを示唆する。



図(2)-11 遠洋域と沿岸域の海洋生物の水銀同位体組成比較

玄界灘と水俣湾という異なる海域による水銀同位体比の違いは、それぞれの海域での水銀の挙動および起源の違いを示していると考えられる。水深が比較的的低く、30m以下の水俣湾では底質でおこる水銀の生物地球化学的な影響を受けた水銀が生物に移行しているのに対して、陸棚域に属して、水深が200m以下の玄界灘については、底質で起こる水銀の生物地球化学的なプロセスとは別に、外洋環境で起こるような水柱での水銀の生物地球化学的反応の影響を受けており、こうした異なる環境、特に底質までの距離によってそこに生息している生物の水銀同位体比が異なることが考えられる。例えば、カサゴは水俣湾でも、玄界灘でも採取されたが、水俣湾のカサゴの方が玄界灘で採取されたカサゴよりも $\delta^{202}\text{Hg}$ と $\Delta^{199}\text{Hg}$ が低かった。この結果から、生物中の水銀濃度を予測するためには、その生物が生息している海域の地理的な情報が必要であることを示唆している。

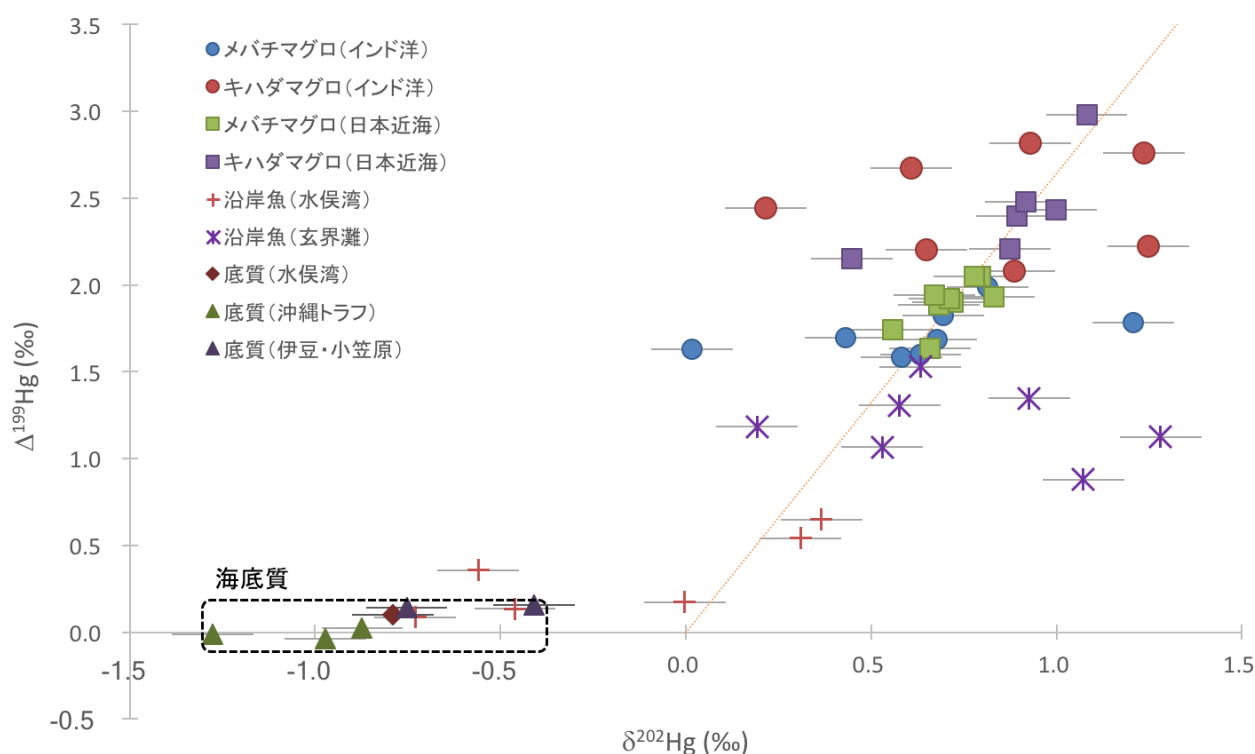
最後に、水俣湾では底質中の水銀がメチル化されて生物に蓄積すると考えられているが、水俣湾に生息する魚類についても種類によって異なる水銀同位体比を示す。例えば、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ で識別すると、キス、カサゴの一部、アカエイ、ハモは $\Delta^{199}\text{Hg}$ がおよそ0.1‰と一定であるのに対して、カサゴの一部、マダイ、クロダイは $\Delta^{199}\text{Hg}$ がおよそ0.3‰から0.7‰と増加傾向にあった。これは水銀の起源は同じであるが、生物に移行するまでの反応機構の相違を示しており、魚類の餌の選好性によって異なる水銀同位体比を持っている。本研究で分析したいずれの水俣湾の水生生物は比較的捕食性が強く、稚魚や甲殻類等を捕食する肉食系の水生生物であった。またキス、アカエイ、ハモは比較的砂泥に生息し、砂泥中に生息するゴカイや甲殻類を捕食することが知られているのに

対して²⁷⁾、マダイやクロダイは岩場に生息する貝類や甲殻類を捕食することが知られている。そのためにキスやアカエイ等が好んで捕食する環境と、マダイとクロダイが好んで捕食する環境は大きく異なる。底生生物を好んで捕食するキスやアカエイは、底質で生成後、比較的すぐに生物に移行したメチル水銀が蓄積した餌を好んで捕食している一方、マダイとクロダイは、底質で生成後、水塊で光脱メチル化反応の影響を受けて浮遊生物等に移行し、その後貝類や甲殻類に取り込まれたメチル水銀が蓄積していると考えられる。このように沿岸環境における水生生物中のメチル水銀濃度を予測するためには、生息環境だけではなく、その生態、特に餌選好性についても考慮する必要がある。

(4) 海洋底質の水銀同位体組成

底質はメチル水銀の生成場として知られており²⁾、本研究においても外洋底質と沿岸底質の水銀同位体組成を計測した。一般的に底質中は99%以上の無機水銀で構成されているが、主要なメチル水銀の生成場であり、数多くの先行研究の結果が報告されている²⁸⁾²⁹⁾。本研究で計測した海底底質の $\delta^{202}\text{Hg}$ は-0.4‰から-1.2‰の範囲で、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ は0‰から0.1‰であった。こうした結果は、これまで計測されてきた底質の水銀同位体比の範囲と類似していた³⁰⁾。底質中に存在する水銀は地質に由来する水銀から、生物、そして大気由来の水銀など、複数の起源からの集合体であることから、比較的 $\delta^{202}\text{Hg}$ は大きく変化し、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ はあまり変化しないと言われている³⁰⁾。

本研究で計測した生物中の水銀同位体比と比較すると、底質の水銀同位体比と類似していたのは水俣湾で生態学的にも生息環境的にも底質からの水銀が直接移行していることを示唆するキスだけであった。その他の生物に関しては底質中の水銀同位体比とは異なる $\delta^{202}\text{Hg}$ と $\Delta^{199}\text{Hg}$ を持っており、光脱メチル化反応や微生物による脱メチル化反応の影響を受けた水銀が蓄積している事を示唆する。またこれまでの先行研究と同様に、水銀同位体比からも外洋に存在するメチル水銀については、水柱での生成が有力であり、外洋と沿岸生態系ではメチル水銀の生成プロセスは異なることから、生物移行も含めた多媒体モデルの構築では、地理的環境も考慮する必要がある。



図(2)-12 遠洋域と沿岸域の底質中の水銀同位体組成と海洋生物の水銀同位体比との比較

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで困難であった比較的水銀濃度が低い環境試料の高精度な水銀同位体分析手法が確立された。また日本近海およびインド洋において、食品となる大型魚類の筋肉に蓄積している水銀の同位体組成と、沿岸域に生息する魚類に蓄積している水銀の同位体組成の相違と同位体比変動から、起源と蓄積する過程でのプロセスの相違を顕示した。また太平洋で採取された大型魚類の2つの水銀同位体比の関係は直線関係を示し、光脱メチル化プロセスの影響を受けたメチル水銀が蓄積していることを示唆する一方、インド洋で採取された魚類の筋肉中の水銀同位体比は、それらの $\delta^{202}\text{Hg}$ が大きく変動することから、メチル化される無機水銀の異なる起源を示した。さらに、海底質がメチル水銀の生成場として知られているが、生成されたメチル水銀は海洋生物に直接移行するのではなく、いくつかの脱メチル化プロセスの影響を受けて生物に移行していることを示した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

2017年度にも発効が予定されている水銀に関する水俣条約の第19条で、環境中の水銀循環における反応機構の解明および発生源の識別を可能にすることができる指標開発という部分に

において、本研究で開発した分析技術を活用することが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

Mercury isotope analysis as a new tool to support Minamata Convention on Mercury、Kim Min-seob, Choi Jong-woo, Choi Kyunghee, National Institute of Environmental Research（国立環境科学院、大韓民国）との間で、相互の研究設備における水銀同位体分析技術の高度化を図り、様々な国際標準環境試料の参照値の確定作業を実施している。これにより、今後水銀同位体分析を実施する研究機関の分析精度管理に貢献できると同時に、水銀に関する水俣条約に貢献できるツールとしての機能確立する。

7. 研究成果の発表状況

（1）誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない

（2）口頭発表（学会等）

- 1) 柴田康行、武内章記、山川茜：日本分析化学会第75回分析化学討論会（2015）「水銀同位体に認められる質量非依存性分別 MIF と環境動態研究への応用」
- 2) Akane Yamakawa, Yasuyuki Shibata, Akinori Takeuchi: 12th International Conference on Mercury as a Global Pollutant（2015）「Hg isotope determination for Human Hair, CRM No.13 at NIES」
- 3) 武内章記、山川茜、末木幸世、柴田康行、野田明：第24回環境化学討論会（2015）「日本近海とインド洋中深層におけるメチル水銀の生成」
- 4) 武内章記：2015年度日本地球化学会年会（2015）「海洋環境における水銀の形態変化と生物移行」
- 5) Akinori Takeuchi, Toru Kawai, Takeo Sakurai, Tatsuya Hattori, Noriyuki Suzuki: Regional Workshop of Monitoring of Mercury under the Minamata Convention（2017）Development of Global Multimedia Fate Model for Mercury & Other Related Hg Projects in Japan
- 6) 武内章記、森敬介：第64回日本生態学会大会（2017）水俣湾に生息する魚類の餌選好性による水銀同位体比変動

（3）知的財産権

特に記載すべき事項はない

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) United Nations Environmental Programs.: Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport, UNEP Chemical Branch, Geneva, Switzerland (2013).
- 2) Fitzgerald, P. and Lamborg, C.: Geochemistry of Mercury in the Environment, Treatise on Geochemistry, 1-47 (2007).
- 3) Laurretta D. S. et al.: Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 2807–2818 (2001).
- 4) Hintelmann, H.: Use of stable isotopes in mercury research. *Mercury in the Environment*, 55-71 (2012).
- 5) Lamborg, C, et al.:Mercury in the Anthropocene ocean. *Oceanography* 27 76-87 (2014).
- 6) Mason, R. P. & Fitzgerald, W. F.: Alkylmercury species in the equatorial Pacific. *Nature* 347, 457–459 (1990).
- 7) Sunderland, E. M., et al.: Mercury sources, distribution, and bioavailability in the North Pacific Ocean: insights from data and models. *Global Biogeochemical Cycles*, 23, GB2010 (2009).
- 8) Sun, R. et al.: A double-stage tube furnace Acid-trapping protocol for the pre-concentration of mercury from solid samples for isotopic analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 405, 6771–6781 (2013).
- 9) Blum, J.D. and Bergquist B.A.: Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury, *Anal. Bioanal. Chem.*, 388, 353-359 (2007).
- 10) Gehrke G.E. et al.: Mercury isotopes link mercury in San Francisco Bay forage fish to surface sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 1264–1270 (2011).
- 11) Kwon S.Y. et al.: Absence of fractionation of mercury isotopes during trophic transfer of methylmercury to freshwater fish in captivity. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7527–34 (2012).
- 12) Bergquist B.A., and Blum J.D.: Mass-dependent and mass-independent fractionation of Hg isotopes by photo-reduction in aquatic systems, *Science*, 318, 417–20 (2007).
- 13) Kritee K, et al.: Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1285–96, (2009).
- 14) Kritee K, et al.: Microbial stable isotope fractionation of mercury: a synthesis of present understanding and future directions. *Chem. Geol.* 336, 13–25 (2012).
- 15) Kwon S.Y. et al.: Mercury isotope study of sources and exposure pathways of methylmercury in

estuarine food webs in the Northeastern U.S. *Environ. Sci. Technol.* 48, 10089–10097 (2014).

16) Kwon S.Y. et al.: Quantifying mercury isotope dynamics in captive Pacific blue fin tuna (*Thunnus orientalis*). *ELEMENTA: Science of the Anthropocene*, 4, 1-15 (2016).

17) Wiederhold J.C. et al.: Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg(II) species and thiol-bound Hg. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4191–4197 (2012).

18) Olson K.R., et al.: Tissue uptake, subcellular distribution, and metabolism of $^{14}\text{CH}_3\text{HgCl}$ and $\text{CH}_3^{203}\text{HgCl}$ by rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *J. Fish Res. Board Can.* 35, 381–390 (1978).

19) Schultz I.R. and Newman M.C.: Methyl mercury toxicokinetics in channel cat fish (*Ictalurus punctatus*) and largemouth bass (*Micropterus salmoides*) after intravascular administration. *Environ. Toxicol. Chem.* 16 990–996 (1997).

20) Kitagawa T. et al.: Diving behavior of immature, feeding Pacific bluefin tuna (*Thunnus thynnus orientalis*) in relation to season and area: The East China Sea and the Kuroshio–Oyashio transition region. *Fish Oceanogr* 13, 161–180 (2004).

21) Monperrus, M. et al.: Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 107, 49–63 (2007).

22) Lehnher, I. St, et al.: Methylation of inorganic mercury in polar marine waters. *Nature Geosci.* 4, 298–302 (2011).

23) Blum, J.D. et al.: Methylmercury production below the mixed layer in the North Pacific Ocean. *Nature Geosci.* 6, 879-884 (2013).

24) Balogh, S.J. et al.: Tracking the Fate of Mercury in the Fish and Bottom Sediments of Minamata Bay, Japan, Using Stable Mercury Isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5399–5406 (2015).

25) Kindaichi, M, and Matsuyama, A. : Change of the total mercury concentration in fish of Minamata Bay over the past 26 years. *J. Jpn. Soc. Water Environ.* 28, 529–533 (In Japanese) (2005).

26) Matsuyama, A. et al.: Effect of seasonal variation in seawater dissolved mercury concentrations on mercury accumulation in the muscle of red sea bream (*Pagrus major*) held in Minamata Bay, Japan. *Environ. Monit. Assess.* 185, 7215–7224 (2013).

27) Takai, N. et al.: Carbon sources for demersal fish in the western Seto Inland Sea, Japan, examined by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analyses. *Limnol. Oceanogr.* 47, 730–741 (2002).

28) Das, R. et al.: Tracing mercury seawater vs. atmospheric inputs in a pristine SE USA salt marsh system: mercury isotope evidence. *Chem. Geol.*, 336, 50–61 (2012).

29) Gray J.E., et al.: Identification of contamination in a lake sediment core using Hg and Pb isotopic compositions, Lake Ballinger, Washington, USA. *Appl. Geochem.* 29:1–12 (2013).

30) Blum J.D. et al.: Mercury Isotopes in Earth and Environmental Sciences. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 249–69 (2014) .

（３）遠洋・沿岸海域での水銀の動態観測と解析

環境省 国立水俣病総合研究センター

環境・疫学研究部 環境化学研究室

丸本 幸治・今井 祥子

環境・疫学研究部 生態学研究室

森 敬介

国際・総合研究部 水銀分析技術研究室

原口 浩一

平成26(開始年度)～28年度累計予算額：31,748千円（うち平成28年度：10,384千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

海水中水銀の大気放出に関する情報を得るため、東シナ海の沿岸域及び遠洋域において水銀放出フラックスの観測を実施した。また、大気から海洋に沈着した水銀の一部は大気へ再放出されるとともに、海洋における無機水銀のメチル化にも寄与すると考えられるため、水銀放出フラックスの観測と併せて海水試料を鉛直方向に採取し、その分布を形態別に調べた。さらに、これらの海域におけるプランクトンや魚類中の総水銀濃度を調べ、水銀の生物蓄積に関する知見を得た。これらの調査の結果を解析し、東シナ海全域の海面から放出される水銀量は 49 ± 17 トンであることが明らかとなった。この値は日本国内において人為的に放出される水銀量18～36トンよりも多いため、日本の大気中水銀に関するインベントリーを考える上で決して無視できる量ではない。しかしながら、中国における年間大気放出量が約1000トンであり（人為的540トン＋自然要因460トン）、そのうちの約75%が偏西風により太平洋方向に輸送されるとの報告もあることから、アジア大陸からの大気中水銀の輸送量に比べれば、東シナ海からの水銀放出量は少ないと言える。一方、東シナ海の海水中総水銀は表層及び亜表層で濃度が低く、深層方向に高くなる傾向がみられた。この鉛直分布には大気への水銀放出と生物への取込等が影響していると考えられる。とりわけ、溶存メチル水銀濃度は栄養塩濃度と同様の鉛直分布を示しており、表層における生物への取込と亜表層から中深層における生物遺骸の沈降による再無機化に伴う溶出が大きく関与していると考えられる。生物への水銀の取込に関してはプランクトン中の総水銀濃度を調査し、その濃度がクロロフィルaの鉛直平均濃度と負の相関関係にあることも明らかとなった。本研究で得られたこれらの知見は、自然要因を含めた日本の大気中水銀排出インベントリーや生物移行を考慮した水銀動態モデルの構築に大きく寄与するものである。

[キーワード]

水銀、メチル水銀、大気－海洋間交換、海水、生物蓄積

1. はじめに

水銀は常温で液体の唯一の金属であり、その高い揮発性から環境中の循環において他の金属にはない特異的な過程を有する。それは土壌、森林、海洋からの揮発であり、大気からの沈着と大

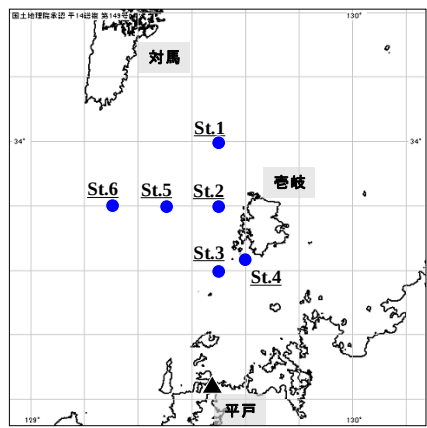
気への再放出が地球規模の水銀循環において重要な役割を果たしている¹⁾⁻³⁾。現在における大気中水銀の沈着量の約30%が過去に人為的に放出された水銀に由来しているとの報告もある⁴⁾。UNEPの試算によると、大気への水銀の全球放出量は5,500-8,900トンであり、そのうちの約2,000トンが人為的な要因による放出量であるが、とりわけ海洋からの再放出が全球放出量の約35%を占めているとされている³⁾。一方、大気から海洋に沈着した水銀の一部は、海洋における物質循環の過程でメチル化し、メチル水銀が生成されることが知られている⁵⁾⁻⁸⁾。このメチル水銀は生物に対する毒性が強い反面、食物網を通して海洋生物に蓄積しやすい特徴を有する。また、ヒトへのメチル水銀曝露は主として魚介類の摂取によることも知られている⁹⁾⁻¹⁰⁾。そのため、水銀のヒトへの健康リスクを考える上で海洋環境における水銀の移動や化学形態の変化、生物移行に関する情報は重要である。とりわけ、周辺を海で囲まれた島国に住み、海産物を好んで食する民族性をもつ日本人にとって大気、海洋、生物の各媒体及びそれぞれの媒体間における水銀動態に関する情報は必要不可欠である。しかしながら、日本近海においてそのようなデータを包括的に得て解析した研究は皆無である。また、世界的にも水銀の放出量が多い地域であるアジア大陸の東側に位置する日本では、アジア大陸からの水銀の輸送の実態や量についての関心も高く、日本国内の人為的な水銀放出インベントリ調査とともにアジア大陸からの輸送量や海洋からの水銀放出など自然要因による放出量についても定量的に調べていく必要がある。

2. 研究開発目的

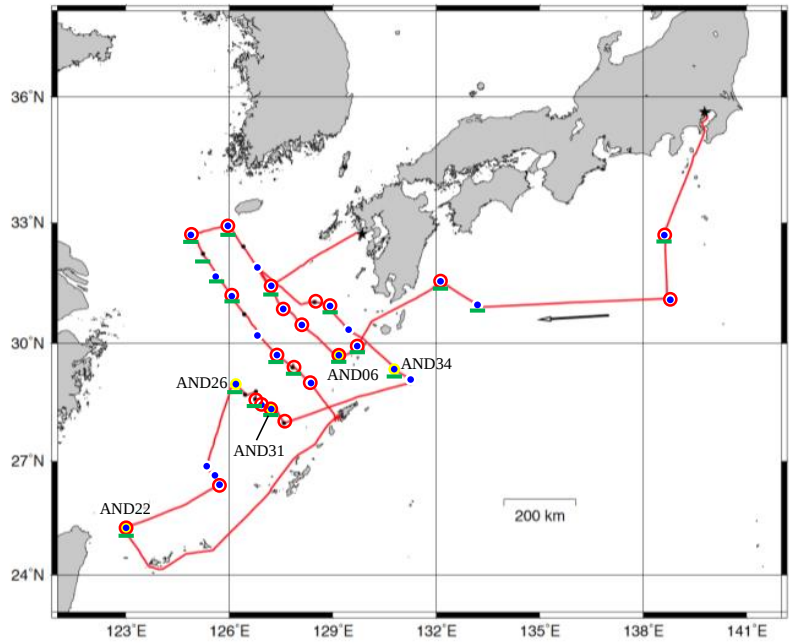
本研究では、遠洋・沿岸海域での水銀の大気－海洋間のフラックス観測、海水中水銀の物理的・化学的形態とその分布、生物移行に関する観測・実験を行うことにより、大気－海洋間および生物動態に関する知見、情報を得ることを目的とした。アジア大陸から放出される水銀の影響も調べるため、研究対象海域としてアジア大陸と日本の間に位置する東シナ海と対馬海峡を選定した。本研究で得られるデータや知見は、サブテーマ(1)の多媒体環境モデルおよび生物移行モデルの構築・検証を行う上でも活用される。

3. 研究開発方法

海水中水銀の大気放出及び濃度分布、並びに化学形態に関する情報を得るため、図(3)-1～(3)-3に示したように対馬海峡に浮かぶ壱岐島の西側海域6地点、東シナ海23地点、太平洋6地点、久米島西方沖4地点において水銀放出フラックスの観測と海水試料の採取を実施した。なお、季節変動に関する情報を得るため、対馬海峡における観測は秋季と夏季に行った。また、東シナ海及び太平洋における調査は海洋開発研究機構所属の学術研究船「白鳳丸」のKH-15-3次航海において2015年10月（秋季）に実施し、久米島西方沖の観測は久米島漁協の協力を得て2016年8月（夏季）に実施した。



図(3)-1 対馬海峡における試料採取地点

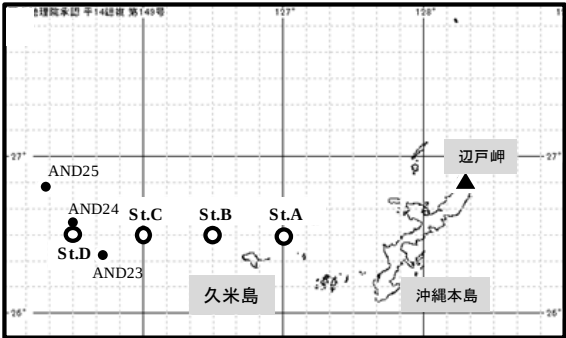


海水のサンプリング



クリーン採水法での
海水試料の分取

図(3)-2 白鳳丸KH-15-3次航海における試料採取地点と観測風景



海水中DGMのサンプリング

図(3)-3 久米島西方沖における試料採取地点と観測風景
(図中のAND23～25は白鳳丸航海での観測地点を表す。)

各地点において海水中の溶存ガス状水銀（Dissolved Gaseous mercury; 以下DGM）濃度および大気中水銀濃度、並びにフラックスの算出に必要な気象要素および水質特性も同時に観測し、Liss and Slater（1974）¹¹⁾が提唱した①式のガス交換モデルを用いて水銀放出フラックスを算出した。

$$F = K_w \left(C_w - \frac{C_a}{H'} \right) \quad \dots \textcircled{1}$$

ここで、 K_w は大気 - 海面間のガス交換速度（cm/h）であり、 H' は水銀のヘンリー定数（無次元）である。 C_w (pg/L=ng/m³) および C_a (ng/m³) はそれぞれ海水中DGM濃度と大気中水銀濃度である。 K_w を求める式はいくつかあるが¹²⁾⁻¹⁵⁾、本研究では比較的よく使われるNightingale et al. (2000)¹²⁾の経験式を採用した。

$$K_w = \left(0.222 \times u_{10}^2 + 0.333 \times u_{10} \right) \times \left(\frac{Sc_{Hg}}{Sc_{CO_2}} \right)^{-0.5} \quad \dots \textcircled{2}$$

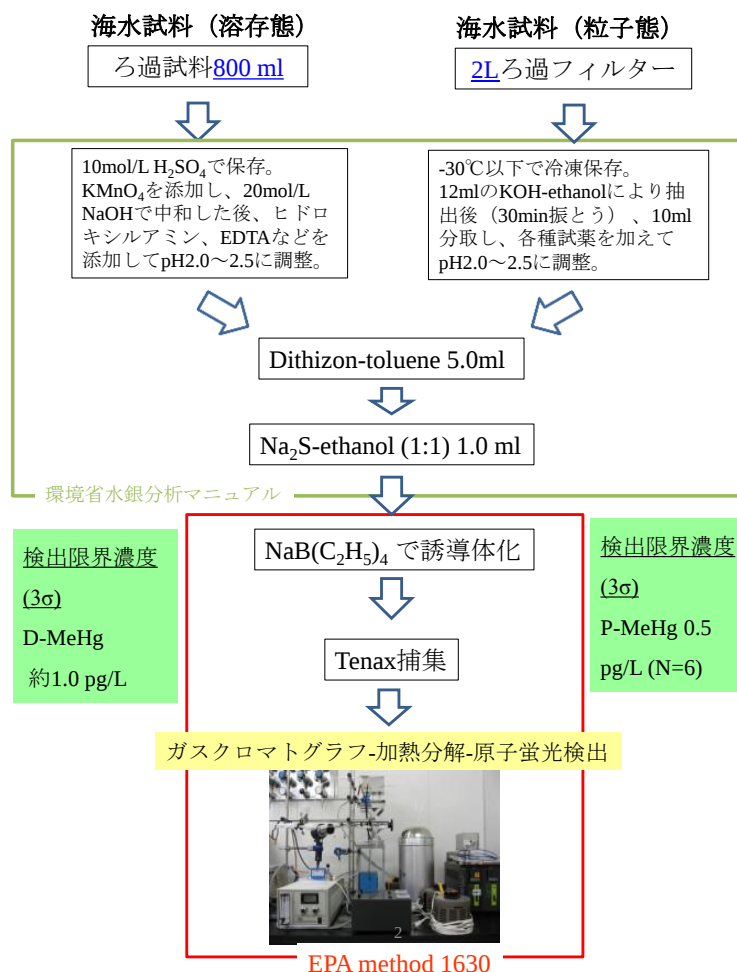
U_{10} は海面上10mの風速(m/s)、 Sc_{Hg} と Sc_{CO_2} はそれぞれ水銀と二酸化炭素のシュミット数である。なお、シュミット数とは、水（海水）の動粘度（cm²/s）を水中における物質の拡散係数（cm²/s）で除して求める無次元数であり、流体内の物質の移動しやすさを表している。また、 H' は以下の式から求めた。

$$H' = \frac{[Hg]g}{[Hg]aq} = \frac{Mw \cdot k}{\sigma_w \cdot RT} \quad \dots \textcircled{3}$$

ここで、 R は気体定数（0.082058 atm・L / K・mol）であり、 Mw は水の分子量（18.01×10⁻³ kg/mol）、 σ_w は海水密度（kg/L）、 T は絶対温度(K)である。 H' には温度依存性があるため、Andersson et al.(2008)の補正式¹⁶⁾を用いて補正した。

水銀放出フラックスの観測と併せて、沿岸域である対馬海峡では海水試料を鉛直方向に水深20m以浅までは5m間隔で、20m以深では10m間隔で採取した。また、東シナ海では大陸棚1地点及び遠洋域4地点の計5地点において任意の深度ごとに海水試料を採取した。海水試料の採取には酸洗浄済みのニスキン採水器（General Oceanic社製GO-1010 X）を使用し、試料へのコンタミネーションの防止に配慮した。また、白鳳丸KH-15-3次航海ではクリーン採水法により海水を採取した。なお、同航海ではプランクトンや堆積物も採取したが、本研究では水銀の分析を行っていない。海水の採取時には海水温や塩分濃度、溶存酸素濃度（Dissolved Oxygen, DO）、クロロフィル（Chl-a）濃度、酸化還元電位（Oxidation - Reduction Potential, ORP）等も計測した。採取した海水試料は船上もしくは国水研の実験室において採取後48時間以内に0.45μmメンブレンフィルターでろ過した。ろ過水は酸を添加して分析まで冷暗所で保存し、フィルター試料は-30℃以下で冷凍保存した。ろ過水の水銀（溶存態水銀；D-Hg）はEPA method 1631¹⁷⁾により、フィルターに採取された懸濁物質中の水銀（懸濁態水銀；P-Hg）はEPA method 1631もしくは環境省水銀分析マニュアル¹⁸⁾により分析した。本研究では、D-HgとP-Hgを合わせて総水銀（T-Hg）とした。一方、溶存態メチル水銀（D-MeHg）および懸濁態メチル水銀（P-MeHg）は、ジチゾンを用いた溶媒抽出（環境省水銀分析マニュアル）とエチルホウ酸ナトリウムによる誘導体化法（EPA method 1630¹⁹⁾）を組み合わせた前処理を行い、ガスクロマトグラフ - 加熱分解 - 原子蛍光検出により分析した（図(3)-4）。D-MeHgおよびP-MeHgは極めて低濃度であることが予想されたため、MeHgの検出限界濃度の改善のための検討を実施した。溶媒抽出に

使用する試料量や試薬量の最適化や使用するTenaxトラップのベースラインの安定化などによりD-MeHgの検出限界濃度(3 σ)は0.005 ng/Lから0.001 ng/Lに改善した。また、P-MeHgの分析も可能となり、超純水2Lをろ過したフィルターを6回測定して求めた検出限界濃度は0.0005 ng/Lであった。また、対馬海峡ではガラス繊維フィルター(ADVANTEC社製GF-75)によるろ過も行い、栄養塩の一つであるリン酸態リン(PO_4^{3-})と溶存態有機炭素(DOC)、並びに粒子態有機炭素(POC)の分析に供した。なお、KH-15-3次航海では、 PO_4^{3-} 以外にも硝酸態窒素(NO_3^-)、亜硝酸態窒素(NO_2^-)、アンモニア態窒素(NH_4^+)、ケイ酸態ケイ素(SiO_4^{4-})も分析を行った。



図(3)-4 本研究におけるD-MeHg及びP-MeHgの分析方法

一方、水銀の生物移行に関する情報を得るため、上記の調査においてプランクトンを採取した。プランクトンの採取には100 μm メッシュのプランクトンネットを使用し、対馬海峡では表層から海底直上まで、久米島西方沖では表層から水深200mまでを複数回鉛直曳きを行った。採取した試料はあらかじめ酸洗浄した500mlテフロン瓶に海水とともに冷凍保存して国水研に持ち帰った。その後、実験室において解凍し、ガラス繊維フィルター(ADVANTEC社製GF-75)でろ過して海水とプランクトンを分離し、フィルターごと凍結乾燥して分析まで暗所に保存した。これとは別にプランクトンの種同定のため、等間隔の4深度から海水5Lずつを採取し、それを20Lポリタンクに入れて

混ぜ合わせた後、中和したホルマリン溶液で固定して冷所に保管した。魚介類については、壱岐郷ノ浦漁協の協力のもとに壱岐島周辺において採取された魚介類を入手した。また、西海区水産研究所の協力により2015年11月に東シナ海の2地点（St.237; 31°44'N, 128°15'E、St.496; 27°07'N, 125°27'E）で採取された魚介類も入手した。採取した魚等を冷蔵で国水研まで送付し、全長、体長、体重を計測した後、-80℃で冷凍保存した。その後、凍結乾燥を経て試料を均質化し、分析まで暗所に保存した。プランクトン及び魚介類中のT-Hgは、環境省水銀分析マニュアル¹⁸⁾に従った酸分解法による前処理と還元気化冷原子吸光法により分析した。また、食物網を介した水銀の生物移行過程に関する情報を得るため、プランクトン及び魚介類の炭素・窒素安定同位体比の分析も実施した。

4. 結果及び考察

(1) 対馬海峡及び東シナ海黒潮海流域における水銀放出フラックス

対馬海峡におけるDGM濃度は、秋季（2014年10月）に 22 ± 7 pg/Lであり、夏季（2015年8月）の値 27 ± 6 pg/Lの方がやや高かった。これらの値は水俣湾²⁰⁾や瀬戸内海²¹⁾における値と比べると低かったが、DGMの過飽和度はすべての観測点において100%を超えており、秋季の平均が 326 ± 87 %、夏季の平均は 447 ± 222 %であった。このことから、夏季の方が秋季に比べて海面からの水銀放出が起こりやすい状態にあることが示唆された。夏季の水銀放出フラックスは 4.1 ± 6.6 ng m⁻² h⁻¹であり、秋季に比べて約4倍高かった。式①②より、水銀放出フラックスは海面上の風速の影響を強く受ける。夏季の観測時には低気圧や台風等の強い風の影響を受けて海面が攪乱されたため、水銀放出フラックスが大きくなったと考えられる。一方、東シナ海の黒潮海流域の秋季（2015年10月）におけるDGM濃度は 17 ± 3 pg/Lであり、夏季（2016年8月）に久米島西方沖で観測した値 35 ± 7 pg/Lの方が約2倍高かった。東シナ海でもDGM濃度は総じて過飽和な状態にあり、海面から水銀が放出していることが示唆されたが、水銀放出フラックスの季節差はみられなかった。

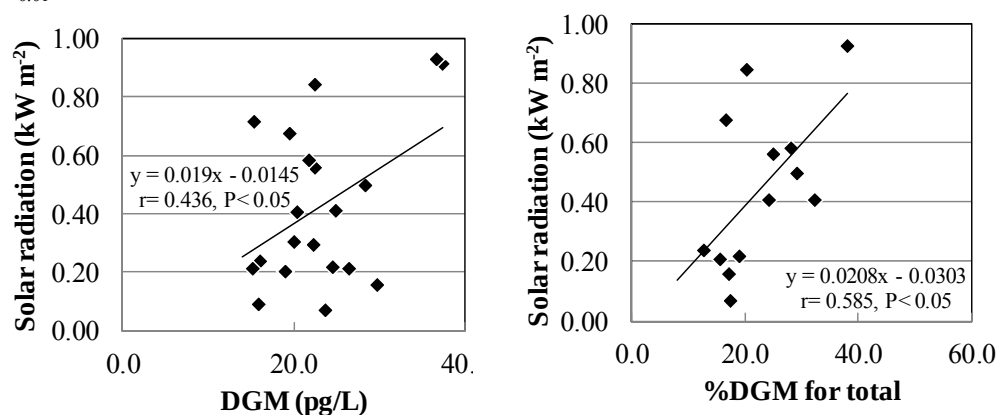
対馬海峡及び東シナ海黒潮海流域におけるDGM濃度は表層のD-HgやP-Hg、MeHgとも相関がみられなかった。一方で、表(3)-1に示したように海水中DGM濃度と水温、塩分濃度などの水質特性との間に相関性がある場合もあった。しかしながら、対馬海峡でのDOとの相関関係のように、季節によって正の相関関係であったり、負の相関関係であったりするため、DGMの生成・消失には様々な要因が絡んでいるものと推察された。海水中の溶存ガス状水銀にはごくわずかにジメチル水銀も含まれるが、そのほとんどが金属水銀であり²²⁾⁻²³⁾、二価水銀の光還元反応により生成することが知られている²⁴⁾⁻²⁶⁾。図(3)-5に示したように、対馬海峡ではDGM濃度と%DGM（総水銀濃度に対するDGM濃度の割合）は日射量と有意な正の相関がみられており、光化学反応によるDGM生成が示唆された。しかしながら、相関係数はそれほど高くないため、他の要因も関係していると考えられる。また、黒潮海流域では日射量は計測していないが、夜間と日中におけるDGMの濃度差がなかったため、日射の影響は小さいと考えられる。DGMの光生成には腐植物質や鉄、藻類などが関係することが報告されている²⁷⁾。これらはいずれも陸起源物質に多く含まれる。また、Wang et al.(2016)²⁸⁾は東シナ海の大陸棚においてDGM濃度と濁度との間に正の相関関係を見出している。本研究ではDGM濃度と濁度との間に相関関係はみられていないが、壱岐島に近いSt.3において秋季及び夏季ともに他の地点よりもDGM濃度が高かった。これらのことから、DGMの光生成には陸域からの距離などに伴う水質、特に陸起源物質の寄与の変化が大きく影響していると考えられる。

ところで、本研究では黄海や東シナ海大陸棚部における過去の観測値²⁸⁾⁻³⁰⁾と本研究の結果から、東シナ海全体から放出される水銀量を $49 \pm 17 \text{ ton yr}^{-1}$ と概算した(図(3)-6)。これは日本の人為放出源からの水銀放出量 $18 \sim 36 \text{ ton yr}^{-1}$ ³¹⁾に匹敵する量である。一方、中国における水銀の大気への放出量は人為由来が年間 $540 \text{ ton}^{32)}$ 、自然由来が年間 $460 \text{ ton}^{33)}$ であり、合計すると約 1000 ton となる。また、大気輸送モデルによると、東アジア地域で放出される水銀の約7割が偏西風により主に太平洋方向に輸送されると言われている³⁴⁾。そのため、東シナ海の放出量や日本国内の人為的放出源に比べてアジア大陸から輸送される水銀が日本の大気環境に与える影響は大きいと言わざるを得ない。東シナ海からの水銀放出については日本国内の全水銀放出量を考える上で重要な放出源であるが、海面付近に放出された水銀が大気輸送によってどの程度日本列島の大気中水銀濃度に影響を与えるかどうかは海面上での大気中水銀の鉛直分布観測や拡散モデルによる計算等により明らかにしていく必要がある。

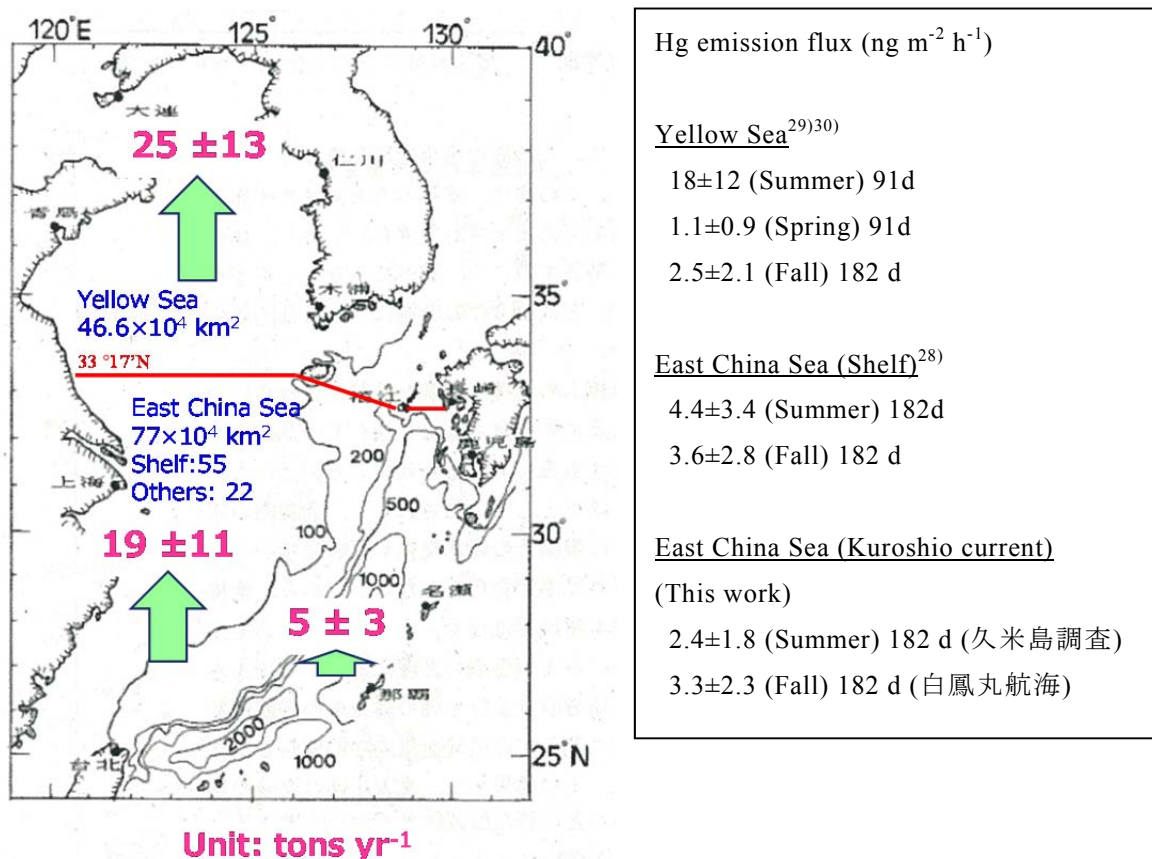
表(3)-1 海水中DGM濃度及びT-Hgに対するDGMの割合(%DGM)と水質特性との相関関係

	N	Water Temperature (°C)	Salinity (psu)	σ_t	Chl-a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Turbidity (FTU)	pH	ORP (mV)	DO (mg L^{-1})
対馬海峡 Tsushima Strait									
DGM All	25	0.537 **	-0.594 **	-0.560 **	-0.217	-0.119	-0.794 **	-0.371	-0.385
Fall 2014	11	0.471	-0.359	-0.473	0.665 *	0.055	-0.916 **	-0.490	-0.904 **
Summer 2015	14	-0.406	-0.263	0.135	0.726 **	-0.014	-0.437	-0.197	0.680 **
% DGM Summer 2015	12	-0.616 *	0.062	0.378	0.296	-0.438	-0.108	0.121	0.718 **
東シナ海黒潮海流域 Kuroshio Current region									
DGM	23	0.291	0.314	-	-0.337	-	0.344	-	-0.489 *
%DGM	19	0.505 *	0.550 *	-	-0.590 **	-	0.486	-	-0.658 **
久米島西方沖 Offshore of the Kume Island									
DGM	13	-0.181	-0.051	0.428	0.020	-0.150	-0.405	0.563 *	0.101
%DGM	12	0.117	0.241	0.231	0.035	-0.325	0.170	0.051	-0.091

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$



図(3)-5 対馬海峡におけるDGM濃度及び%DGMと日射量との相関関係



図(3)-6 東シナ海全域における水銀放出量の推計値と推計に使用した水銀放出フラックスの季節別平均値と計算時に仮定した季節毎の日数. なお、海域区分は International Hydrographic Organization (1953) Limits of Oceans and Seas, 3rd editionを参照した。

(2) 沿岸域（対馬海峡）における海水中水銀の動態観測

表(3)-2に対馬海峡及び他の海域⁷⁾²⁰⁾⁻²²⁾³⁵⁾⁻³⁷⁾における海水中水銀の形態別分析結果を示した。2014年10月（秋季）における海水中のT-Hg濃度は $140 \pm 60 \text{ pg/L}$ であり、 $69 \pm 10\%$ が溶存態Hg（D-Hg）であった。また、溶存態MeHg（D-MeHg）及び懸濁態MeHg（P-MeHg）の平均濃度はそれぞれ $4 \pm 2 \text{ pg/L}$ 、 $0.6 \pm 0.5 \text{ pg/L}$ であり、極めて低濃度であったが、MeHgの検出限界濃度の改善のための検討によりP-MeHgの一部を除いて検出可能であった。T-MeHg濃度に対するD-MeHgの割合は $85 \pm 12\%$ であり、海水中メチル水銀のほとんどは溶存態として存在していることがわかった。また、T-Hgに占めるT-MeHgの割合は0.3 ～ 9.9%、平均 $3.4 \pm 2.1\%$ であった。秋季の観測結果では、全地点のP-Hg濃度と St.1及びSt.2のD-Hg濃度の鉛直分布はほぼ一様であったが、図(3)-7に示したようにSt.3とSt.4のD-Hg濃度は水深10mにおいてのみ高かった。しかし、両地点における水温や塩分、DOC、POCの濃度などの鉛直方向における変動が小さかったため、特定の深度においてD-Hg濃度が高くなる要因は明らかでなかった。St.2とSt.3では、図(3)-8に示したように底層においてD-MeHg濃度が高くなる傾向がみられた。St.4を除く他の3地点では PO_4^{3-} 濃度も底層で高くなる傾向がみられた。全地点のデータを対象として相関関係を調べると、D-MeHg濃度は PO_4^{3-} 濃度と有意な正の相関がみられ（ $r = 0.51$, $P < 0.001$ ；図(3)-9）、またD-HgにD-MeHgの比率は PO_4^{3-} 濃度と弱い正の相関（ $r = 0.39$,

$P < 0.01$ ）、POCと弱い負の相関（ $r = 0.41$, $P < 0.01$ ）がみられた。外洋では、 PO_4^{3-} は表層において栄養塩として植物プランクトンなどの生物に取り込まれ、プランクトンの遺骸が中層から深層に向かって沈降する間に分解・溶解し、再度海水へと戻る再無機化により深層の濃度が上昇することが知られている。従って、St.2とSt.3では底層においてこの再無機化が起こっている可能性がある。しかしながら、St.1では底層におけるD-MeHg濃度の上昇はみられなかった。この地点では底層においてChl-a濃度が高くなっており、プランクトン量が豊富であることが示唆されるため、D-MeHgの生物への取込が起こっていた可能性があるが、詳細は明らかでない。D-MeHg濃度や PO_4^{3-} 濃度が底層で高くなる理由の一つに底泥からの溶出が考えられるが、St.1とSt.2の底からは泥を採取できず、岩礁であると推測された。そのため、St.1とSt.2では底泥からの PO_4^{3-} とMeHgの溶出の可能性は低いと考えられる。一方、St.3の海底からは泥が採取されており、そのT-Hg濃度は21.7 ng/g（乾重）であった。底泥の濃度としてはそれほど高くないため、MeHg濃度も低いことが予想されるが、同地点における底層のD-MeHgの濃度上昇が再無機化によるものか底泥からの溶出によるものかは判断できなかった。

対馬海峡における夏季のD-Hg及びP-Hgの濃度はそれぞれ 60 ± 23 pg/L、 34 ± 23 pg/Lであり、D-Hgについては2014年秋季よりも有意に低かった（t-test, $P < 0.05$ ）。T-Hg濃度（D-Hg + P-Hg）で比較すると、対馬海峡における値は他の海域の値よりも1/2～1/20程度であり、外洋域である北大西洋の値と同程度であった。一方、夏季のD-MeHgとP-MeHgの平均濃度はそれぞれ 4 ± 2 pg/L、 0.3 ± 0.3 pg/Lであり、秋季と同様にT-MeHg濃度の約90%は溶存態であることがわかった。なお、P-MeHg濃度は測定した試料のほとんどが検出限界濃度（0.5 pg/L）以下であり、ブランク値よりも低い値を示すこともあったため、その場合は濃度を0として平均値及び標準偏差を算出した。他の海域ではP-MeHgのデータが少ないが、対馬海峡における値は北大西洋における値よりもやや低い可能性がある。対馬海峡のD-MeHgの平均濃度は2014年秋季と2015年夏季とではほぼ同じであるが、後述するようにその鉛直分布には差異がみられた。他の海域における平均濃度と比較すると、瀬戸内海における値とほぼ同程度であるが、地中海の値の1/10であり、外洋域である北太平洋や南洋域、北大西洋における値よりも低かった。沿岸域と遠洋域とでD-MeHg濃度に差があるかどうかは現時点では不明であり、さらに様々な海域においてデータを蓄積する必要がある。対馬海峡のT-Hg濃度も他の海域と比較して低い傾向があり、アジア大陸から河川等によって輸送される水銀の影響は小さいことが推察される。

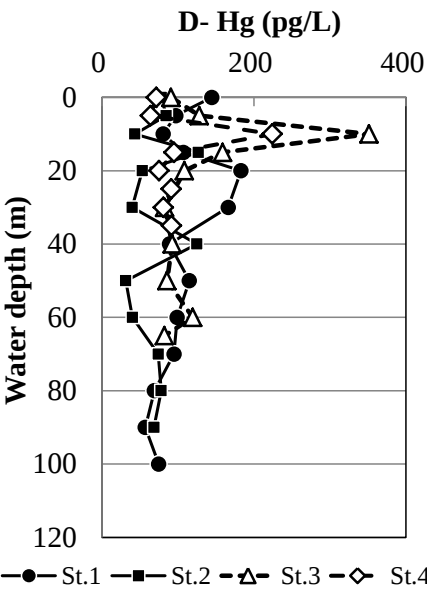
図(3)-10に2015年夏季の対馬海峡St.6における海水中Hg及び PO_4^{3-} の濃度、並びにChl-a濃度、DO濃度、水温、塩分濃度の鉛直分布を示した。水温と塩分濃度の鉛直分布をみてもわかるように、この時期には水温躍層が形成されている。躍層が出現する水深は各地点でやや異なるが大体20～40m程度であった。St.6に限らず各地点ともに躍層付近ではChl-a濃度の極大域が存在し、DO濃度及び酸素飽和度も低下していた。このことから、躍層付近において植物プランクトンの増殖が活発に起こっているものと推察される。水銀濃度をみると、D-Hg、P-Hg、P-MeHgの鉛直方向の濃度変動が小さいのに対して、D-MeHgは躍層より浅いところでは検出限界濃度（0.8 pg/L）以下であったが、躍層よりも深いところでは3～11 pg/L程度の濃度であることがわかった。 PO_4^{3-} 濃度もD-MeHgと同様の鉛直分布をしており、表層から躍層付近までの植物プランクトンの生成に伴うD-MeHgの取り込みと躍層以深での生物遺骸の分解に伴う再溶出（再無機化）がD-MeHgの鉛直分布の主要な支配要因であると考えられる。また、水中光量子の観測結果では、有光層の深さは40m

程度あり、表層におけるD-MeHgの光分解³⁸⁾も鉛直分布の重要な支配要因であると考えられる。日本の沿岸域では海水中のMeHg濃度の鉛直分布データは皆無であり、世界的にもまだ少数の情報であるため、本研究により海水中MeHgの動態に関して極めて貴重な知見が得られた。

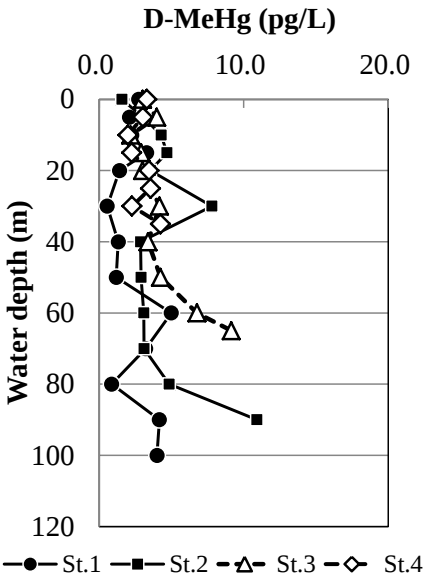
表(3)-2 対馬海峡及びその他の海域における海水中Hg濃度の形態別分析結果

Sea area	Season	D-Hg (pg/L)	P-Hg (pg/L)	D-MeHg (pg/L)	P-MeHg (pg/L)
Tsushima Strait (本研究)	Oct.-2014	110 ± 55	42 ± 14	4 ± 2	0.6 ± 0.5
	Aug.-2015	60 ± 23	34 ± 26	4 ± 3	0.3 ± 0.3
Minamata Bay ⁽³⁵⁾	Mar. 2006- Mar. 2008	430 ± 140	3040 ± 2960	100 ± 60	-
Minamata Bay ^{(20)*a}	Jul. 2012- May 2013	1130 ± 590 ^{*b}		10 ± 4 ^{*c}	
Seto Inland Sea ⁽²¹⁾	June, 2013 and 2014	140 ± 40	250 ± 200	3 ± 1	-
Mediterranean Sea ⁽²²⁾	Jul. and Aug. 2000	290 ± 80		38 ± 6	
North Pacific Ocean ⁽³⁶⁾	Mar. 2006		230 ± 80 ^{*b}		32 ± 23 ^{*c}
Southern Ocean ⁽³⁷⁾	Mar. and Apr. 2008		230 ± 90 ^{*b}		58 ± 42 ^{*c}
North Atlantic Ocean ⁽⁷⁾	Fall 2010 and Fall 2011	180 ± 60	7.6 ± 7.8	19 ± 20	0.14 ± 0.26

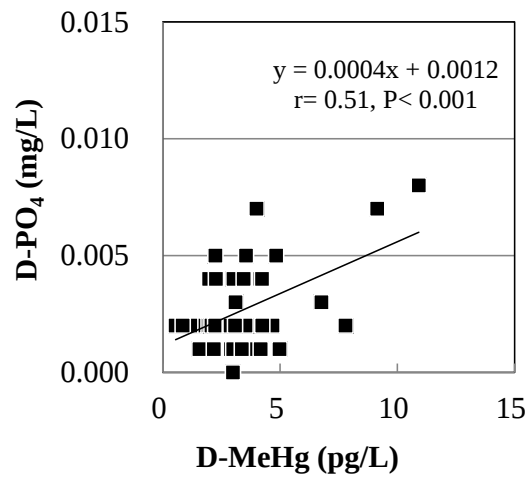
*a: Only surface water, *b: Unfiltered total Hg, *c: Unfiltered total MeHg



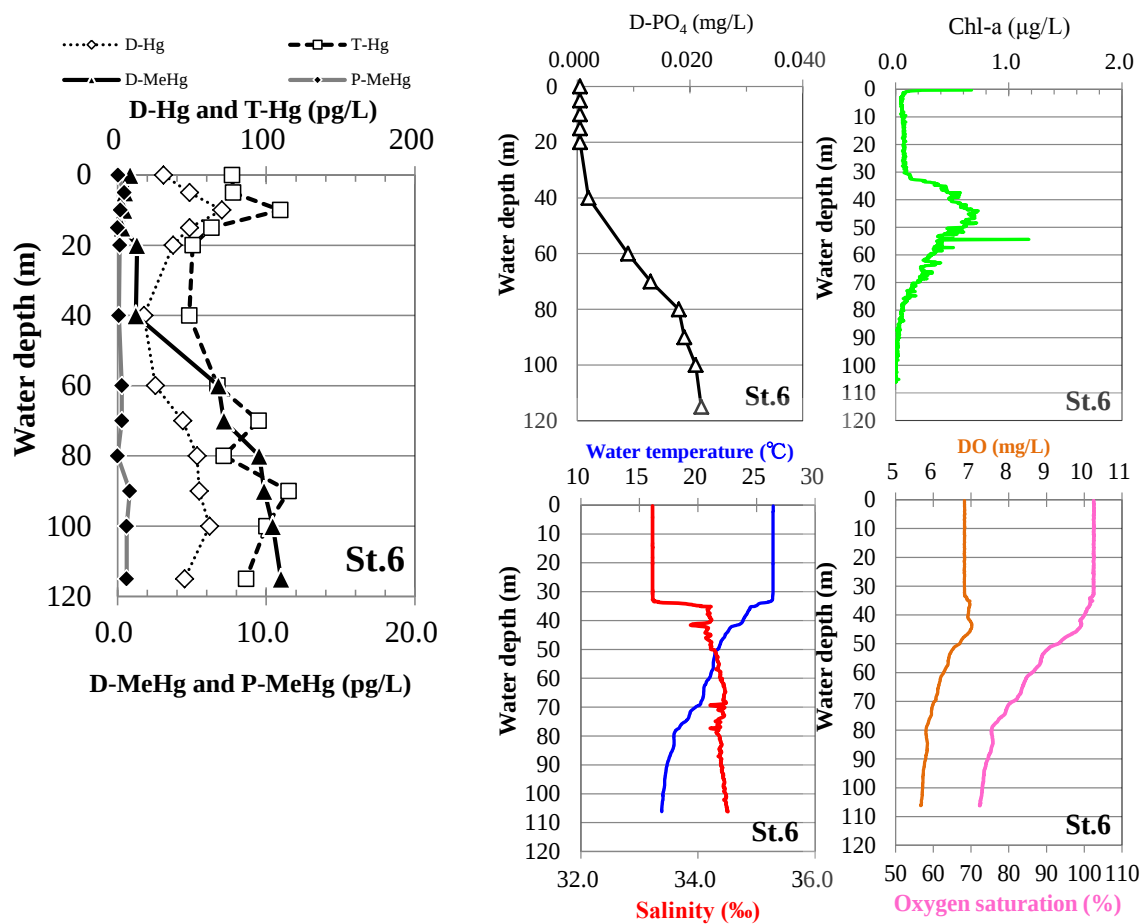
図(3)-7 2014年10月の対馬海峡におけるD-Hg濃度の鉛直分布



図(3)-8 2014年10月の対馬海峡におけるD-MeHg濃度の鉛直分布



図(3)-9 PO₄³⁻濃度とD-MeHg濃度の相関関係



図(3)-10 2015年8月（夏季）の対馬海峡St.6における海水中Hg濃度とPO₄³⁻濃度、並びChl-a濃度、DO濃度、酸素飽和度、水温、塩分濃度の鉛直分布

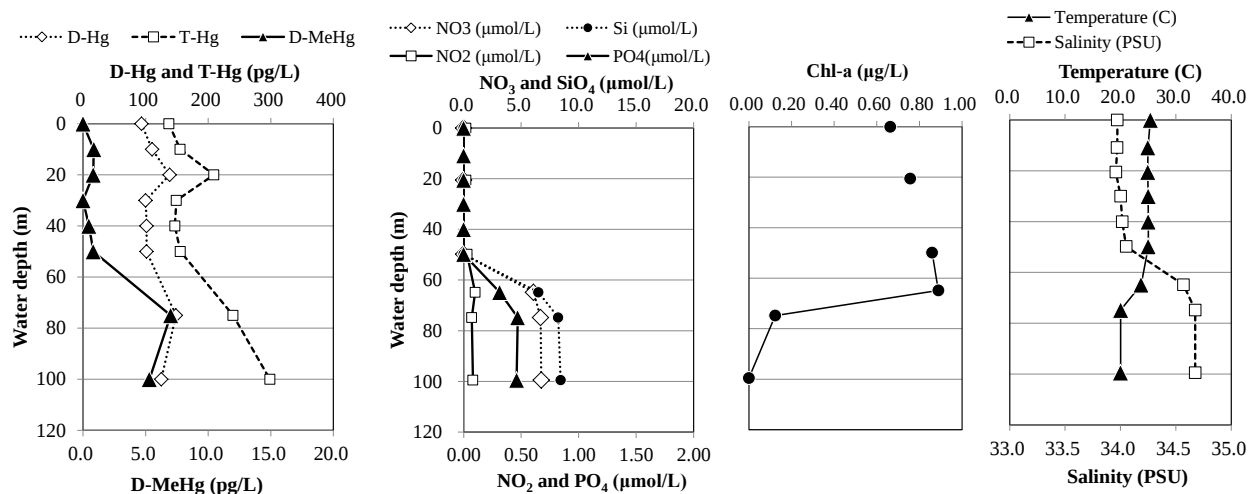
（３）遠洋域（東シナ海黒潮海流域）における海水中水銀の動態観測

図(3)-11に東シナ海大陸棚における水深100mの地点（AND26）における形態別Hg濃度及び栄養塩濃度を示した。D-Hg及びP-Hg、D-MeHgの濃度はいずれも表層で低く、水温躍層下で高かった。これは本研究で得た対馬海峡における海水中水銀の鉛直分布とも類似しており、D-MeHg濃度の鉛直分布は栄養塩型であることがわかった。なお、このようなD-MeHg濃度の鉛直分布は久米島西方沖の水深200mまでの分布でもみられている。水温躍層下ではChl-a濃度や蛍光強度が急激に低下していることから、この地点のD-MeHg濃度の鉛直分布にも表層での生物取込と水温躍層以深での再無機化による溶出が関係していることが示唆される。

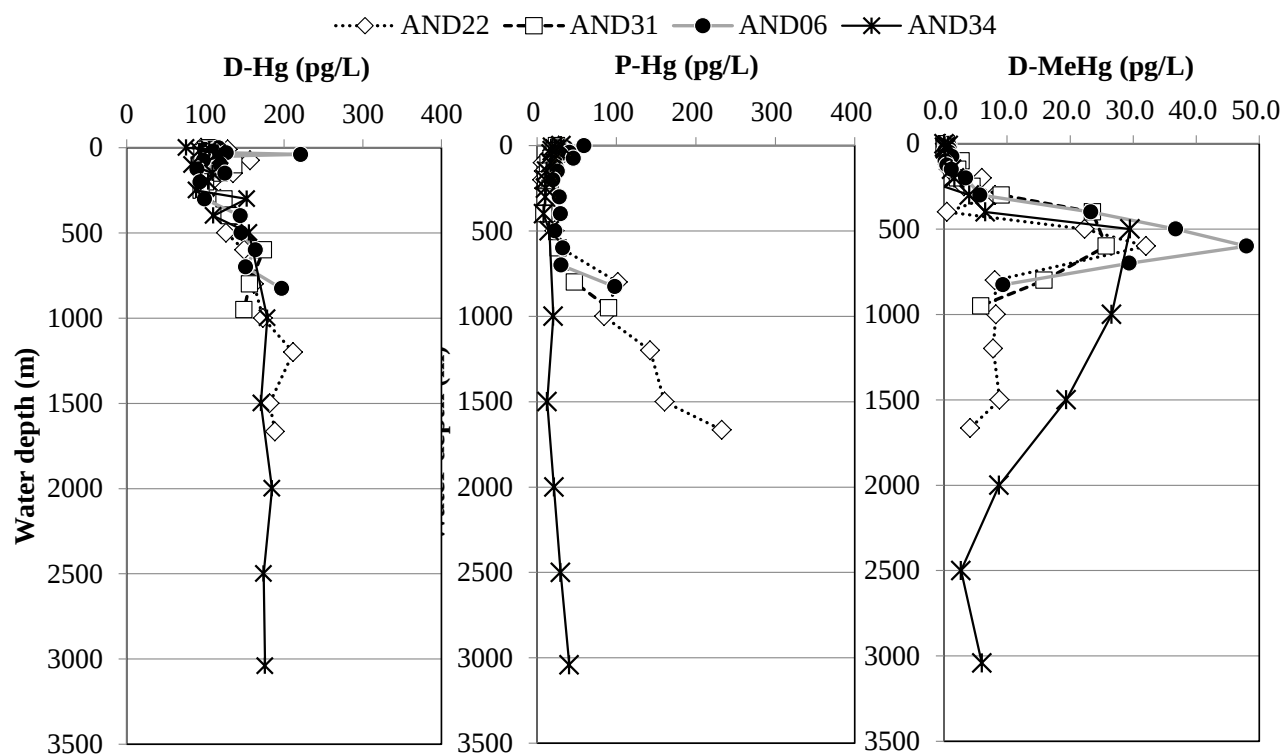
一方、図(3)-12に示したように、水深が800m以深の他の4地点（南からAND22、AND31、AND06、AND34）では、どの地点もD-Hg及びP-Hgの濃度が深度とともに高くなり、P-Hgの割合が増加した。このような鉛直分布には水銀の表層における大気への放出や表層及び亜表層における海洋生物への取込と中深層における生物遺骸の分解に伴う溶出が関係していると考えられる。D-MeHg濃度は表層でほぼ検出限界濃度（1 pg/L）であるのに対し、水深100m以深で数pg/Lとなり、そして、水深500～600m付近において30～50 pg/Lの極大値を示した。600m以深は10 pg/L程度であった。水深500m付近の極大を除けば、D-MeHgの鉛直分布はやはり栄養塩濃度のものとよく一致しているため、表層及び亜表層においてD-MeHg濃度が低い要因には海洋生物への取込が大きく関係している可能性がある。一方、栄養塩については水深500m付近での濃度極大はなく、水深200～300m付近から徐々に濃度が上昇し、水深800～1000m以深ではほぼ一様の濃度分布であった。D-MeHg濃度の500m付近での極大は北太平洋東部⁶⁾や赤道北部海域³⁹⁾、地中海⁴⁰⁾でもみられている。また、北太平洋東部では水深1,000m付近にも極大がみられており、貧酸素水塊での微生物の還元的反応によるメチル水銀の生成が要因であるとされている⁶⁾。しかしながら、赤道南部海域ではD-MeHg濃度の極大はみられていないため⁴¹⁾、海域によって鉛直分布にも違いがあり、メチル水銀の生成要因も異なる可能性がある。図(3)-13に4つの地点の全データを元にしたD-MeHg濃度、D-Hg濃度及び PO_4^{3-} 濃度と見かけの酸素消費量（Apparent Oxygen Utilization, AOU）の関係を示した。 PO_4^{3-} は栄養塩の一つであり、その濃度はAOUと良好な直線関係にあるため、亜表層から深層に至るまで有機物の分解に伴って PO_4^{3-} が分解・溶出していることがわかる。一方、D-MeHg濃度とAOUの関係は二次曲線で近似されるが³⁶⁾、亜表層（200m以浅）ではAOUの上昇とともにD-MeHg濃度も増加しており、有機物の分解に伴ってD-MeHgが生成されていると考えられる。しかしながら、中層（300-600m）ではD-MeHg濃度が近似曲線よりも高く、有機物の分解とは別の要因も関係していることが示唆される。一方、深層（700m以深）ではAOUの上昇とともにD-MeHg濃度が低下しているが、D-Hg濃度は高くなっている。このことから、メチル水銀から無機水銀への形態変化が起こっている可能性があるが、詳細は明らかでない。

図(3)-14に海水中水銀の鉛直分布が得られた地点の水温 - 塩分ダイアグラムを示した。このダイアグラムから、D-MeHg濃度の極大層である水深500～600m付近で水塊構造が大きく変化していることが明らかとなった。東シナ海のこの深度付近には低温・低塩分で特徴付けられる北太平洋中深層水(North Pacific Intermediate Water, 以下NPIW)が流れており、NPIWにおける高濃度のメチル水銀は北太平洋東部でも観測されている⁶⁾。このことから、NPIWの水平輸送や同海水内での無機Hgのメチル化が東シナ海のメチルHgの鉛直分布に大きく影響している可能性がある。NPIWはオホーツク海流と黒潮・親潮混合水が合流するアリューション列島の南の海域で形成されると言わ

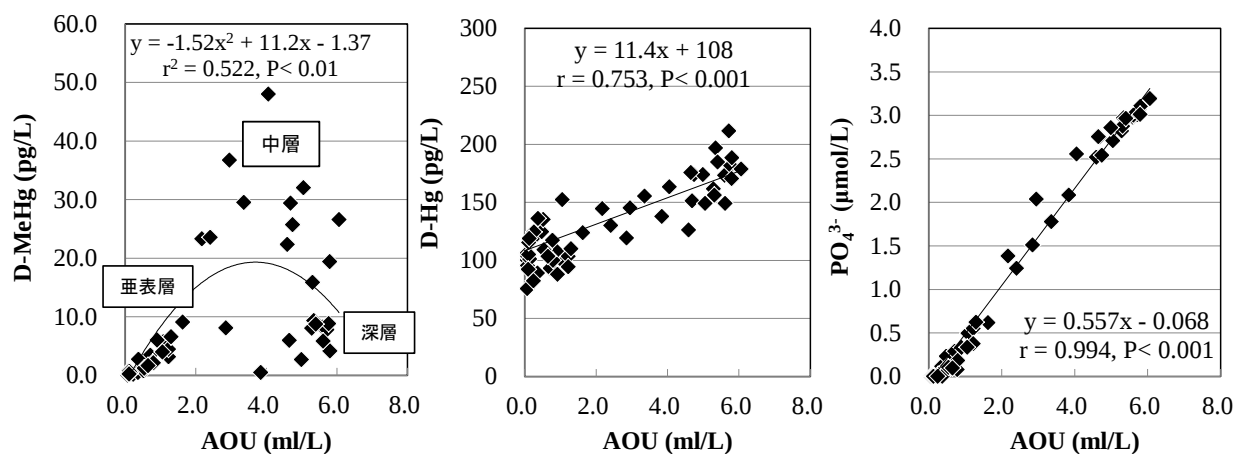
れており⁴²⁾⁴³⁾、今後、同海域における海水中メチル水銀に関する詳細な調査が必要である。



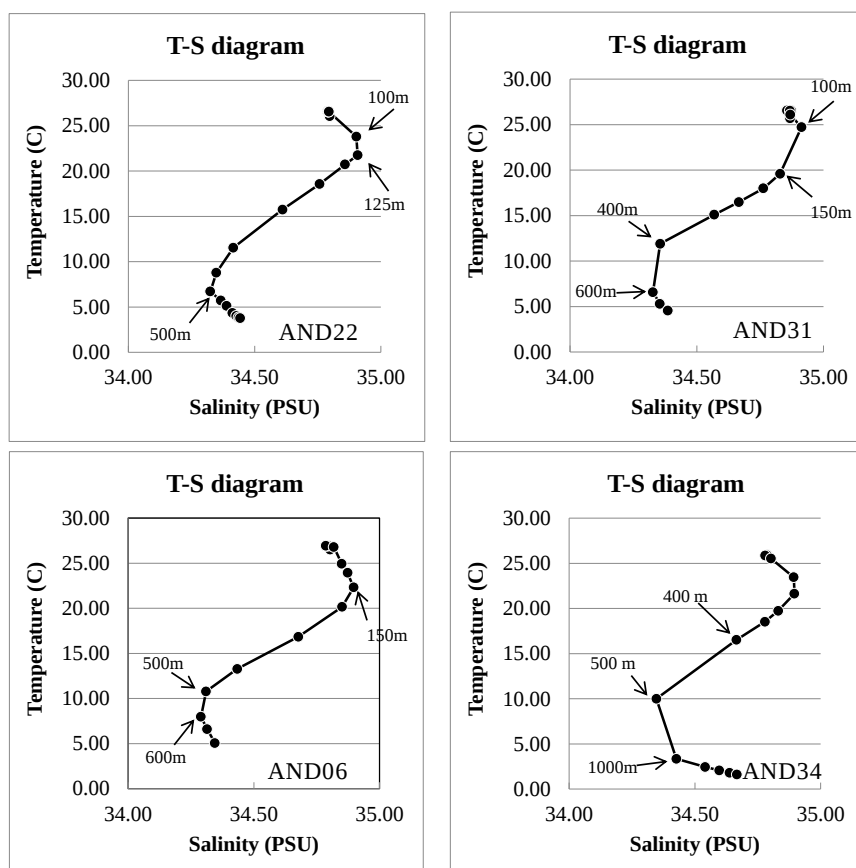
図(3)-11 東シナ海大陸棚のAND26地点における海水中Hg濃度と栄養塩濃度、並びにクロロフィルa濃度、水温、塩分濃度の鉛直分布



図(3)-12 東シナ海黒潮海流域4地点（水深800m以上）におけるD-Hg、P-Hg、D-MeHgの鉛直分布



図(3)-13 東シナ海4地点におけるD-MeHg濃度、D-Hg濃度及び PO_4^{3-} 濃度とAOUとの関係



図(3)-14 東シナ海黒潮海流域4地点（水深800m以上）における海水温 - 塩分（T-S）ダイアグラム

(4) 海洋生物への水銀蓄積過程の解明

海水中のT-Hg濃度とD-MeHg濃度は表層及び亜表層において中深層・深層に比べて低く、とりわけD-MeHg濃度は表層ではほぼ検出限界濃度以下であった。海水中水銀は表層における大気放出によって、メチル水銀は光分解により無機水銀に変化することが知られているため、表層の濃度が低下すると考えられる。しかしながら、プランクトン等の生物相へ移行も海水中水銀濃度を支配する重要な要因であると考えられる。表(3)-3に対馬海峡及び久米島西方沖にて採取したプランクトン中の総水銀(T-Hg)濃度を示した。また、参考のため、近年瀬戸内海で採取されたプランクトン中のT-Hg濃度も示した。なお、本研究ではプランクトンの採取に100 μ mメッシュのネットを使用したため、ここで言うプランクトンのほとんどは動物プランクトンである。また、表中の濃度は湿重量あたりの値であり、アルテミアの幼生を培養して水分恒量を行ったときの含水率84.1%を元に乾重量あたりの濃度から換算した。

対馬海峡の2014年秋季におけるT-Hg濃度は $0.005 \pm 0.001 \mu\text{g/g}$ (N = 4, 平均値 $\pm$ 標準偏差)であったが、2015年夏季の値は $0.054 \pm 0.021 \mu\text{g/g}$ (N = 5)であり、2014年秋季に比べて約10倍高かった。各時期の地点間の差異は小さいため、調査海域における動物プランクトンの発生量や種類などの季節的な違いを反映している可能性もある。各季節において採取されたプランクトンの種類の同定を行ったところ、植物プランクトンではどちらの季節も渦鞭毛藻、珪藻が主であり、季節的な差異はなかった。また、動物プランクトンでも夏季の方が秋季に比べて個体数が多いが、カイアシ類のノープリウス幼生が主であり、目立った違いはみられなかった。なお、久米島西方沖でも植物プランクトンと動物プランクトンの種類に目立った違いはなかったが、とりわけ動物プランクトンの個体数が対馬海峡に比べて少なかった。瀬戸内海での調査でも、すべて同じ時期に採取しているにもかかわらず、年度毎にプランクトン中のT-Hg濃度が大きく異なっており、季節変動以外の要因が考えられる。対馬海峡における動物プランクトン中のT-Hg濃度と水質特性との関係を調べた結果、図(3)-15に示したように、Chl-a濃度が上昇するにつれて、動物プランクトン中T-Hg濃度が低くなる傾向がみられた。Chl-a濃度は植物プランクトンの存在量を示す指標の一つであり、Chl-a濃度が高ければ、植物プランクトンの存在量が多いことを表す。従って、海域における水銀存在量がほぼ一定であれば、増殖によって個々の植物プランクトンに取りこまれる、もしくは吸着する水銀量が減るという希釈効果が生じることが期待される。個々の動物プランクトンが植物プランクトンを食べる量がそれほど変化しないと仮定すれば、結果的に低濃度の水銀を含む植物プランクトンを捕食する動物プランクトン中のT-Hg濃度も高くないことが予想される。このことを確認するため、動物プランクトン中T-Hg濃度(湿重量あたり)を海水中D-Hg濃度で割ることで算出される生物濃縮係数(Bio Concentration Factor, BCF)とChl-a濃度との関係をみたのが図(3)-16である。BCFの常用対数値とChl-a濃度とは有意な負の相関関係にあるため、植物プランクトンの増殖による希釈効果が動物プランクトン中T-Hg濃度を決定する一因である可能性は大きい。なお、対馬海峡及び久米島西方沖のBCFの常用対数値は4.65~6.15であり、太平洋中部において得られている値⁴⁴⁾と同程度であった。

魚類への水銀蓄積に関する情報を得るため、対馬海峡において2014年10月~11月(秋季)と2015年8月~9月(夏季)に採取された魚介類中のT-Hg濃度を調べた。結果をそれぞれ表(3)-4と表(3)-5に示した。秋季には21種160検体の魚介類を採取し、魚肉中T-Hg濃度の平均値は湿重量あたり $0.046 \pm 0.049 \mu\text{g/g wet}$ (ppm, N = 160)であった。濃度が最も高いのはアカイサキであり、 $0.21 \pm 0.18 \mu\text{g/g wet}$ (N = 3)であった。160検体のうち魚肉中総水銀の暫定規制値である $0.4 \mu\text{g/g wet}$ を超えるものは1検体しかなかった。この季節には3種の貝類(サザエ、ヒオウギ、カキ)も採取し、可食部のT-Hg

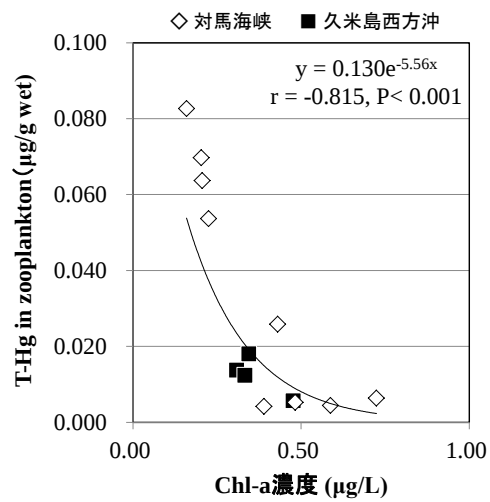
濃度を調べた結果、その平均濃度は $0.010 \pm 0.007 \mu\text{g/g wet}$ ($N = 17$)であった。この値は同季節の動物プランクトン中の濃度とほぼ同程度であった。一方、2015年夏季に水揚げされた魚分類22種136検体の魚肉中の平均T-Hg濃度は湿重量あたり $0.054 \pm 0.063 \mu\text{g/g wet}$ ($N = 136$)であった。濃度が最も高かったのはキダイであり、1検体 ($0.417 \mu\text{g/g wet}$) は魚肉中総水銀の暫定規制値である $0.4 \mu\text{g/g wet}$ を超えていた。カワハギとフエフキダイについては両者とも2015年夏季に有意に低かった。全体的に対馬海峡の魚類中のT-Hg濃度は概ね全国平均値⁴⁵⁾よりも低かった。サブテーマ1の生物移行モデルの基礎データとするため、小型の魚類で検体数の多かったマアジとムツについては魚肉部分のみと内臓を含む体全体におけるT-Hg濃度を比較した(図(3)-17)。一般的には肝臓などの内臓に含まれるT-Hg濃度が高いため、魚肉部分に比べて体全体の総水銀濃度が高くなることが予想されたが、対馬海峡での結果では魚肉中に比べて体全体における総水銀濃度の方が低かった。この濃度差は海域の環境や魚種によっても異なることが予想されるため、今後さらに魚種と検体数を増やして調査する必要がある。

対馬海峡における食物網の全体像を調べるために炭素・窒素安定同位体比を調べた結果、図(3)-18に示したように同じ魚種であっても $\delta^{13}\text{C}$ のバラつきが大きいものもあり、魚類への炭素供給源の多様性が示唆された。 $\delta^{15}\text{N}$ の変動も大きく、食性や生息環境の違いが要因であると考えられる。貝類は海底の付着藻類等を食する傾向があるため、 $\delta^{13}\text{C}$ が高くなり、貝類を主食とする魚の $\delta^{13}\text{C}$ も高い値を示している。動物プランクトンや貝類と魚類までの $\delta^{15}\text{N}$ の値にも開きがあるため、プランクトン以外に魚類の餌となる小型の魚やエビ・カニなどの甲殻類も対象に $\delta^{13}\text{C}$ 及び $\delta^{15}\text{N}$ 、T-Hg濃度を調べていく必要がある。動物プランクトン及び魚肉中のT-Hg濃度の常用対数値と窒素同位体比の相関関係から生物濃縮の度合いを示すTrophic Magnification Slope (TMS)を算出した結果、TMSは秋季に0.115であり、夏季に0.072であった(図(3)-19)。これらの値は駿河湾(0.308)⁴⁷⁾や三陸沖(0.326 ± 0.169)⁴⁸⁾での値よりも低く、世界各地の海域の平均値(0.20 ± 0.10)⁴⁹⁾と比べても低かった。図(3)-18をみても明らかなように、対馬海峡で採取された魚類はプランクトン食の種類が少ないため、プランクトン中のT-Hg濃度の差が秋季と夏季で大きかったにもかかわらず、魚類のT-Hg濃度の季節差がほとんどみられなかったと考えられる。一方、久米島西方沖で採取した動物プランクトンと東シナ海の魚類のT-Hg濃度の常用対数値と窒素同位体比との相関関係はみられず、TMSを算出することができなかった。このことから、本研究の調査海域ではプランクトンから魚類への水銀蓄積の程度はそれほど大きくないことがわかった。

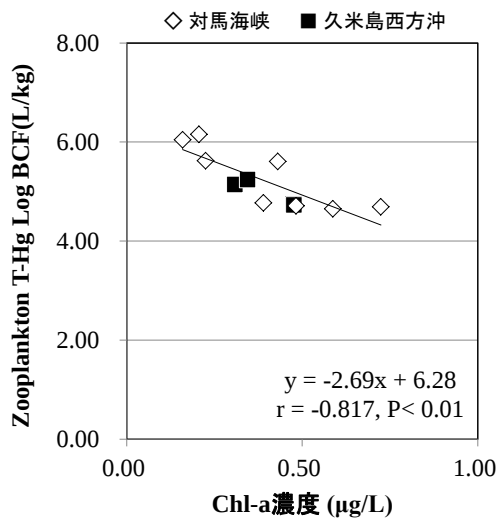
表(3)-3 対馬海峡及び久米島西方沖、瀬戸内海におけるプランクトン中のT-Hg濃度 ($\mu\text{g/g wet}$)

Sea area	Period	N	Total Hg in plankton ($\mu\text{g/g wet}$)				
			Average	$\pm$	SD	Min.	Max
対馬海峡(秋季)	2014年10月	4	0.005	$\pm$	0.001	0.004	0.006
対馬海峡(夏季)	2015年8月	5	0.059	$\pm$	0.021	0.026	0.083
久米島西方沖(夏季)	2016年8月	4	0.012	$\pm$	0.005	0.005	0.018
瀬戸内海	2013年6月	14	0.014	$\pm$	0.012	0.002	0.035
瀬戸内海	2014年6月	14	0.067	$\pm$	0.040	0.027	0.146
瀬戸内海	2015年6月	14	0.006	$\pm$	0.005	0.002	0.017

* 湿重量濃度は、アルテミアの幼生の培養実験によって得られた含水率84.1%を基に乾燥重量濃度から算出した。



図(3)-15 対馬海峡及び久米島西方沖における動物プランクトン中T-Hg濃度とChl-a濃度との関係



図(3)-16 対馬海峡及び久米島西方沖におけるBCFとChl-a濃度との関係

表(3)-4 対馬海峡壱岐島西方沖で2014年秋季に採取された魚の魚肉中T-Hg濃度と全国平均値（厚生労働省, 2010）との比較

魚種		本研究			参考値 ^{※※}			引用元備考
和名	学名	N	平均値±標準偏差 [※]	(最小値 - 最大値 [※])	N	平均値 [※]	(最小値 - 最大値 [※])	
カサゴ	<i>Sebastiscus marmoratus</i>	25	0.082 ± 0.061	(0.035 - 0.320)	47	0.123	(0.020 - 0.360)	
マアジ	<i>Trachurus japonicus</i>	17	0.021 ± 0.027	(0.005 - 0.117)	378	0.049	(- 0.470)	
マサバ	<i>Scomber japonicus</i>	11	0.017 ± 0.009	(0.007 - 0.038)	212	0.151	(- 0.600)	
ササノハベラ	<i>Pseudolabrus sp.</i>	10	0.059 ± 0.028	(0.027 - 0.095)	4	0.038	(0.010 - 0.090)	種不明
カンパチ	<i>Seriola dumerili</i>	10	0.016 ± 0.005	(0.008 - 0.024)	247	0.141	(- 0.440)	
ブリ	<i>Seriola quinqueradiata</i>	10	0.027 ± 0.011	(0.016 - 0.044)	138	0.002	(- 0.340)	ブリ小型
ムツ	<i>Scombrops sp.</i>	10	0.027 ± 0.005	(0.018 - 0.032)	78	0.304	(0.063 - 1.150)	
カマス	<i>Sphyraena sp.</i>	10	0.015 ± 0.006	(0.010 - 0.031)	126	0.113	(- 0.780)	
カワハギ	<i>Stephanolepis cirrhifer</i>	6	0.049 ± 0.033	(0.016 - 0.090)	200	0.043	(- 0.160)	
イサキ	<i>Parapristipoma trilineatum</i>	6	0.028 ± 0.007	(0.018 - 0.037)	171	0.059	(- 0.310)	
ウルメイワシ	<i>Etrumeus teres</i>	5	0.013 ± 0.006	(0.008 - 0.022)	49	0.063	(- 0.160)	
ソウダガツオ	<i>Auxis sp.</i>	4	0.064 ± 0.040	(0.029 - 0.113)	23	0.151	(0.021 - 0.370)	
フエフキダイ	<i>Lethrinus haematopterus</i>	4	0.088 ± 0.056	(0.039 - 0.162)	1	0.120		
キジハタ	<i>Epinephelus akaara</i>	3	0.056 ± 0.012	(0.043 - 0.066)	2	0.040	(0.020 - 0.060)	
サワラ	<i>Scomberomorus niphonius</i>	3	0.015 ± 0.003	(0.012 - 0.019)	121	0.036	(- 0.240)	
アカイサキ	<i>Caprodon schlegelii</i>	3	0.208 ± 0.178	(0.104 - 0.413)	40	0.055	(0.050 - 0.060)	
イラ	<i>Choerodon azurio</i>	3	0.058 ± 0.024	(0.035 - 0.083)	11	0.114	(0.020 - 0.210)	
ウマヅラハギ	<i>Thamnaconus modestus</i>	3	0.022 ± 0.003	(0.020 - 0.025)	34	0.025	(- 0.110)	
アヤマカサゴ	<i>Sebastiscus albofasciatus</i>	1	0.095	-	1	0.130		
キュウセン	<i>Parajulis poecilopterus</i>	1	0.095	-	2	0.030	(0.030 - 0.030)	
テンス	<i>Iniistius dea</i>	1	0.115	-	1	0.120		
トラギス	<i>Parapercis pulchella</i>	1	0.073	-	2	0.045	(0.040 - 0.050)	

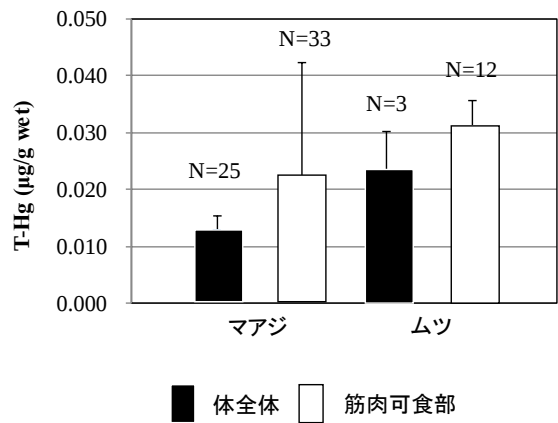
※単位はμg/g

※※厚生労働省 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会乳肉水産食品部会配布資料2-4(平成22年5月18日開催)

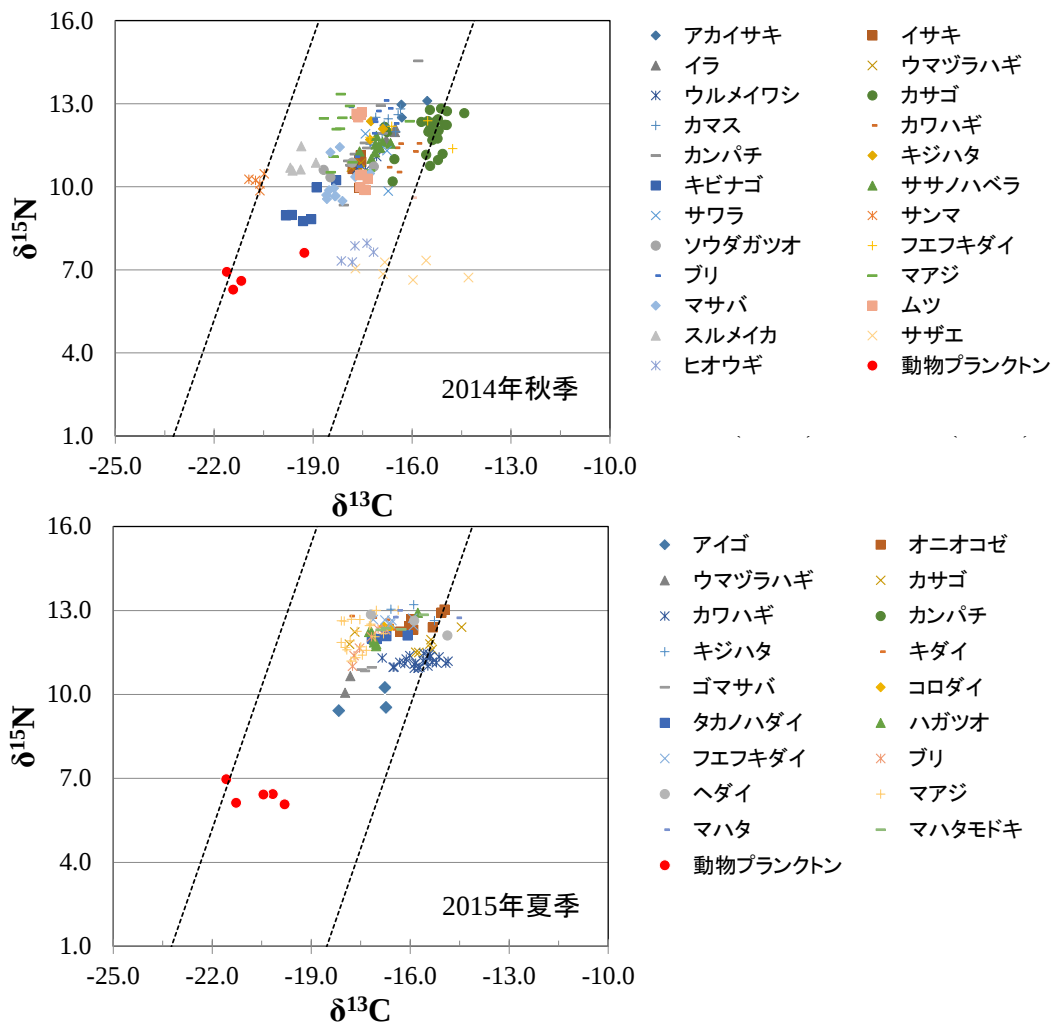
表(3)-5 対馬海峡壱岐島西方沖で2015年夏季に採取された魚の魚肉中T-Hg濃度と全国平均値（厚生労働省, 2010）との比較

魚種		本研究 (μg/g wet)						参考値**			引用元備考
和名	学名	N	平均値	± 標準偏差	最小値	-	最大値	N	平均値	(最小値 - 最大値)	
アイゴ	<i>Siganus fuscescens</i>	3	0.006	± 0.001	0.005	-	0.007	9	0.014	(- 0.050)	
アカアマダイ	<i>Branchiostegus japonicus</i>	1	0.182	± -	-	-	-	23	0.161	(0.070 - 0.310)	
アカイサキ	<i>Caprodon schlegelii</i>	1	0.095	± -	-	-	-	2	0.055	(0.050 - 0.060)	
アカハタ	<i>Epinephelus fasciatus</i>	1	0.254	± -	-	-	-	6	0.203	(0.120 - 0.260)	
イサキ	<i>Parapristipoma trilineatum</i>	1	0.034	± -	-	-	-	171	0.059	(- 0.310)	
イラ	<i>Choerodon azurio</i>	1	0.033	± -	-	-	-	11	0.114	(0.020 - 0.210)	
ウマヅラハギ	<i>Thamnaconus modestus</i>	2	0.009	± 0.004	0.006	-	0.011	34	0.025	(- 0.110)	
オニオコゼ	<i>Inimicus japonicus</i>	7	0.082	± 0.021	0.061	-	0.123	1	0.160	(-)	
カサゴ	<i>Sebastiscus marmoratu</i>	8	0.085	± 0.051	0.046	-	0.207	47	0.123	(0.020 - 0.360)	
カワハギ	<i>Stephanolepis cirrhifer</i>	24	0.012	± 0.005	0.006	-	0.028	200	0.043	(- 0.160)	
カンパチ	<i>Seriola dumerili</i>	2	0.054	± 0.005	0.050	-	0.058	247	0.141	(- 0.440)	
キジハタ	<i>Epinephelus akaara</i>	3	0.070	± 0.057	0.032	-	0.136	2	0.040	(0.020 - 0.060)	
キダイ	<i>Dentex hypselosomus</i>	5	0.212	± 0.136	0.069	-	0.417	54	0.313	(0.080 - 0.840)	
コシナガマグロ	<i>Thunnus tonggol</i>	1	0.237	± -	-	-	-	-	-	-	
ゴマサバ	<i>Scomber australasicus</i> Cuvier	3	0.196	± 0.030	0.176	-	0.230	96	0.153	(- 0.540)	
コロダイ	<i>Diagramma picta</i>	2	0.028	± 0.012	0.020	-	0.036	2	0.060	(0.060 - 0.060)	
タカハノダイ	<i>Goniistius zonatus</i>	5	0.039	± 0.030	0.022	-	0.093	5	0.044	(0.020 - 0.060)	
ニザダイ	<i>Prionurus scalprum</i> Valenciennes	1	0.012	± -	-	-	-	2	0.005	(- 0.010)	
ハガツオ	<i>Sarda orientalis</i>	7	0.112	± 0.039	0.054	-	0.140	24	0.196	(0.078 - 0.381)	
フエフキダイ	<i>Lethrinus haematopterus</i>	7	0.039	± 0.008	0.032	-	0.056	1	0.120		
ブリ	<i>Seriola quinqueradiata</i>	6	0.029	± 0.015	0.019	-	0.057	199	0.145	(- 0.690)	
ヘダイ	<i>Rhabdosargus sarba</i>	3	0.090	± 0.004	0.087	-	0.095	4	0.065	(0.038 - 0.120)	
マアジ	<i>Trachurus japonicus</i>	20	0.020	± 0.010	0.014	-	0.058	378	0.049	(- 0.470)	
マハタ	<i>Hyporthodus septemfasciatus</i>	3	0.068	± 0.013	0.053	-	0.076	19	0.136	(0.050 - 0.240)	
マハタモドキ	<i>Hyporthodus octofasciatus</i>	4	0.062	± 0.016	0.038	-	0.075	-	-	-	
メジナ	<i>Girella punctata</i> Gray	1	0.029	± -	-	-	-	43	0.039	(- 0.230)	
ヤリイカ	<i>Heterololigo bleekeri</i>	12	0.022	± 0.006	0.015	-	0.032	41	0.031	(- 0.180)	
タコ類	<i>Octopoda</i>	2	0.032	± 0.023	0.016	-	0.049	61	0.029	(- 0.100)	

** 厚生労働省 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会乳肉水産食品部会配布資料2-4(平成22年5月18日開催)

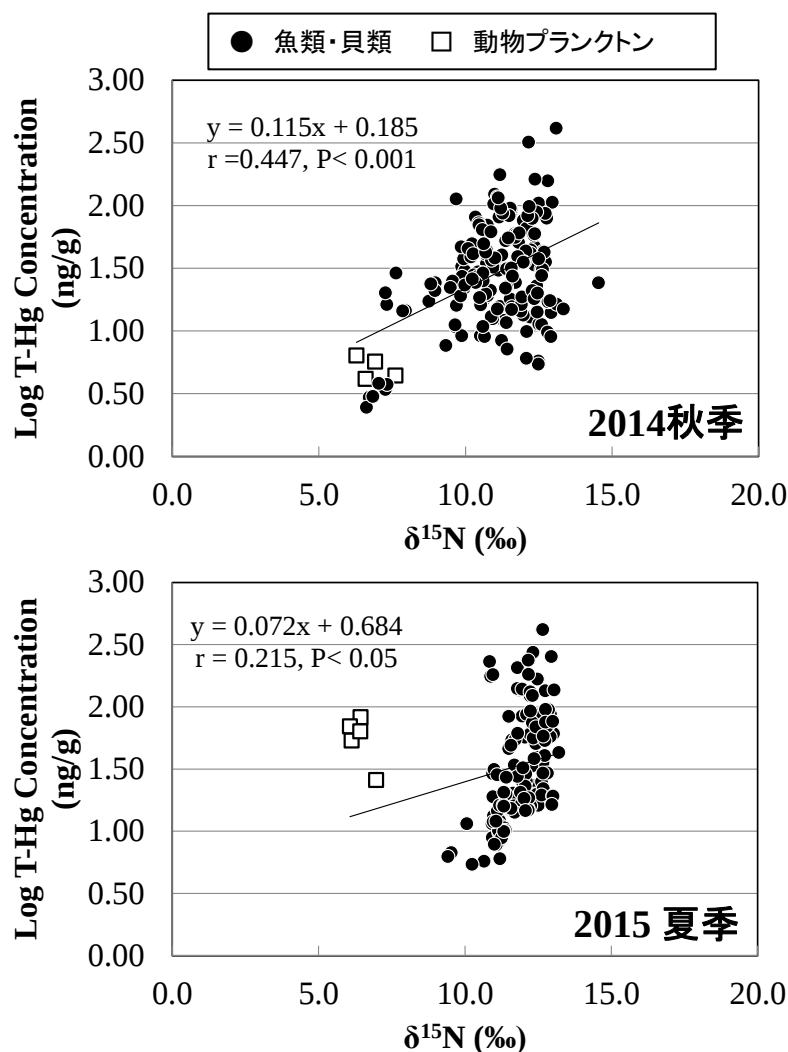


図(3)-17 マアジとムツの魚肉部分と体全体（Whole Body）のT-Hg濃度の比較



図(3)-18 対馬海峡における動物プランクトンと魚介類の $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ の分布

図中の点線は栄養段階が1段階上がるごとに $\delta^{13}\text{C}$ が1.0‰、 $\delta^{15}\text{N}$ が3.4‰上昇することを表す⁴⁶⁾。



図(3)-19 対馬海峡における海洋生物中の窒素安定同位体比と総水銀濃度との関係

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまでに定量が困難であった極低濃度の海水中溶存態メチル水銀と粒子態メチル水銀に関して、既存の分析方法を応用し、試薬量の最適化及び分析に用いる実験器具の管理の徹底により、検出限界濃度が向上した。また、アジア大陸に近い海域である対馬海峡や東シナ海での海水、プランクトン、魚類の水銀に関するデータが得られており、アジア大陸由来物質の輸送による影響を評価する上で有用な基礎データとなることが期待される。とりわけ、東シナ海での溶存態メチル水銀の鉛直分布データはこれまで調査されたことがなく、科学的な価値が高いと思われる。また、東シナ海全域の海面からの水銀放出量についても季節変動等を考慮した推計値が得られており、大気中水銀のバックグラウンド濃度を知る上で有効な科学的情報となると考える。さらに、本研究により海洋生物水銀の生物蓄積パラメータである生物濃縮係数BCFや栄養段階を考慮した

TMSが得られており、生物蓄積モデルの構築や検証において基礎的な知見となることが期待される。これらの成果は、個別にはまだ論文発表等には至っていないものもあるが、基礎的な知見として科学的意義を有すると考える。

（２）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

アジア大陸に最も近い海域における海水中及び海洋生物中の水銀濃度レベルが明らかとなり、アジア大陸の人為的な水銀汚染の影響が懸念される海域ではあるものの、現在のところその影響は顕在化していないことを示した。本研究により、アジア大陸と日本の間に位置する東シナ海全域からの水銀放出量の推計値が得られており、水俣条約に対応した日本の人為的な水銀放出量の削減とその効果を検証する上で必要なバックグラウンドデータとして活用できる。

6．国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7．研究成果の発表状況（※別添.報告書作成要領参照）

（１）誌上発表

<論文（査読あり）>

1) K. MARUMOTO, A. TAKEUCHI, S. IMAI, H. KODAMATANI and N. SUZUKI: *Geochem. J.*, Accepted, Mercury evasion fluxes from sea surfaces of the Tsushima Strait and the Kuroshio Current in the East China Sea.

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

（２）口頭発表（学会等）

1) 丸本幸治、今井祥子：日本海洋学会2015年度春季大会（2015）

「対馬海峡における海水中の総水銀及びメチル水銀の濃度分布」

2) 今井祥子、丸本幸治：平成27年度日本水産学会春季大会（2015）

「瀬戸内海及び対馬海峡におけるプランクトン中総水銀濃度」

- 3) K. MARUMOTO, S. IMAI : The 12th International conference on mercury as a global pollutant (ICMGP2015), Jeju, Korea, 2015

“Observation of dissolved gaseous mercury and mercury evasion flux in surface seawater of some sea areas in western Japan.”

- 4) S. IMAI, K. MARUMOTO, K. MORI : The 12th International conference on mercury as a global pollutant (ICMGP2015), Jeju, Korea, 2015

“Mercury uptake in breeding red spotted grouper (*Epinephelus akaara*) and devil stinger (*Inimicus japonicus*).”

- 5) 丸本幸治、今井祥子：日本海洋学会2016年度春季大会（2016）

「対馬海峡における海水中ガス状水銀の観測と水銀放出フラックスの推定」

- 6) 今井祥子、丸本幸治：平成28年度日本水産学会春季大会（2016）

「対馬海峡における生物中総水銀濃度と窒素安定同位体比の関係」

- 7) K. MARUMOTO, S. IMAI : The 26th Goldschmidt Conference, Yokohama, Japan, 2016

“Vertical profile of mono- methyl mercury in seawater of the Genkai Sea, Japan.”

- 8) 丸本幸治、武内章記、児玉谷 仁、今井祥子：第25回環境化学討論会（2016）

「東シナ海における海面からの水銀放出フラックスの推定」

- 9) 今井祥子、丸本幸治：第25回環境化学討論会（2016）

「対馬海峡における海洋生物中水銀モニタリング調査」

- 10) 丸本幸治、武内章記、児玉谷仁、今井祥子、小畑元、張勁：2016年度地球化学会第63回年会

「東シナ海黒潮海流域における海水中水銀の形態別濃度とその鉛直分布」

- 11) 丸本幸治、武内章記：第26回環境化学討論会（2017）

「日本近海における海水中メチル水銀の濃度、形態、鉛直分布」（アブストラクト提出済み）

（３）知的財産権

特に記載すべき事項はない。

（４）「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（６）その他

特に記載すべき事項はない。

８．引用文献

- 1) Nriagu J.O.: A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals, *Nature*, 338, 47-49 (1989).
- 2) Schroeder W.H., Munthe J.: Atmospheric mercury - An overview-, *Atmos. Environ.*, 32(5), 809-822 (1998).
- 3) United Nations Environment Programme, UNEP.: Global Mercury Assessment –Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport-, UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, (2013).
- 4) Engstrom, D.R. et al.: Atmospheric Hg emissions from preindustrial gold and silver extraction in the Americas: A reevaluation from lake-sediment archives, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 6533-6543 (2014).
- 5) Mason, R. P. et al.: Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications, *Environ. Res.*, 119, 101-107 (2012).
- 6) Hammerschmidt, C. R., Bowman, K. L.: Vertical methylmercury distribution in the subtropical North Pacific Ocean, *Mar. Chem.*, 132-133, 77-82 (2012).
- 7) Bowman, K. L. et al.: Mercury in the North Atlantic Ocean: the U.S. GEOTRACES zonal and meridional sections, *Deep-Sea Res. Part II*, 116, 251-261 (2015).
- 8) Bowman, K. L. et al.: Distribution of mercury species across a zonal section of the eastern tropical South Pacific Ocean (U.S. GEOTRACES GP16), *Mar. Chem.*, 186, 156-166 (2016).
- 9) 弓田有紀枝ほか: 環境からの日本人の水銀摂取量, *安全工学*, 36(3), 153-158 (1997).
- 10) Sunderland, E. M.: Mercury exposure from domestic and imported estuarine and marine fish in the U.S. seafood market, *Environ. Health Perspect.*, 115(2), 235-242 (2007).
- 11) Liss, P. W., Slater, P. G.: Flux of gases across the air-sea interface, *Nature* 247, 181-184 (1974).
- 12) Nightingale, P. D. et al.: In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 14(1), 373-387 (2000).
- 13) Liss, P.S., Merlivat, L.: Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis, in *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, edited by Buat-Menard, P., pp.113-127, D. Reidel, Dordrecht, Netherlands (1986).
- 14) Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 97 (C5), 7373-7382 (1992).
- 15) Loux, N. T.: A critical assessment of elemental mercury air/water exchange parameters. *Chem. Spec. Bioavail.*, 16(4), 127-138 (2004).
- 16) Andersson, M.E. et al.: Determination of Henry's law constant for elemental mercury, *Chemosphere* 73, 587-592 (2008).
- 17) U.S. Environmental Protection Agency: Method 1631 Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, ERA-821-R-02-019, United States (2002).
- 18) 環境省: 水銀分析マニュアル, 「水銀分析マニュアル」策定会議, (2004). [http://www.nimd.go.jp/kenkyu/docs/march_mercury_analysis_manual\(e\).pdf](http://www.nimd.go.jp/kenkyu/docs/march_mercury_analysis_manual(e).pdf) (Accessed on 16 January 2017)
- 19) U.S. Environmental Protection Agency: Method 1630: Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS, EPA-821-R-01-020, United States (2001).
- 20) Marumoto, K., Imai, S.: Determination of dissolved gaseous mercury in seawater of Minamata Bay

- and estimation for mercury exchange across air – sea interface, *Mar. Chem.*, 168, 9-17 (2015).
- 21) Marumoto, K., Imai, S.: Observation of dissolved gaseous mercury and mercury evasion flux in surface seawater of some sea areas in western Japan, *The 12th International conference on mercury as a global pollutant (ICMGP2015)*, (2015).
 - 22) Horvat, M. et al.: Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea, *Atmos. Environ.*, 37, 93-108 (2003).
 - 23) Mason, R. P.: Trace metals in aqueous systems. *Wiley-Blackwell, UK*, pp. 203 (2013).
 - 24) Amyot, M. et al.: Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3606-3611 (1997).
 - 25) Rolfhus, K. R., Fitzgerald, W. F.: The evasion and spatial/temporal distribution of mercury species in Long Island Sound, CT-NY, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(3), 407-418 (2001).
 - 26) Qureshi, A. et al.: Photoreactions of mercury in surface ocean water: gross reaction kinetics and possible pathways. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 644-649 (2010).
 - 27) Deng, L. et al.: Photoreduction of mercury (II) in the presence of algae, *Anabaena cylindrical*, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 91, 117-124 (2008).
 - 28) Wang, C. et al.: Air-sea exchange of gaseous mercury in the East China Sea, *Environ. Pollut.*, 212, 535-543 (2016).
 - 29) Ci, J. Z. et al.: Distribution and air – sea exchange of mercury (Hg) in the Yellow Sea, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2881-2892 (2011).
 - 30) Ci, Z. et al.: Elemental mercury (Hg(0)) in air and surface waters of the Yellow Sea during late spring and late fall 2012: Concentration, spatial-temporal distribution and air/sea flux, *Chemosphere* 119, 199-208 (2015).
 - 31) 貴田晶子, 酒井伸一: 水銀の排出インベントリーと環境排出, *廃棄物学会誌*, 16(4), 191-203 (2005).
 - 32) Zhang, L. et al.: Updated emission inventories for speciated atmospheric mercury from anthropogenic sources in China, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 3185-3194 (2015).
 - 33) Shetty, S. K. et al.: Model estimate of mercury emission from natural sources in East Asia, *Atmos. Environ.*, 42, 8674-8685 (2008).
 - 34) Lin, C.-J. et al.: Estimating mercury emission outflow from East Asia using CMAQ-Hg. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1853-1864 (2010).
 - 35) Matsuyama, A. et al.: Mercury speciation in the water of Minamata Bay, Japan, *Water Air Soil Pollut.*, 218, 399-412 (2011).
 - 36) Sunderland, E. M.: Mercury sources, distribution, and bioavailability in the North Pacific Ocean: Insights from data and models, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 23, GB2010, doi:10.1029/2008GB003425 (2009).
 - 37) Cossa, D.: Mercury in the Southern Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 4037-4052 (2011).
 - 38) Lehnher I. et al.: Methylation of inorganic mercury in polar waters. *Nature Geosciences* 4, 298-302 (2011).
 - 39) Mason, R. P., Fitzgerald, W. F.: The distribution and cycling of mercury in the equatorial Pacific

- Ocean, *Deep-Sea Res., Part I*, 40(9), 1897-1924 (1993).
- 40) Heimbürger, L.-E. et al.: Methyl mercury distributions in relation to the presence of nano- and picophytoplankton in an oceanic water column (Ligurian Sea, North-western Mediterranean), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 5549-5559 (2010).
 - 41) Munson, K. M. et al.: Mercury species concentrations and fluxes in the central tropical Pacific Ocean, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 29, 656-676, doi:10.1002/2015GB005120 (2015).
 - 42) Talley L.: Distribution and formation of North Pacific Intermediate Water, *J. Phys. Oceanogr.*, 23, 517-537 (1993).
 - 43) Ueno H., Yasuda, I.: Intermediate water circulation in the North Pacific subarctic and northern subtropical regions, *J. Geophys. Res.*, 108(C11), 3348, doi:10.1029/2002JC001372 (2003).
 - 44) Gosnell, K. J., Mason, R. P.: Mercury and methylmercury incidence and bioaccumulation in plankton from the central Pacific Ocean, *Mar. Chem.*, 177, 772-780 (2015).
 - 45) 厚生労働省: 魚介類に含まれる水銀の調査結果 (まとめ) , 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会乳肉水産食品部会配付資料2-4, <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2010/05/dl/s0518-8g.pdf>, (Accessed on 20 April 2017) (2010).
 - 46) Post, D. M.: Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods, and assumptions, *Ecology*, 83, 703-718 (2002).
 - 47) Sakata M. et al.: Relationships between trace element concentrations and the stable nitrogen isotope ratio in biota from Suruga Bay, Japan, *J. Oceanogr.*, 71, 141-149 (2015).
 - 48) Riyadi, A. S. et al.: Comparison of tropic magnification slopes of mercury in temperate and tropic regions case studies on the Oregon Coast, USA, Sanriku Coast, Japan, and Jakarta Bay, Indonesia, *Chem. Lett.*, 44, 1470-1472 (2015).
 - 49) Lavoie, R. A.: Biomagnification of mercury in aquatic food webs: A worldwide Meta-Analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 13385-13394 (2013).

(4) 大気中水銀の連続観測によるモデル検証

学校法人新潟工科大学 福崎紀夫

平成26(開始年度)～28年度累計予算額：22,622千円(うち、平成28年度予算額：7,402千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

全球規模で輸送と多媒体の動態過程を包括的に扱う新たに構築されるモデルの検証に必要な大気中形態別水銀の連続観測データを提供することを目的として、新潟県柏崎市藤橋に位置する新潟工科大学北棟屋上においてTekran社製自動測定装置を用いて晩秋から初春期に、ガス状元素態水銀(Hg(0))、ガス状酸化態水銀(GOM)及び粒子に付着した水銀(粒子状水銀、PHg)の連続観測を行った。3年間の観測で、大気中Hg(0)、GOM及びPHgの平均濃度は、それぞれ、1.5 ng/m³、9.3 pg/m³、1.7 pg/m³であった。一方、大気から水銀が除去される過程でのモデル構築に際して必要となる粒子状水銀の粒径分布には、地域的違いと季節変化が予想されるものの、観測時の気温と粒径分布等との関係については報告されていないことから、同地点においてPM_{2.5}-サンプラー(PM_{2.5}-S)とアンダーセンサンプラー(AN-S)の2種のインパクター型の粒径別捕集装置を用いて石英繊維ろ紙上にPMを捕集し粒径分布を測定した。その結果、PM_{2.5}-SではPHg₁₀中の粗大側のPHg_{2.5-10}の占める割合、AN-Sでは全粒子状水銀(T-PHg)中の粗大側の粒子状水銀(C-PHg)の占める割合と気温には両捕集方法とも有意な正の相関性が見られ、暖候期にはPHg中の粗大粒子のPHgの割合が高く、寒候期には逆に微小粒子のPHgの割合が高くなることが判明した。このようなPHg粒径分布の気温依存性のメカニズムについては検討が必要であるが、水銀の乾性沈着量を推計手法によって求める場合にはPHgの粒径分布の気温依存性に考慮する必要がある。さらに、水銀の湿性沈着報告値が少ない本邦日本海側地域における湿性沈着データを取得し、モデル検証のために提供することを目的に、同地点で降水中水銀濃度の測定を行った。2014年7月4日から2017年1月30日の間に捕集された降水中的水銀濃度は、降水量重み付け平均値で6.9 ng/L、週毎の平均沈着量は317 ng/m²、年間の沈着量は16.5 μg/m²であり、これまで他地域で報告されている沈着量の範囲にあった。

[キーワード] 大気中水銀、形態別連続観測、粒子状水銀、粒径分布、湿性沈着

1. はじめに

水銀に関する水俣条約¹⁾の採択により、各国で排出削減対策が講じられていくことになるが、その対策効果の検証が求められている。大気中には各種の発生源から水銀が放出され、放出された水銀は、湿性及び乾性沈着により大気から除去され、水圏で植物プランクトン—動物プランクトン—小型魚類—大型魚類の食物連鎖により有機水銀として生物濃縮される²⁾。大気中において水銀の大部分はガス状の元素態水銀(Hg(0))として存在するほか、ガス状酸化態水銀(GOM)、及び、粒子に付着した水銀(粒子状水銀、PHg)として存在する³⁻⁶⁾。これらの化学種別濃度として、Tekran社製の大气中自動測定装置を用いた世界各地の測定値が多数報告されており、また、総説もなされている²⁻¹¹⁾が、本邦日本海側地域での測定値は限られたものとなっている。本邦日本海側地域が面

するアジア地域では、石炭燃焼などに伴う水銀を含む大気汚染物質の排出量が多く、また、それらの長距離越境移流も懸念されている。このようなことから本サブテーマでは、Tekran社製大気中自動測定装置を用いてモデル検証データとして提供することを目的に本邦日本海側地域に属する柏崎市において、越境移流が懸念される冬季に大気中水銀の形態別濃度測定を実施した。

Hg(0)は反応性が低く水に溶けにくいことから湿性及び乾性沈着により大気中から除去されにくく、大気中における滞留時間は少なくとも数か月から2年程度と、GOMの数時間から数日やPHgの数週間よりも長いと推定されている^{2,11)}。したがって、Hg(0)は長距離にわたって輸送されるのに対して、GOMとPHgの輸送距離は限られたものとなる¹²⁻¹⁴⁾。GOMは、HgCl₂、HgBr₂、HgOなどが主要な化学種とされ⁶⁾、また、GOMが大気中の浮遊粉じんに着着することによりPHgが生成すると考えられている¹⁵⁾。PHgとGOMは乾性沈着速度が大きいことと降水によって除去されやすいことから、大気沈着の観点からはより重要な化学形態と考えられている^{16,17)}。PHgの乾性沈着には地表面特性とその粒径が大きく影響する¹⁷⁻²²⁾ことから、乾性沈着量を推計するには大気中におけるPHgの粒径分布モニタリングは重要である。しかしながら、これまで、PHgの粒径分布として、Wangら(2006)による北京市での²²⁾、Xiuら^{13,23)}及びChenら²⁴⁾による上海市での、また、Gildemeisterらによる米国デトロイト市での²⁵⁾、Zhuらによる南京市での¹⁶⁾測定結果から主に都市域では2山型を示すものの季節的な違いがあることが報告されているが本邦での観測結果は報告されていない。このように粒子状水銀の粒径分布には沿岸、内陸あるいは都市地域などの地域的違いと季節変化が予想されるものの、観測時の気温と粒径分布等との詳細な関係については報告されていない。本サブテーマでは、大気中粒子状水銀の除去過程のモデル構築に必要な粒子状水銀の粒径分布の季節変化について実証的なデータを提供するために、粒子状水銀の気温依存性に関する観測を行った。

さらに、本邦日本海側地域では長距離越境移流が懸念されているものの水銀の湿性観測データが少ないことから、本サブテーマでは文献値を収集するとともにサブテーマ3と連携しつつ、日本海側地域に位置する柏崎市において、湿性沈着量データとしてモデル検証データとして提供することを目的に降水時開放型捕集装置を用いて降水を採取し、水銀(Hg)及び主要・微量成分濃度を測定した。

2. 研究開発目的

本邦日本海側地域での大気中水銀の形態別連続観測測定値は限られたものとなっていることから、本サブテーマでは全球規模で輸送と多媒体の動態過程を包括的に扱う新たに構築されるモデルの検証に必要な形態別連続観測データを提供することを第1の目的とした。また、粒子状水銀の粒径分布には沿岸、内陸あるいは都市地域などの地域的違いと季節変化が予想されるものの、観測時の気温と粒径分布等との詳細な関係については報告されていないことから、大気から水銀が除去される過程でのモデルの構築に際して必要となる粒子状水銀の粒径分布に関する知見を得ることを第2の目的とした。さらに、本邦日本海側地域における水銀の湿性沈着データを提供するとともに、大気中水銀濃度を含め他地域におけるこれまでの観測データを収集しモデル検証に提供することを第3の目的とした。

3. 研究開発方法

(1) 大気中形態別水銀の連続観測

新潟県柏崎市藤橋に位置する新潟工科大学北棟屋上においてTekran社製大気中形態別水銀自

動測定装置(Model 1130,1135,2537B)を用いて(図(4)-1)、ガス状元素態水銀(Hg(0))、ガス状酸化態水銀(GOM)及び粒子に付着した水銀(粒子状水銀、PHg、本装置では粒径が2.5μmを超えるPHgはインパクターで除去している)の連続観測を、平成26年10月28日～平成27年3月31日、平成27年10月28日～平成28年4月3日、平成28年10月28日～平成29年3月28日に行った。

大気中形態別水銀の測定に使用したTekran社製自動形態別水銀測定装置の仕様と性能を表(4)-1に示す。使用した形態別水銀測定装置捕集部(Tekran社製model 1130ガス状酸化態水銀測定装置及びmodel 1135粒子状水銀測定装置)の構造図を図(4)-2に示した。



図(4)-1 Tekran社製大気中形態別水銀自動測定装置

表(4)-1 自動形態別水銀測定装置の仕様と性能

○ガス状元素態水銀、酸化態水銀、粒子状水銀分析装置	
酸化態水銀捕集部	Model 1130(Tekran)
粒子状水銀捕集部	Model 1135(Tekran)
水銀測定機	Model 2537B(Tekran)
○能力(Tekran社資料より)	
検出下限：	0.1ng/m ³ (5Lサンプル)
測定範囲：	0.1-10,000ng/m ³
捕集粒径特性：	粒径2.5μm以下
流量：	酸化態・粒子状水銀捕集：10L/min、元素態水銀の測定：1.0L/min
試料採取間隔：	180min(ガス状水銀 5 min/回、酸化態・粒子状水銀 120 min/回)

導入部より吸引された大気は、壁面に塩化カリウムを塗布した石英製デニューダ管において酸化態水銀が捕集され、次いで石英フィルター製トラップによって粒子状水銀が捕集された後、大気中ガス状元素態水銀が測定機に導入される。大気中酸化態水銀及び粒子状水銀は一定時間(2時間)捕集され、その後加熱して濃度測定を行う。酸化態水銀及び粒子状水銀を捕集している2時間の間、測定機はガス状水銀の測定を行い、続く1時間において二価水銀及び粒子状水銀の測定を行う。形態別水銀測定装置(Tekran社製model 2537B)の定量部の構造を図(4)-3に示す。水銀測定捕集部より流れてきた試料は2本装備されている金カラムのいずれか一方に捕集される。一定時間(5分間)大気試料を捕集した後、金カラムを加熱することで濃縮した水銀を脱着し、原子蛍光検出器によって水銀濃度を測定する。一方の金カラムが加熱脱着、及び測定を行っている間、大気試料はもう一方の金カラムに捕集され、2本の金カラムが交互に捕集と測定を行うことで連続して測定を行う。

ガス状元素態水銀について正しい測定値が得られていることを確認するため、水銀標準ガスの

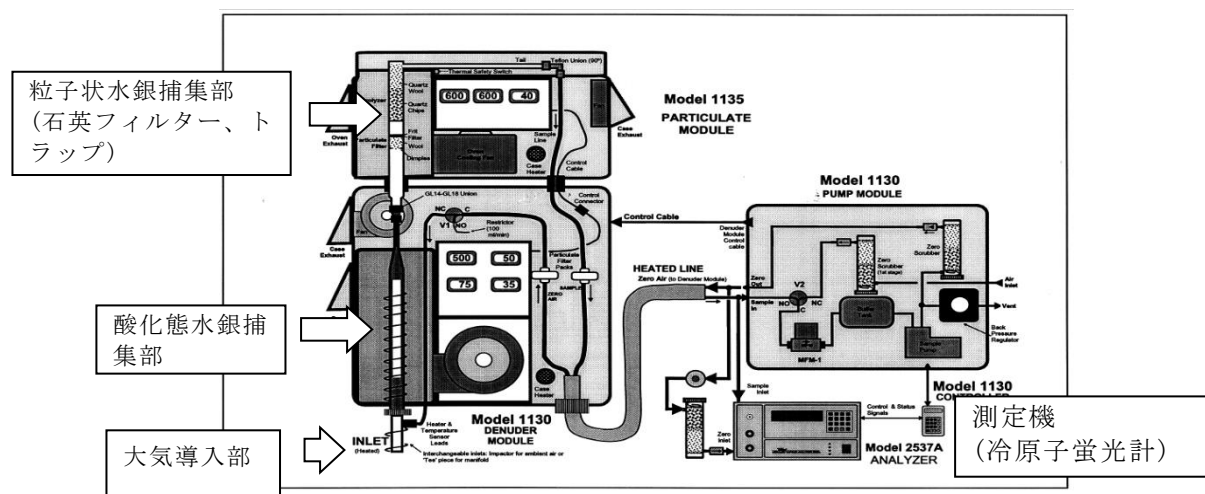
添加回収試験を概ね3週間毎に行い100%前後の回収率を得た。また、風向風速をはじめとする気象観測データを入手した。

(2) 大気中粒子状水銀の粒経別濃度測定

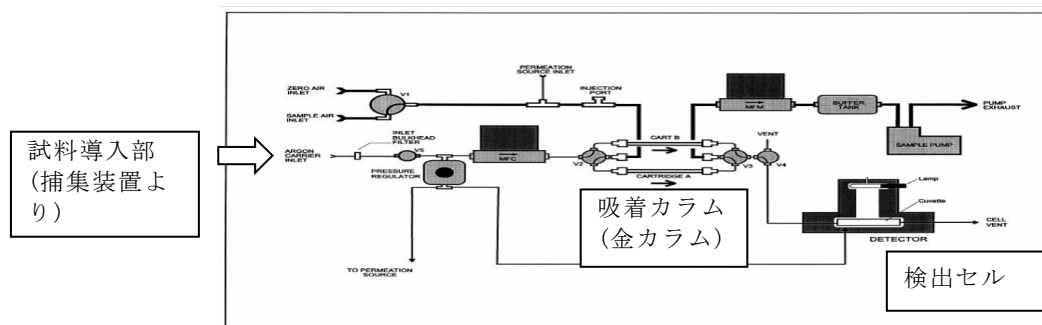
1) 試料の捕集

ア) 試料捕集地点

試料捕集は新潟県柏崎市藤橋地区に位置する新潟工科大学 (NIIT、北緯37.20°, 東経138.34°)の北棟 (3階建て) 屋上において実施した。NIITの位置する柏崎市藤橋地区は、日本海に面する海岸線から南西に5.4km内陸に入った田園地帯であるが、北方4~6kmには市街地が、東方約0.5~5km



図(4)-2 形態別水銀測定装置の構造図(測定装置マニュアルより)



図(4)-3 形態別水銀測定装置(測定機)構造図(測定装置マニュアルより)

には工場地帯が、西方4kmには廃棄物の中間処理施設等が立地し、北方約2kmには高速道路（北陸道）が走っている。なお、NIITの北方約4kmに位置する柏崎一般大気測定局における大気中浮遊粒子状物質 (SPM)の測定値を、大気汚染物質広域監視システムサイトから入手するとともに一部のデータについては新潟県から提供を受けた。気温及び降水量等の気象データはNIITの北北西約2kmにある気象庁AMEDAS観測局（柏崎）のデータ(気象庁:過去の気象データ)をダウンロードして用いた。

イ) 試料捕集装置及び期間

本研究では、試料の採取にアーティファクトと水銀及び他成分の測定を考慮して2種類のサンプラーを用いた(図(4)-4)。第1のサンプラーは柴田科学社製ローボリウムアンダーセンサンプラー

AN-200 (AN-S) であり、捕集には石英繊維ろ紙 (PALLFLEX TISSUQUARTZ 2500QAT-UP) を、アクリル樹脂製のカッターを用いて直径80mmに切り抜き、800℃で4時間以上加熱し、放冷後デシケータ中に保存したものを用いた。このろ紙をAN-Sの各段及びバックアップ部に装着し、28.3 L/minで大気を2週間吸引しPHg濃度と主要水溶性成分の粒径分布を測定した。AN-Sの各段の分級範囲は、0段: >11.0 μm 、1 段: 11.0 -7.0 μm 、2段: 4.7-7.0 μm 、3段:3.3-4.7 μm 、4段:2.1-3.3 μm 、5段:1.1-2.1 μm 、6段: 0.65-1.1 μm 、7段:0.43-0.65 μm 、Backup: <0.43 μm である。AN-Sで捕集された各段のPHgから、0～4段のPHgの和を粗大粒子のPHg (C-PHg)、5～7段及びバックアップろ紙に捕集されたPHgの和を微小粒子のPHg (F-PHg)とし、C-PHgとF-PHgの和を全PHg (T-PHg) として解析した。

第2のサンプラーは柴田科学社製PM_{2.5}サンプラーLV-250R (PM_{2.5}-S)であり、AN-Sに用いたものと同じ石英繊維ろ紙から、直径37mmの大きさにろ紙を切り抜き、インパクターウェル部に装着し粗大粒子 (PM_{2.5-10}) を捕集した。また、微小粒子 (PM_{2.5}) 捕集には同じ石英繊維ろ紙から直径47mmの大きさに切り抜いたものを装着し16.7 L/minで大気を吸引しPM_{2.5}濃度及びPHg 濃度を測定した。PM_{2.5}中のPHgをPHg_{2.5}、PM_{2.5-10}中のPHgをPHg_{2.5-10}とし、それらの和をPHg₁₀として解析した。この装置ではフィルター部の温度は常に外気温との差が5℃以内になるように制御されており、捕集室内の気温変化によって捕集されたPM_{2.5-10}及びPM_{2.5}へのHg(0)・GOMの吸着 (正のアーティファクト) 及び捕集された粒子中に含まれるHgの気散(負のアーティファクト)は防がれる機構となっている。なお、ろ紙法によるPHgの捕集には、Landisら⁷⁾ 及びLymanらが指摘しているように^{26,27)}粒子状物質へのGOMの吸着による正のアーティファクトと逆にPHgからの気散による負のアーティファクト²⁸⁾の可能性が指摘されているが、AN-Sの各段でのHgのロスは無視しうることが、また、石英繊維ろ紙へのガス状水銀の吸着も無視できことが報告されている¹⁴⁾。しかし、大気中のオゾン(O₃) 濃度が高いときHg(0)が酸化されGOMとなり、GOMが粒子に吸着してPHgが濃度上昇する可能性が指摘されている²⁷⁾が、ここではそれらを考慮せずろ紙上に捕集されたものをPHgとして解析した。したがって、ここで得られたPHgの粒径分布はこれらのアーティファクトの可能性を含んだものとして考える必要がある。

AN-Sを用いた試料捕集期間は、2014年7月7日から2017年3月1日までであり、この間2週間毎のPHg測定を行った (試料数68)。また、PM_{2.5}-Sによる測定は、2014年7月24日から2017年3月1日までとし、この間1週間毎に通日・連続捕集を行った (試料数136)。

2)浮遊粉じん量・水銀及び水溶性成分の測定

PM_{2.5}-Sによる測定では試料捕集前後のろ紙はデシケータ内とともに数日間乾燥後、重量を測定し、前後の重量差から浮遊粉じん量を求め、サンプリング空気量で除してPM_{2.5-10}及びPM_{2.5}濃度を求めた。

水銀量の測定にはサンプリング後のろ紙からアクリル樹脂製カッターでその1/4を切り取り、日本インスツルメンツ社製MA-2水銀測定装置を用いて水銀を加熱気化-金アマルガム捕集-加熱気化-冷原子吸光分析法^{29,30)}により測定した。標準物質にはNIST 1633a (coal fly ash)を用いた。重量測定後のサンプリング済みのろ紙は可能な限り早急に水銀分析に供したが、これができない場合は分析までは冷凍庫に保管した。

GOMがPMに吸着する場合には、NaClやNaNO₃などPMの構成成分に依存する⁶⁾とする報告があることから本研究では、水溶性成分について検討した。水溶性成分は、捕集後のろ紙の1/4を使用し環境省微小粒子状物質成分分析ガイドライン³¹⁾にしたがって測定し、その粒径分布とPHgとの関連

性を検討した。陽イオン、陰イオンの測定に使用したイオンクロマトグラフは、それぞれ、DIONEX ICS-1500、DIONEX ICS-2000である。PM_{2.5}-Sを用いたPHg測定も同様に行った。



図(4)-4 アンダーセンサンプラーAN-200(左)及びPM_{2.5}サンプラーLV-250R(右)

(3) 降水に伴う水銀沈着量測定

降水試料の捕集は、新潟工科大学屋上で実施した。降水試料の捕集は、2014年7月4日から2017年1月30日の間に、原則として毎週月曜日を交換日として1週間毎に行った。降水の捕集には、小笠原計器製作所製自動降水採取器US-330-Hを2台用いてウェットオンリー手法で採取した。1台目では水銀測定用の試料捕集として、上記サンプラーのロート部にガラス製ロートを装着し、テフロン管を通して5Lテフロン瓶に貯水した。これらは1%硝酸水溶液に1週間程度浸したのちに純水で洗浄後使用した。2台目では主要成分と微量金属成分の測定用としてテフロン製ロートを使用し、シリコン製のゴム管を通して5Lポリエチレン瓶に貯水した。

水銀の測定は、米国EPA1631に準拠し、まず、テフロン製貯水ボトルに直接BrCl(0.2mol/L)を1%(v/v)となるように添加し、12時間以上冷蔵庫中で保存し、その後塩酸ヒドロキシルアミンを加え、さらにSnCl₂を添加してHg(0)として窒素ガスにより分析装置(日本インスツルメンツ社製MA-2000)に導入した。主要イオン種成分(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺)の測定は環境省湿性沈着モニタリング手引書³²⁾にしたがって行い、主要成分の分析精度管理には東アジア酸性雨モニタリングネットワーク精度管理調査用標準試料No.131wを用いた。陽イオン、陰イオンの測定に使用したイオンクロマトグラフは、それぞれ、DIONEX ICS-1500、DIONEX ICS-2000である。微量金属成分(Pb, As, Cr, Zn, V, Ni, Mn, Cd, Sb, Cu)の測定には降水試料に高純度硝酸を0.5mL/50mLを添加して測定した。微量金属成分の測定の精度管理には社団法人日本分析化学会・河川水認証標準物質JSAC0302-3cを用いた。使用したICP-MSは島津製作所製ICPM-8500である。

(4) 大気中水銀濃度、粒子状水銀粒径分布及び湿性沈着量文献値の収集

Atmospheric Environment、Atmospheric Chemistry and Physics、Environmental Science and Technology 誌等に掲載された大気中水銀濃度、粒子状水銀の粒径分布及び水銀の湿性沈着量等に関する文献値を収集した。それらの詳細は、大気中形態別水銀の連続観測、粒子状水銀の粒径分布測定及び降水中水銀分析の項で記した。

4. 結果及び考察

(1) 大気中形態別水銀の連続観測

1) ガス状元素態水銀 (Hg(0)) の測定結果

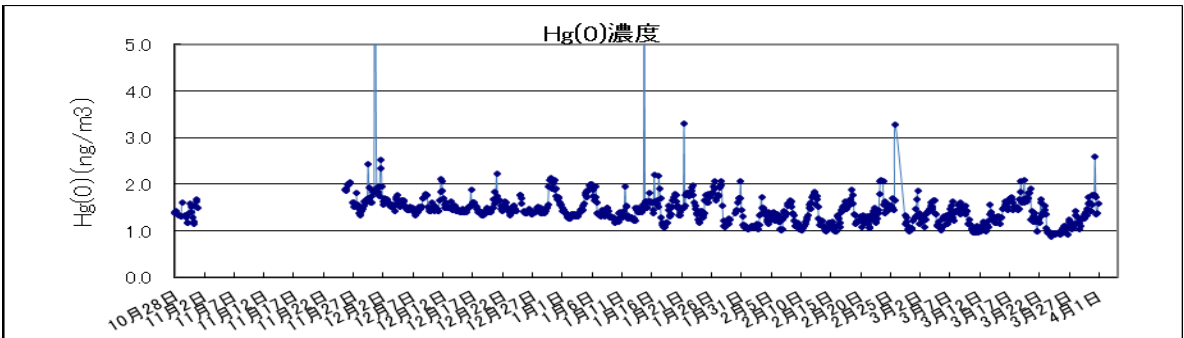
平成26年度(平成26年10月28日から平成27年3月31日まで(平成26年11月1日～平成26年11

月 26 日まで欠測)), 27 年度(平成 27 年 10 月 28 日から平成 28 年 4 月 3 日まで(平成 28 年 1 月 14 日～平成 26 年 2 月 1 日はカラム捕集率に疑義があり参考値))及び平成 28 年度(平成 28 年 10 月 28 日から 29 年 3 月 28 日)に測定された Hg(0)濃度の 5 分間値の概要を表(4)-2 に、濃度変動を図(4)-5 から図(4)-7 に示した。

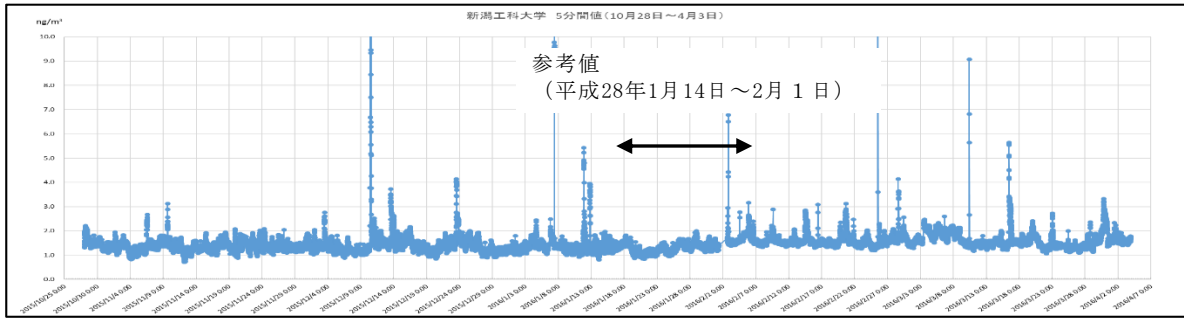
図(4)-5から図(4)-7の濃度変動において短時間的に観測される高濃度は市内の工場・事業場の影響と考えられる。Hg(0)の5分間値は、平成26年度0.68～75.6ng/m³で平均値は1.49 ng/m³、平成27年度0.71～64.8ng/m³で平均値は1.51 ng/m³、平成28年度0.73～45.0 ng/m³で平均値は1.52 ng/m³であった。Hg(0)濃度は3)で示す収集した文献値中、米国ネバダ州Reno^{3,33)}やアイルランドのMace Headでの測定平均値^{34,35)}と同程度であり、PHg、GOMと共に比較的低い値に属する。

表(4)-2 ガス状元素態水銀(Hg(0))の測定結果(5 分間値)

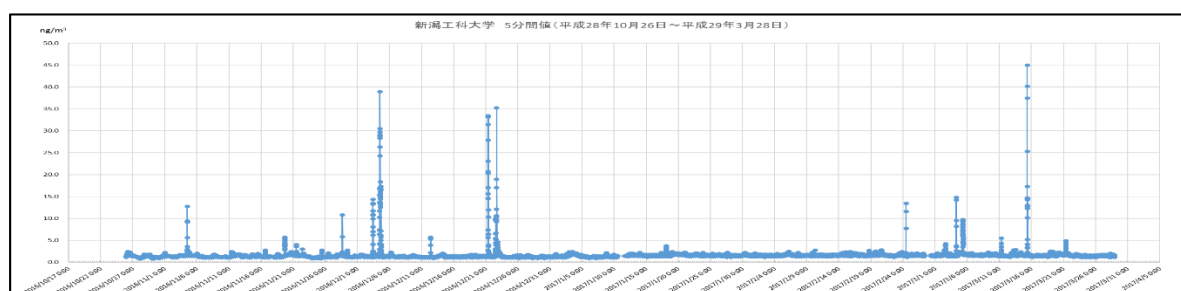
測定期間	平成28年度		平成27年度		平成26年度	
	平成28年10月28日～平成29年3月28日		平成27年10月28日～平成28年4月3日		平成26年10月28日～平成27年3月31日	
項 目	ガス状水銀 (ng/m ³)	発生日時	ガス状水銀 (ng/m ³)	発生日時	ガス状水銀 (ng/m ³)	発生日時
平均値	1.52	—	1.51	—	1.49	—
最小値	0.73	2016/10/30 5:55	0.71	2015/11/12 5:45	0.68	2015/3/21 10:55
最大値	45.0	2016/12/4 12:30	64.8	2016/2/25 12:35	75.6	2014/11/30 16:00



図(4)-5 平成 26 年度ガス状元素態水銀(Hg(0))の測定結果(5 分間値)



図(4)-6 平成 27 年度ガス状元素態水銀(Hg(0))の測定結果(5 分間値)



図(4)-7 平成28年度元素態水銀(Hg(0))濃度の測定結果(5分間値)

2) 形態別大気中水銀濃度測定結果

形態別大気中水銀濃度(Hg(0)、GOM、pHg)の2時間値の概要を表(4)-3から表(4)-5に、その濃度変動を図(4)-8から図(4)-10に示す。平成26年度、27年度、28年度測定におけるHg(0)の2時間値の平均値(最低値～最高値)は、それぞれ、1.49 (0.87～42.2) ng/m³、1.51 (0.84～10.6) ng/m³、1.52 (0.89～15.4) ng/m³であった。各年度の最低値は、0.8～0.9 ng/m³、平均値は1.5 ng/m³前後であったが、最高値は市内に存在すると考えられる工場若しくは事業場排ガスの影響を受け変動が大きいものと考えられる。同様にPHgの平成26年度、27年度、28年度測定における平均値(最低値～最高値)は、それぞれ、8.1(0.00～48.4) pg/m³、7.6 (0.00～158) pg/m³、12.9 (1.2～504) pg/m³であった。平成28年12月3日の10時前後には短時間ではあるがPHgが504pg/m³と極めて高濃度のPHgが観測された。このとき東系の風が2m程度吹いており、Hg(0)濃度は6.01 ng/m³、GOM100pg/m³と、総水銀中のPHgは7.6%、GOM1.5%と高い割合となっており、市内の事業場の影響の可能性が高い。一方、GOMの平成26年度、27年度、28年度測定における平均値(最低値～最高値)は、それぞれ、1.8(0.0～121) pg/m³、1.2 (0.0～48) pg/m³、1.4 (0.0～346) pg/m³であった。平成28年12月22日12時から15時頃には、GOM値が293～346pg/m³の高濃度を記録した。この時のHg(0)濃度は3.55～6.69ng/m³、PHg67～89pg/m³であり、GOMがPHgを大きく上回った。この時間帯には東～南東の3-6m/secの風が吹いており、測定地点の東側に位置する工場団地内の事業場からの影響が考えられるが詳細は不明である。このような高濃度時の測定値も含めた測定値を使用した各形態間濃度の相関性を年度ごとに表(4)-6に示す。形態別濃度間の相関性は年度ごとに違いが見られており、これは高濃度現象時の各形態濃度変動に影響を受けているものと考えられる。3年度とも有意な相関性が見られた形態間濃度は、PHg-GOM間であった。

図(4)-11から図(4)-13に、平成26年度、27年度及び28年度観測の風向別濃度分布図を示す。平成28年度は屋上での気象観測は機器の故障のため中止し、柏崎AMEDAS局の風向データを使用した。平成28年度のHg(0)の濃度分布は他年度とやや傾向が異なるのはこのためと考えられる。Hg(0)、PHg及びGOMとも、北から南東系の風向の時に高濃度傾向が見られており、この方向に立地する工業団地の影響が考えられる。

各年度の日平均値濃度を図(4)-14から図(4)-16に示す。平成26年度のHg(0)、PHg及びGOMの日平均値の範囲は、それぞれ、0.94～7.31 ng/m³、0.73～26.0 pg/m³、0.00～48.0 pg/m³であり、これらの平均値は、それぞれ、1.49 ng/m³、7.75 pg/m³、1.78 pg/m³であった。また、平成27年度観測の参考値期間を除くHg(0)、PHg及びGOMの日平均値の範囲は、それぞれ、1.08～3.34ng/m³、0.25～27.4pg/m³、0.00～4.93pg/m³であり、その平均値は、1.48ng/m³、5.92pg/m³、0.74pg/m³であった。

表(4)-3 平成 26 年度形態別水銀の測定結果 (2 時間値)

観測月	元素態水銀 (Hg(0)) (ng/m ³)			粒子状水銀 (PHg)(pg/m ³)			酸化態水銀 (GOM)(pg/m ³)		
	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値
平成26年10月	1.38	1.16	1.67	4.95	1.65	10.5	0.64	0.00	4.97
平成26年11月	2.89	1.34	42.2	2.70	0	13.5	0.33	0.00	2.31
平成26年12月	1.56	1.33	2.52	4.08	0.30	13.5	0.77	0.00	6.18
平成27年1月	1.52	1.06	6.81	7.84	1.04	26.6	1.37	0.00	24.4
平成27年2月	1.32	0.98	3.27	9.95	0.89	33.3	0.82	0.00	6.40
平成27年3月	1.32	0.87	2.58	11.7	0.79	48.4	4.31	0.00	121
全観測期間	1.49	0.87	42.2	8.06	0.00	48.4	1.78	0.00	121
観測日	-	3/23	11/30	-	11/27	3/23	-	-	3/28

表(4)-4 平成 27 年度形態別水銀測定結果(2 時間値)の概要

観測月	元素態水銀 (Hg(0)) (ng/m ³)			粒子状水銀 (PHg) (pg/m ³)			酸化態水銀 (GOM) (pg/m ³)		
	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値
平成27年10月	1.49	1.25	2.09	3.8	0.75	9.8	0.65	0.00	4.7
平成27年11月	1.37	0.84	2.35	4.8	0.00	158	0.36	0.00	11
平成27年12月	1.45	1.02	10.6	5.3	0.00	55.9	0.36	0.00	8.7
平成28年1月	1.35	0.82	6.09	5.2	0.00	24.4	0.54	0.00	8.4
平成28年2月	1.66	1.33	7.78	8.4	0.45	23.6	1.64	0.00	23
平成28年3月	1.63	1.18	3.21	10.5	1.9	48.9	2.35	0.00	48.4
全観測期間**	1.51	0.84	10.6	7.6	0.00	158	1.18	0.00	48.4
観測日	-	11/12	12/10	-	-	11/26	-	-	3/17

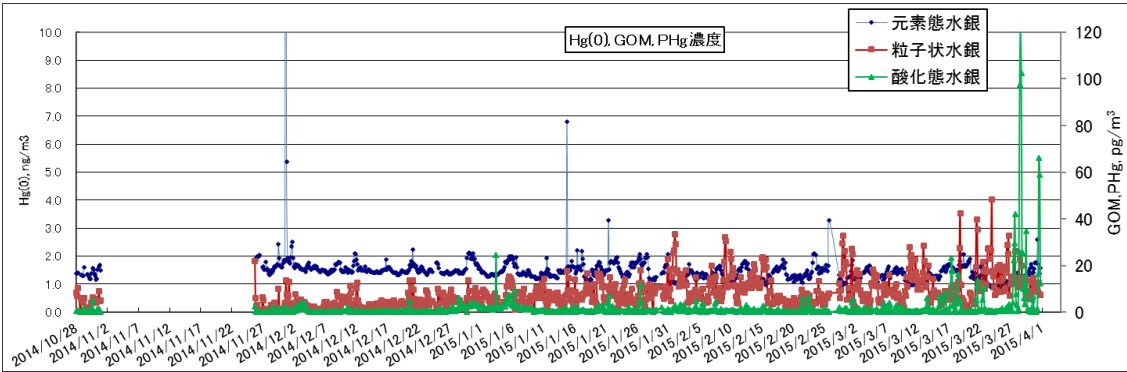
表(4)-5 平成 28 年度形態別水銀測定結果(2 時間値)の概要

観測月	全素態水銀 (Hg(0)) (ng/m ³)			粒子状水銀 (PHg)(pg/m ³)			酸化態水銀 (GOM)(pg/m ³)		
	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値
平成28年10月	1.31	0.89	2.30	7.3	1.19	33.7	0.16	0.00	2.2
平成28年11月	1.37	0.96	3.16	8.5	1.41	75.1	0.34	0.00	14
平成28年12月	1.50	1.03	15.4	16.5	2.18	504	4.18	0.00	346
平成29年1月	1.52	1.04	2.47	10.0	1.22	44.1	0.43	0.00	6.1
平成29年2月	1.59	1.32	2.75	13.6	2.36	34.5	0.74	0.00	8.8
平成29年3月	1.68	1.24	12.5	17.5	2.29	53.2	1.38	0.00	13.9
全観測期間	1.52	0.89	15.4	12.9	1.19	504	1.40	0.00	346
観測日	-	10/30	12/4	-	10/26	12/3	-	-	12/22

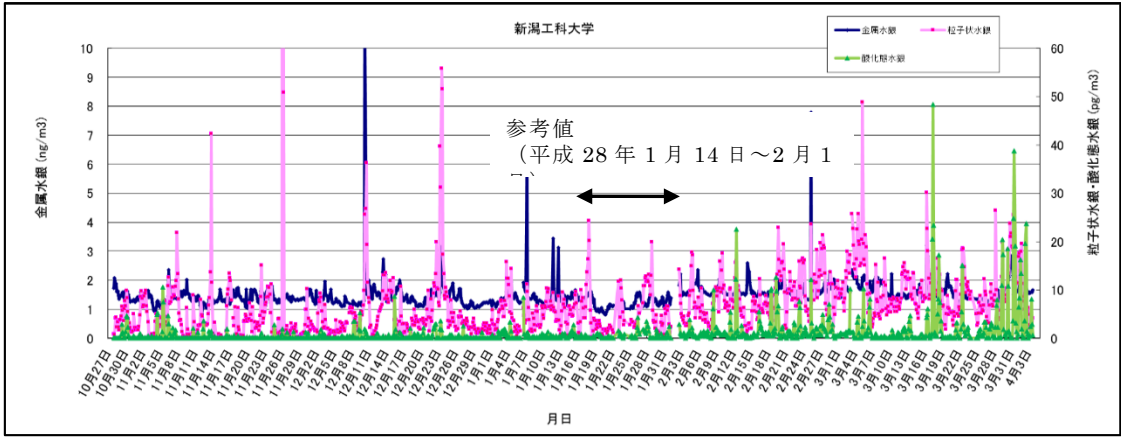
表(4)-6 形態別濃度測定値間の相関係数

		H26年度	H27年度	H28年度
n		731	1046	1168
Hg(0) - PHg		-0.047	0.326**	0.300**
PHg - GOM		0.222**	0.257**	0.360**
GOM - Hg(0)		-0.015	0.131**	0.262**

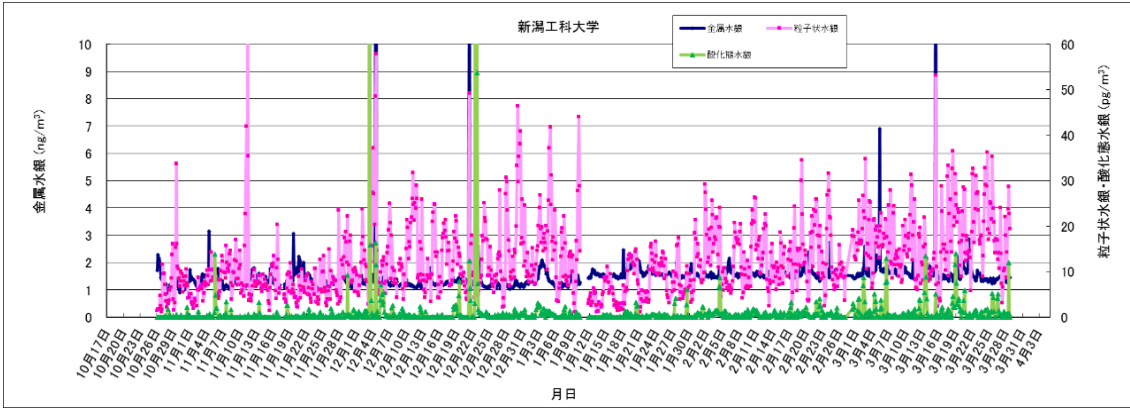
**: p<0.01



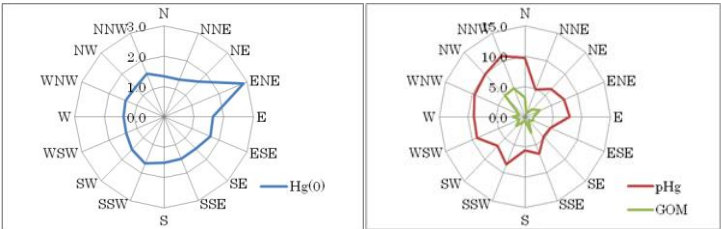
図(4)-8 平成26年10月～平成27年3月の形態別水銀測定結果(2時間値)



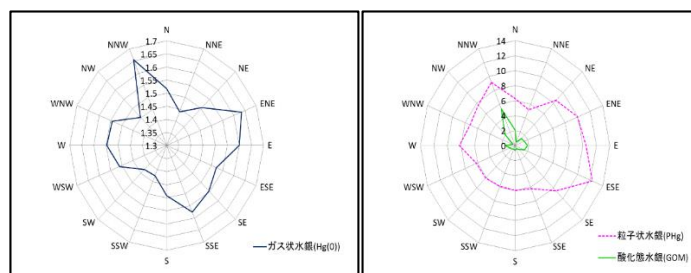
図(4)-9 平成26年10月～平成27年3月の形態別水銀測定結果(2時間値)



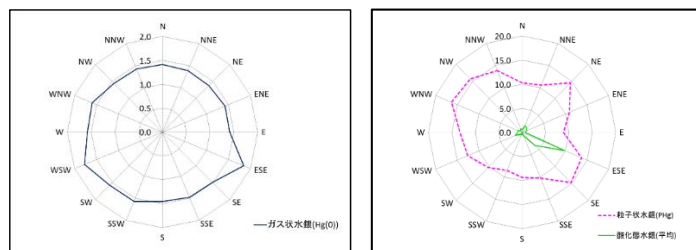
図(4)-10 平成28年10月～平成29年3月の形態別水銀測定結果(2時間値)



図(4)-11 平成26年度風向別濃度分布



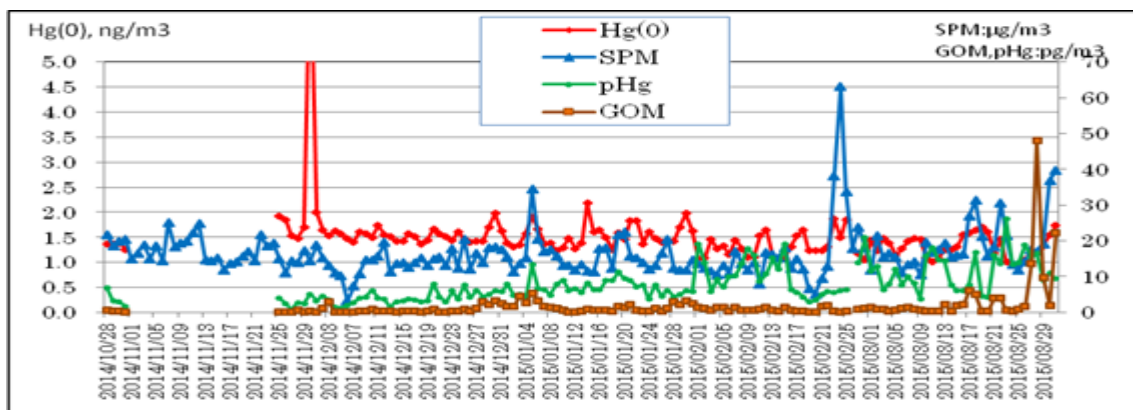
図(4)-12 平成27年度風向別濃度分布



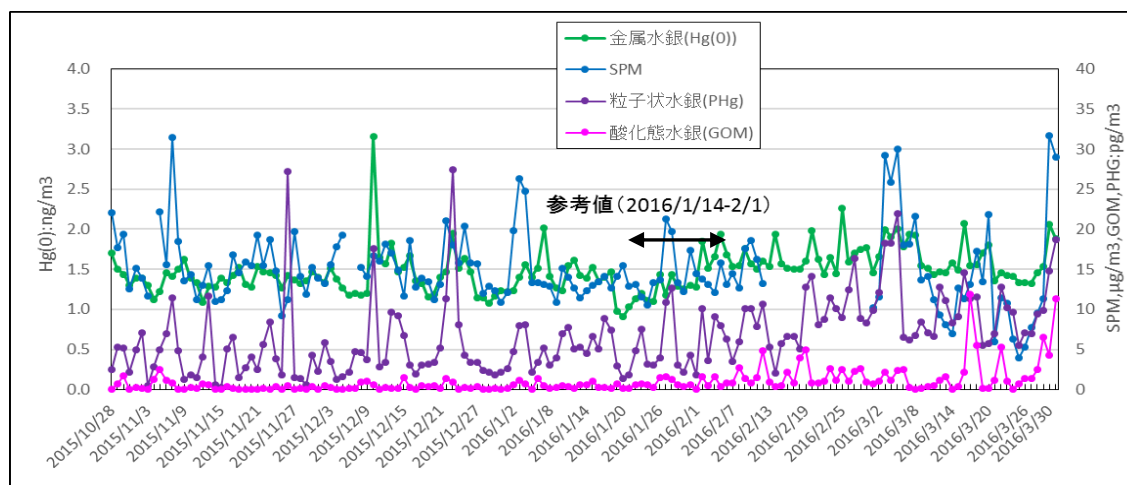
図(4)-13 平成28年度風向別濃度分布(柏崎AMEDAS局風向データ使用)

同じく、平成28年度の測定におけるHg(0)、PHg及びGOMの日平均値の範囲は、それぞれ、 $1.07 \sim 5.24 \text{ ng/m}^3$ 、 $2.04 \sim 80.1 \text{ pg/m}^3$ 、 $0.00 \sim 89.7 \text{ pg/m}^3$ であり、その平均値は、それぞれ、 1.48 ng/m^3 、 11.9 pg/m^3 、 1.46 pg/m^3 であった。ガス状元素態水銀（Hg(0)）の長期暴露に伴う健康影響に関する指針値濃度は 40 ng/m^3 であるので、本測定での日平均値はこの4%程度の値であり健康影響の観点からはリスクは低いものと考えられる。

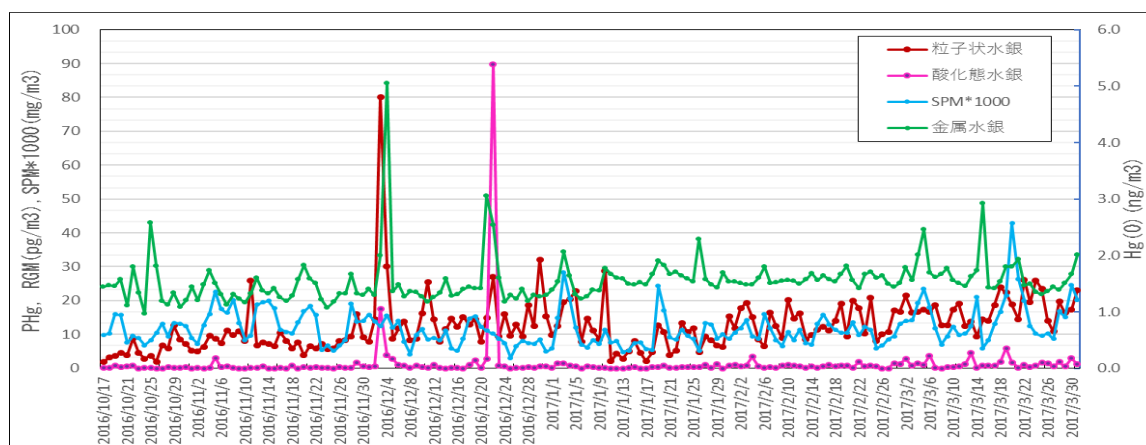
次に、各測定年度において特徴的な濃度推移が見られた時の流跡線解析結果について記述する。平成26年度では、浮遊粒子状物質（SPM）の日平均値が $65 \mu\text{g/m}^3$ を記録した2015年2月23～25日には黄砂の飛来が気象庁により記録されており、後方流跡線解析(図(4)-17(右))においてもこれを裏付ける中国東北部から北朝鮮北部を経る大気の流れが見られたが、このときHg(0)、PHg及びGOMの日平均値は、それぞれ、 $1.49 \sim 1.86 \text{ ng/m}^3$ 、 $5.56 \sim 6.40 \text{ pg/m}^3$ 、 $0.17 \sim 0.35 \text{ pg/m}^3$ と高値とはなっていない。また、GOMが日平均値で最高値 48.0 pg/m^3 を記録した3月28日の流跡線は中国遼東半島-朝鮮半島北西部を経て本邦-北陸地方を経て新潟県南西部から柏崎地域に到達しており(図(4)-17(中))、Hg(0)濃度は 1.20 ng/m^3 と期間全平均濃度 1.49 ng/m^3 よりも低い値であり相関性は見られていない。一方、SPM、Hg(0)、PHgがほぼ同時に濃度上昇が見られた1月5日には、渤海湾-遼東半島から北朝鮮、日本海を横断し柏崎地域に至る流跡線が得られており、これらの物質の同時濃度上昇事例として挙げるができる(図(4)-17(左))。これまでの観測から、SPMとPHgが共に日単位で高値となった場合にアジア大陸からの長距離移流としてみなすことができる場合が多いが、平成27年度観測では(図(4)-15)、このような例は見られなかった。平成28年度観測(図(4)-16)では、平成29年1月3日にSPM、Hg(0)、及びPHgが共にやや高濃度となっており、中国北京付近から北朝鮮北部を経て流入したことが推定される(図(4)-18(左))。また、3月5日には、SPMとHg(0)の高値が観測されており上海付近から韓国南部を経て流入したことが推定される(図(4)-18(中))。3月20日にはSPMが日平均値で $42 \mu\text{g/m}^3$ とやや高値を記録しており、中国東北部からの流入が推定され、弱い黄砂現象があったものと考えられる。このとき、Hg(0)はやや高くなっているが、PHgは低値を記録していた(図(4)-18(右))。



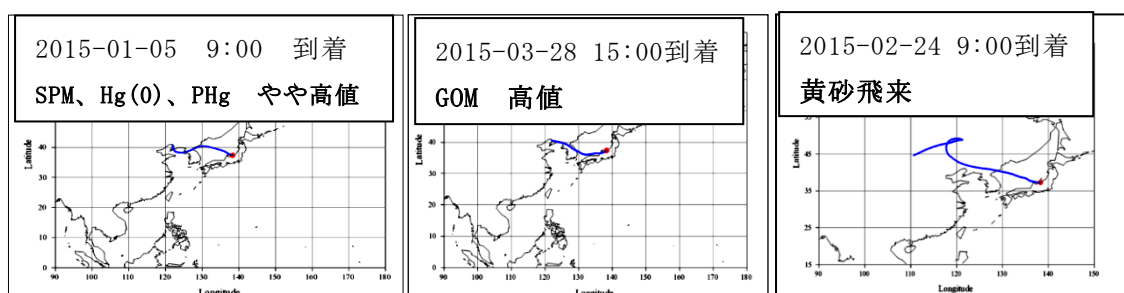
図(4)-14 平成26年10月～平成27年3月の形態別水銀測定結果(日平均値)
(Hg(0)：元素態水銀、GOM：ガス状酸化態水銀、pHg：粒子状水銀)



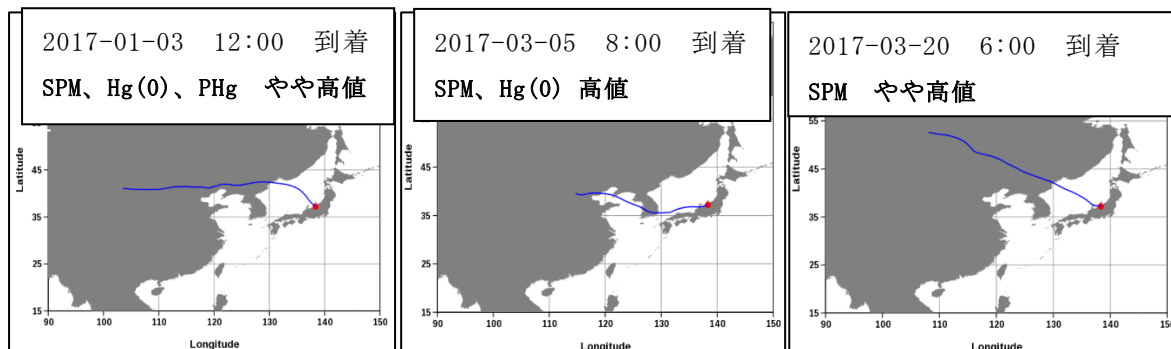
図(4)-15 平成27年10月～平成28年3月の形態別水銀測定結果(日平均値)
(Hg(0)：元素態水銀、GOM：ガス状酸化態水銀、pHg：粒子状水銀)



図(4)-16 平成28年10月～平成29年3月の形態別水銀測定結果(日平均値)
(Hg(0)：元素態水銀、GOM：ガス状酸化態水銀、pHg：粒子状水銀)



図(4)-17 平成26年度観測における後方流跡線解析結果



図(4)-18 平成28年度観測における後方流跡線解析結果

3) 大気中水銀濃度文献値

近年の大気中水銀濃度に関する文献を収集した。これらの中には大気中水銀濃度に関する総説、湿沈及び乾性着量に関する総説も含まれており近年のこの分野における研究の現状と具体的な大気中濃度あるいは降水中濃度並びに沈着量が総括的に記述されている。表(4)-7に近年の大気中水銀濃度文献値を示す。

大気中水銀濃度については、大気中形態別水銀自動測定装置を用いた世界各地におけるHg(0)、GOM及びPHgの連続観測結果が多数報告されている。このうち、Hg(0)のバックグラウンド濃度として、北極地域^{40,46)}での $1\text{ng}/\text{m}^3$ 未満の濃度や南インド洋アムステルダム島⁷¹⁾における $1.03\pm 0.08\text{ng}/\text{m}^3$ などが報告されている。GMOS(Global Mercury Observation System)ネットワークから得られた、近年の北および南半球における大気中Hg(0)のバックグラウンド濃度は、それぞれ、 $1.3\text{--}1.6\text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $1.0\text{--}1.3\text{ ng}/\text{m}^3$ であり、北半球においては冬季から春季に高く、夏季から秋季に低めになることが報告されている⁸⁴⁾。PHgとGOMでは数 pg/m^3 濃度の報告値が多いが、バックグラウンド濃度として、PHgで $0.67\text{pg}/\text{m}^3$ 、GOMで $0.34\text{pg}/\text{m}^3$ 等の値が報告されている⁷¹⁾。

(2) 大気中粒子状水銀(PHg)の粒経別濃度測定

1) $\text{PM}_{2.5}\text{-S}$ による測定結果

$\text{PM}_{2.5}\text{-S}$ による $\text{PM}_{2.5-10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 及び $\text{PM}_{2.5-10}$ と $\text{PM}_{2.5}$ の和(PM_{10})の大気中濃度を柏崎測定局における浮遊粒子状物質(SPM)濃度とともに、年間及び暖候期(4月～10月)・寒候期(11月～3月)別に表(4)-8に示す。全期間の平均値では柏崎局のSPM濃度($16.8\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)と PM_{10} 濃度($16.5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)はよく一致しており、暖候期(a)と寒候期(b)の平均濃度比(表中(b/a))は、柏崎局のSPMでは0.78、本研究での PM_{10} では0.83とほぼ同程度で、両者とも暖候期が寒候期をやや上回っていた。また、

PM_{2.5-10}ではこの平均濃度比は0.71と暖候期で高く、PM_{2.5}では0.91と暖候期でやや高いものの大きな違いは見られなかった。M_{2.5-S}を用いた暖候期及び寒候期別の大気中PHg濃度 (PHg_{2.5-10}、PHg_{2.5}及びPHg₁₀)をTable (4)-9示す。PHg₁₀濃度は、暖候期、寒候期でそれぞれ

表(4)-7 近年の大気中水銀濃度報告値

測定地点			Hg(0)(ng/m ³)		PHg(pg/m ³)		GOM(pg/m ³)		文献
			平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	
Beijing, China	1998		9.7	-	-	-	-	-	36)
Changchun, China	1999-2000		18.4	-	276	-	-	-	37)
Dexter, Detroit, MI, USA	1999-2002		1.49(Med.)		18.3-19.8	-	6.41-22.0		38)
Tuscaloosa, USA	2003		4.05	1.28	16.4	19.5	13.6	20.4	39)
Mace Head, Ireland,	1998-2004		1.72-1.66						35)
Sub-Arctic	2002		0.3-2						40)
South-central New Mexico, USA	2001-2002		1.6	0.4	1.5	2.0	6.8	6.6	41)
Northern Nevada, USA	2005-2006		2.5	3.1	13	12	7	8	42)
East St. Louis, USA	2002		4.6	6	483	1954	737	2862	43)
Detroit, MI, USA	2003	urban	2.2	1.30	20.8	30.0	17.7	28.9	44)
Reno, Nevada, USA	2002-2005		2.3	-	-	-	-	-	45)
Nunavut, Canada	2005	remote (Canadian	1.0	0.4	102.6	124.9	44.4	49.8	46)
Background sites, Korea	2008		1.79-3.79	0.51-1.29	-	-	-	-	47)
11 sites CAMNet, Canada	1995-2005		1.58(TGM)	0.17					48)
Göteborg, SE	2005	urban	1.96	0.38	12.5	5.9	2.5	4.1	49)
Milwaukee, USA	2004-2005		2.48	1.67	11.8	0.3	10.3	0.2	50)
Okinawa Hedo Kepe, Japan	2004	remote	2.04	0.38	3.0	2.5	4.5	5.4	15)
Rocky Mountains, USA	2006-2007	mountain	1.51(2.15 at Asian long-range transport)				-	-	51)
Northern Southeast Asia	2010		2.01-3.25	0.15-1.33	-	-	-	-	52)
Yellowstone National Park, USA	2003		<1-2		<MDL-30		MDL-5		53)
Southern Idaho, USA	2005-2006		1.6	0.6	0.6	1	6.8	12	54)
Northern Nevada, USA	2005-2006		3.0	1.7	9	7	13	18	55)
Great Salt Lake Utah, USA	2006-2007		1.3	0.2	-	-	8	4	56)
Toronto, CAN	2003-2004		4.5	3.1	21.5	16.4	14.2	13.2	57)
Reno, Nevada, USA	2006-2009	urban	2.0	0.7	7	7	18	22	33)
Mexico City, Mexico	2007	urban	7.2	4.8	187	300	62	64	58)
Seoul, Korea	2005 - Feb 20	urban	3.22	2.10	23.9	19.6	27.2	19.3	59)
Guiyang city, China	Aug-09	urban	9.72	10.2	368	676	35.7	43.9	60)
Weeks Bay, Alabama, USA	2005-2006		1.62	0.25	2.7	3.4	4	7.5	61)
Reno, Nevada, USA	2004-2007		1.60	0.5	9	10	26	35	3)
Southern Korea	2012-2013	TGM:fall(6.7),spring(4.8),winter(4.5g(4.0),winter(3.2),summer(3.9)							62)
Detroit, USA	2004		2.47	1.43	18	61	15.5	54.9	63)
Houston, USA	2006	coastal site	1.66	0.36	2.5	5.2	6.9	7.9	64)
Alert, Canada, Arctic	1995-2007		-0.0086 ngm ⁻³ yr ⁻¹ (-0.6% yr ⁻¹) over this 13-year per						65)
Guiyang, China	2009		9.72	10.2	368	676	35.7	43.9	66)
East China, China	2007-2009	coastal/rural	2.31	0.74	-	-	-	-	67)
261 sites, Japan	2011-2012		2.1(TGM)(0.74-5.3)						68)
Nova Scotia, Canada	2010-2011	coastal-rural, coast	1.67	1.01	2.3	3.1	2.1	3.4	69)
Seoul, Korea Chunchen, Korea	2006-2009		3.72, 2.12	2.96, 1.47	13.4, 3.7	125.7	11.3, 2.7	9.5, 2.7	70)
Amsterdam Island(Indian Ocean)	2012-2013	remote	1.03	0.08	0.67	0-12.67	0.34	0-4.07	71)
Mace Head, Ireland	1996-2013	remote	1.4 decreased with -0.016 ± 0.002 ng m ³ yr ⁻¹						35)
富士山頂	2014		3.67	0.74					72)
high-altitudesouthern France	2011-2012		1.86		14		27		73)
本邦・九州	2012-2013	urban, ural	2.22-2.41		3.3-16.9		3.9-10.3		74)
Between China and Korea	2013-2014		2.8	1.1	10.6	12	9.8	9.9	75)
Mid-Atlantic, US	2007-2015		1.41	0.23	8.6	56.8	4.6	33.7	76)
Puertollano, central Spain	2010-2012		0-24						77)
Bohai Sea, Yellow Sea, China	2014		2.03		8.2		2.5		78)
Urban station, Korea	1987-2013		5-2						79)
Monitoring stations across, UK	2003-2013		2-3.8						80)
Bohai Sea, Yellow Sea, China	2013, 2014		2.02	1.08	15	9.1			81)
South Africa	2007-2013		0.91-1.11						82)
Spain, Almaden (contaminated site)	2011-2013		27.4						83)
GEMOS network	2010-2015		1.3-1.7						84)
polar region	2011-2015		1.31-1.45						85)
Greenland firm	1950-2010		1.5-2.4						86)
富士山、山麓・山頂	2009		1.0-5.0(TGM)						87)

れ、 $9.3 \pm 4.0 \text{ pg/m}^3$ 、 $7.4 \pm 3.1 \text{ pg/m}^3$ であり、暖候期濃度に対する寒候期濃度の平均濃度比 (b/a)は、0.80と暖候期濃度が寒候期濃度を上回っていた。PM₁₀のうちPHg_{2.5-10}濃度は、暖候期、寒候期でそれぞれ、 $5.1 \pm 2.1 \text{ pg/m}^3$ 、 $2.9 \pm 1.4 \text{ pg/m}^3$ で暖候期濃度に対する寒候期の平均濃度比は、0.57と暖候期濃度が寒候期濃度を上回り、PHg_{2.5}濃度では、暖候期、寒候期で、それぞれ、 $4.2 \pm 3.2 \text{ pg/m}^3$ 、 $4.8 \pm 2.0 \text{ pg/m}^3$ で平均濃度比は1.14と寒候期濃度が少し高くなっていた。PHg₁₀中に占める粗大粒子の割合 (PHg_{2.5-10}/PHg₁₀) は暖候期0.58であるが、寒候期0.38と寒候期に粗大粒子のPHg濃度が低下していることがわかる。

一方、PM中の水銀含有濃度ではPHg_{2.5-10}の平均値±標準偏差で、暖候期 $0.94 \pm 0.56 \text{ μg/g}$ に対し、寒候期では $0.66 \pm 0.38 \text{ μg/g}$ と暖候期濃度が寒候期濃度を上回り、この平均値の違いはt検定において有意差 (以下の記述での有意差はt検定での有意差、 $p < 0.01$)が見られた。また、PHg_{2.5}では暖候期 $0.37 \pm 0.21 \text{ μg/g}$ に対し、寒候期では $0.51 \pm 0.28 \text{ μg/g}$ と寒候期濃度が暖候期濃度を4割程上回り、この平均値の違いにはやはり有意差 ($P < 0.05$)が見られた。PM全体 (PHg₁₀) では暖候期 $0.54 \pm 0.23 \text{ μg/g}$ に対し、寒候期では $0.55 \pm 0.28 \text{ μg/g}$ と同程度であり有意差は見られない。これらの平均値は、T-PHgとして調査された1981-1983年の新潟平野で測定された中央値⁸⁸⁾ 0.56 μg/g と大きな違いは見られていない。

表 (4)-8 PM_{2.5-10}, PM_{2.5}, PM₁₀ 及び SPM の大気中濃度

		PM _{2.5-10} μg/m ³	PM _{2.5} μg/m ³	PM ₁₀ μg/m ³	SPM ¹⁾ μg/m ³
通年 n=136	最大	28.8	24.3	35.5	36.7
	最小	1.8	0.8	6.0	6.3
	平均	5.8	10.8	16.5	16.8
	標準偏差	3.4	4.4	5.3	5.4
暖候期 ²⁾ n=77	最大	28.8	24.3	35.5	36.7
	最小	1.8	4.4	8.8	9.4
	平均(a)	6.6	11.4	17.9	18.6
	標準偏差	3.7	4.4	5.4	5.6
寒候期 ³⁾ n=59	最大	22.5	22.9	27.8	25.0
	最小	2.2	0.8	6.0	6.3
	平均(b)	4.7	10.4	14.9	14.6
	標準偏差	2.7	4.4	4.6	4.2
(b)/(a)		0.71	0.91	0.83	0.78

1)柏崎測定局での測定結果,2)4月-10月, 3)11月-3月

表(4)-9 PM_{2.5}-Sを用いて測定された大気中粒子状水銀濃度及び浮遊粉じん中水銀濃度

		PHg _{2.5-10} ¹⁾		PHg _{2.5} ²⁾		PHg ₁₀ ³⁾		PHg _{2.5-10} PHg ₁₀
		pg/m ³	μg/g	pg/m ³	μg/g	pg/m ³	μg/g	
年間 n=122	最大値	13.8	3.0	20.0	1.31	23.4	1.63	0.76
	最小値	1.0	0.13	0.9	0.06	1.8	0.13	0.14
	平均値	4.2	0.84	4.4	0.37	7.7	0.55	0.49
	標準偏差	2.1	0.52	2.7	0.21	3.8	0.25	0.15
暖候期 ⁴⁾ n=77	最大値	13.8	3.0	20.0	1.31	23.4	1.63	0.76
	最小値	1.8	0.13	0.9	0.06	1.80	0.13	0.14
	平均値(a)	5.1	0.94	4.2	0.37	9.3	0.54	0.58
	標準偏差	2.1	0.56	3.2	0.21	4.2	0.23	0.11
寒候期 ⁵⁾ n=45	最大値	8.3	2.3	11.4	1.56	19.7	1.56	0.70
	最小値	0.9	0.13	1.1	0.06	2.0	0.23	0.24
	平均値(b)	2.9	0.66	4.8	0.51	7.4	0.55	0.38
	標準偏差	1.4	0.38	2.0	0.28	3.1	0.28	0.08
(b)/(a)		0.57	0.70	1.14	1.38	0.80	1.02	0.66

1)PM_{2.5-10}中水銀濃度 2) PM_{2.5} 中水銀濃度 3)PM₁₀中水銀濃度 4)4月-10月, 5)11月-3月

図(4)-19(左)にPHg_{2.5-10}濃度、PHg_{2.5}濃度及びサンプリング期間中の平均気温の経時変化を示す。概ね気温が15℃以上ではPHg_{2.5-10}濃度がPHg_{2.5}濃度を上回り、15℃以下ではPHg_{2.5}濃度がPHg_{2.5-10}濃度を上回っていることがわかる。図(4)-19(右)にはPM_{2.5}-Sを用いたPHg₁₀に占める粗大粒子のPHg (PM_{2.5-10})の割合(y)の気温(x,℃)依存性を示す。気温と有意な(p<0.01)正の相関性が認められ、その回帰直線は $y=0.0170x+0.2562$ であり、相関係数(R)は0.818であった。この割合が0.5、すなわち大気中に粗大粒子(PHg_{2.5-10})として存在するPHg濃度と微小粒子(PHg_{2.5})として存在するPHgが等しくなる気温は約14.5℃であり、柏崎市では4月下旬と10月下旬の平均気温に相当し⁸⁹⁾、春期と秋期にはPHgは2山型の粒径分布を示す。なお、湿度の影響も考えられる⁹⁰⁾が、新潟市中央区での相対湿度は暖候期73.0%、寒候期72.0%、上越市高田で暖候期74.7%、寒候期75.4%⁸⁹⁾と有意差はないことからここでは影響因子としての検討から省いた。

2) AN-Sによる測定結果

表(4)-10にAN-Sで捕集されたPHg(C-PHg, F-PHg, T-PHg)の測定結果の概要を年間及び暖候期(4月～10月)・寒候期(11月～3月)別に示す。全PHg(T-PHg)の平均値±標準偏差は、暖候期8.1±2.7 pg/m³、寒候期8.0±2.5 pg/m³と暖候期(4月～10月)と寒候期(11月～3月)で差は見られない。粗大粒子のPHg(C-PHg)では、暖候期5.1±1.4 pg/m³に対し、寒候期では2.7±1.1 pg/m³と暖候期濃度が寒候期濃度を上回り、この平均値の違いには有意差(p<0.01)が見られ、また、平均濃度比(寒候期/暖候期)は0.53であった。一方、微小粒子のPHg(F-PHg)では暖候期3.1±2.0 pg/m³に対し、寒候期5.4±1.6 pg/m³と寒候期濃度が暖候期濃度を上回り、この平均値の違いには有意差(p<0.01)が見られ、平均濃度比(寒候期/暖候期)は1.74と寒候期に高濃度傾向にあった。また、T-PHg中に占めるC-PHg割合(C-PHg/T-PHg)は、暖候期0.64±0.11に対し寒候期では0.33±0.08と暖候期が寒候期濃度を大きく上回り有意差(p<0.01)が見られた。

表(4)-10 AN-S を用いて測定された大気中PHg濃度

		T-PHg ¹⁾	C-PHg ²⁾	F-PHg ³⁾	$\frac{C-PHg}{T-PHg}$
		pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	
通年 (n=68)	最大	16.3	7.4	10.6	0.79
	最小	2.9	1.0	1.0	0.19
	平均	8.1	4.0	4.1	0.50
	標準偏差	2.6	1.8	2.2	0.19
暖候期 ⁴⁾ (n=38)	最大	16.3	7.4	10.6	0.79
	最小	3.4	2.2	1.0	0.35
	平均(a)	8.1	5.1	3.1	0.64
	標準偏差	2.7	1.4	2.0	0.11
寒候期 ⁵⁾ (n=30)	最大	15.3	5.7	9.6	0.46
	最小	2.9	1.0	1.8	0.19
	平均(b)	8.0	2.7	5.4	0.33
	標準偏差	2.5	1.1	1.6	0.08
(b)/(a)		0.99	0.53	1.74	0.52

図(4)-20(左)にC-PHg濃度、F-PHg濃度及びサンプリング期間中の平均気温の経時変化を示す。概ね気温が15℃以上ではC-PHg濃度がF-PHg濃度を上回り、15℃以下ではF-PHg濃度がC-PHg濃度を上回っていることがわかる。図(4)-20(右)にAN-Sでの測定結果から得られたT-PHg中に占めるC-PHg割合(y)の気温(x,℃)依存性を示す。 $y=0.0203x+0.2489$ の回帰直線が得られ、PM_{2.5}-Sによる測定結果と同様に気温と有意な(p<0.01)正の相関性が認められ、相関係数(R)は0.925とPM_{2.5}-Sで

表(4)-11 気温(x)-粗大粒子割合(y)の回帰分析で得られた
直線回帰係数(a)、相関係数及び切片(b)

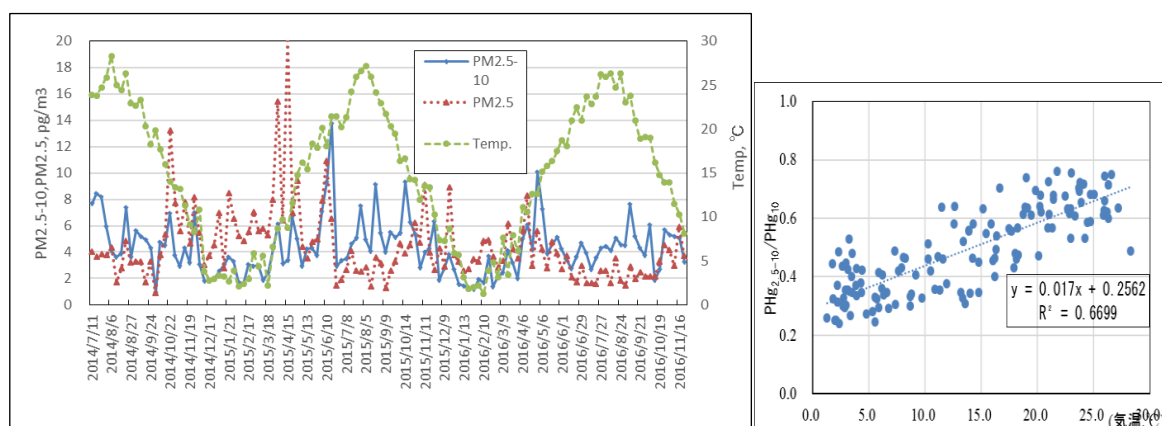
	$y=ax+b^{1)}$		相関係数	n
	a	b		
PHg	0.0209	0.2113	0.925 **	68
Cl ⁻	-0.0062	0.9491	0.524 **	68
NO ₃ ⁻	0.0043	0.7506	0.350 **	68
SO ₄ ²⁻	0.0025	0.1891	0.350 **	68
Na ⁺	-0.004	0.8503	0.469 **	68
K ⁺	0.0050	0.4189	0.195	68
Ca ²⁺	-0.0042	0.7479	0.438 **	68
Mg ²⁺	-0.0038	0.8654	0.478 **	68
NH ₄ ⁺	-0.0005	0.0527	0.115	68

1)y: (C-PHg/T-PHg) 比, x :気温(°C), **: p<0.01,

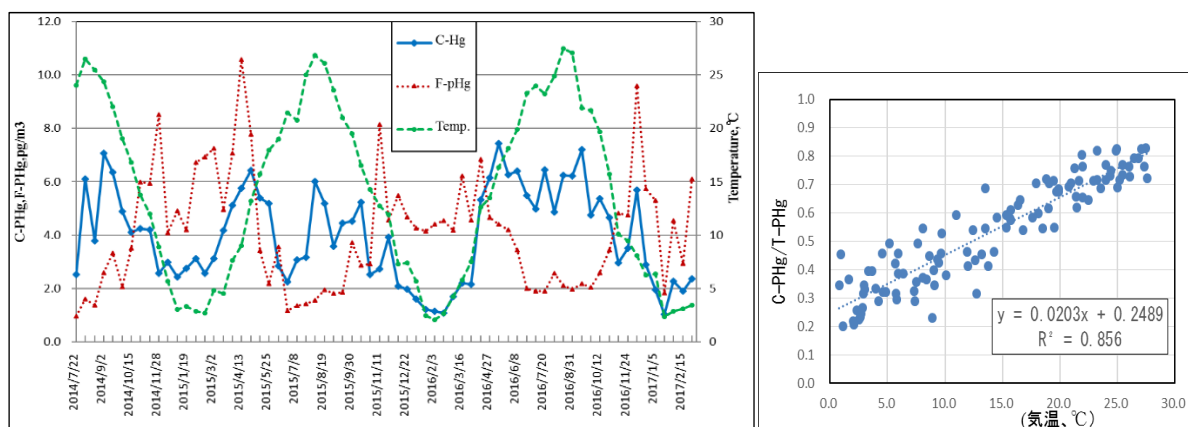
*: p<0.05

の測定 ($R=0.818$) よりも高い相関係数が得られた。(C-PHg/T-PHg)比が0.5となる気温は回帰式から約12.5°Cであり、PM_{2.5}-Sでの結果 (14.5°C)よりやや低い値となっている。PHgは平均気温が25°Cよりも高くなる夏季にはその約75%以上が粗大粒子として、平均気温が5°C未満では約65%以上が微小粒子として存在している。図(4)-21には、観測期間中の春期(3月～5月)、夏期(6月～8月)、秋期(9月～11月)及び冬期(12月～3月)の各段の大気中PHg濃度の平均値を用いた粒径分布図を示した。春期、夏期、秋期及び冬期の平均気温は、それぞれ、11.8°C、24.0°C、15.9°C及び4.3°Cであり、秋期は上述のPHgが等しくなる気温(約12.5°C)よりも高く、C-PHg濃度がF-PHgより上回っている。

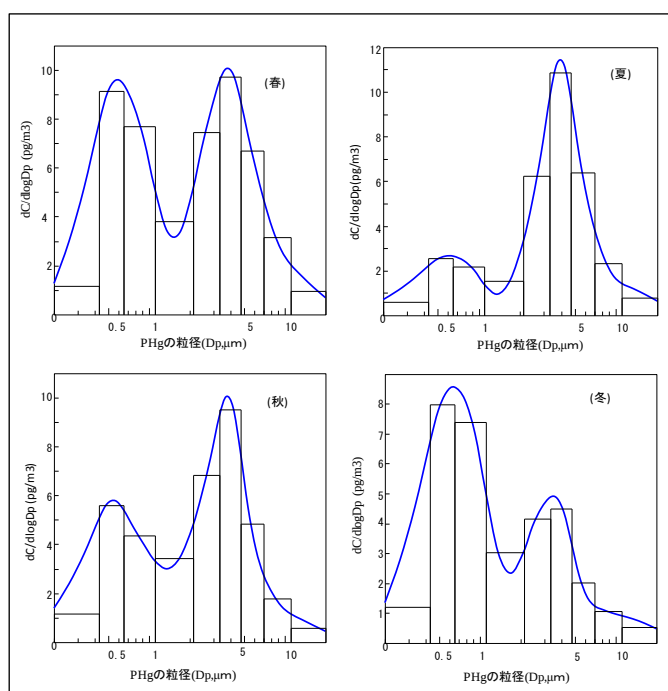
他に測定した水溶性成分のT-PM中の粗大粒子割合 (y) の気温 (x,°C) 依存性を回帰直線として求めた結果を表(4)-11に示す。年間の気温をxに代入して求められる粗大粒子割合 (y)で、PHgと同様な明確な正の気温依存性を示す成分は見当たらないが、海塩の主要成分であるNa⁺、Mg²⁺、Cl⁻、及びNO₃⁻とCa²⁺は0°Cでの粗大粒子割合を示す切片bが大きく、また、T-PM中の粗大粒子割合 の気温依存性を示すaの値が小さいことから、ほぼ年間を通して粗大粒子の浮遊粉じん (C-PM) として存在していると考えられる。



図(4)-19 PHg_{2.5-10}、PHg_{2.5}濃度と気温の経時変化 (左) 及び (PHg_{2.5-10}/PHg₁₀)比の気温依存性(右)



図(4)-20 C-PHg、F-PHg濃度と気温の経時変化（左）及び (C-PHg/T-PHg)比の気温依存性(右)



図(4)-21 PHg の粒径分布の季節変化(春：3-5月、夏：6-8月、秋：9-11月、冬：12-2月)

3) 考察

Kobayashi による兵庫県内⁹¹⁾での、Feddersenら による米国東岸部地域での¹⁴⁾、Kimらによるソウル市とその郊外における測定結果⁹²⁾や本研究 (表(4)-9, 表(4)-10)から、冬季には主としてF-PHgとして存在するが他の季節では異なった分布を示すなど地域・季節的な違いがあることが明らかになってきた。一般に、大気中の海塩、土壌粒子などは粗大粒子として存在すると考えられている^{93,94)}。本研究における試料捕集地点は海岸線から約5.4 kmで、夏季には海陸風が卓越する地点であり、粗大粒子である海塩を伴った海からのエアマスの流入が想定される。夏季にはO₃²⁷⁾やOH⁹⁵⁾あるいは海塩から生じるハロゲンラジカル⁶¹⁾などによるHg(0)の酸化によって生成するGOM及び気温上昇によりF-PHgから揮散により生じるGOM^{6,96)}はClの存在するC-PMに分配し、Hgの化学モデルで想定されているようにHg-Cl錯体を形成する可能性が考えられる^{97, 61, 98)}。また、Rutterら^{6,96)}は、GOMのガスー粒子分配は気温依存性を有するとともに、特定の化学種 (NaNO₃, KCl,

NaCl) に分配しやすいことを報告している。これらの化学種はいずれも表(4)-11に示す回帰式に年間の気温を代入するとわかるように柏崎地域では主にC-PMとして存在する。なお、サンプリング中に既に捕集したPMに吸引大気中のGOMが吸着することによりPHgの増加(正のアーティファクト)が考えられる⁷⁾が、同じ日本海側地域の秋田県男鹿での年間を通したGOM濃度の測定結果⁶⁸⁾では、月別平均値は3月から6月にかけて4~8 pg/m³と、気温の高い8月~10月の1~2 pg/m³よりも高い値が得られており、本研究におけるPHgの粒径分布の気温依存性とは異なった変動を示していることから大気吸引時におけるGOMの吸着の影響は大きくはないものと推定される。なお、大気中水銀の90%以上を占めるHg(0)の吸着も考えられる^{13,23,99)}が、その蒸気圧が高いことと吸着は一般に気温の高い夏季よりも冬季に起こりやすい^{4,96,98,100)}ことから、本研究で得られた暖候期での粗大粒子の増加要因にはなりにくいと考えられる。

他方、多環芳香族炭化水素(PAHs)のうち比較的高い蒸気圧を持つPAHsは揮発後より大きなPMに再吸着し、また、エアマスの時間経過に伴い、PM中のPAHsは揮発後より大きいPMに再吸着することが報告されている^{101,102)}。GOMの主要成分と考えられるHgCl₂はPAHsと同程度の蒸気圧を有し(9.0×10⁻³ Pa (20°C)⁴⁾、PAHsの蒸気圧例:アントラセン: 2.61×10⁻² Pa (20°C)、ベンゾ(a)ピレン: 7×10⁻⁵ Pa (20°C)、ピレン: 9.13×10⁻⁵ Pa (20°C)¹⁰³⁾、PAHsと同様に気温の上昇する主に夏季にF-PHgから揮発しガス態を経てより大きなPMに再吸着しC-PHgを生成する可能性も考えられる⁹²⁾。

一方、冬季には、大気中濃度としてPHg₁₀中のPHg_{2.5-10}割合及びT-PHg中のC-PHg割合は暖候期に比べて50-60%に低下しPHg_{2.5}とF-PHg割合が増加する(表(4)-9, 表(4)-10)。PM_{2.5}-Sで捕集された大気中PHg_{2.5}濃度及びPM_{2.5}中の水銀濃度はともに増加している(表(4)-9)。GOMのような半揮発性化学物質のガス-粒子分配では、分配係数K_p(K_p = (PHg/PM)/GOM)は温度、粒子表面積、粒子表面化学に依存することが指摘されている^{6,96,104)}。GOMのガス-粒子分配係数K_pは温度が低下すると増加し^{90,98)}、PHgが生成しやすく、また、その吸着においては表面積が多いF-PMやPM_{2.5}に優先的に分配する⁹²⁾と考えられる。したがって、PM_{2.5}中の水銀濃度は温度が低くなる寒候期に高くなるとともに、気温の低下によりF-PHgからのGOMの気散は抑えられると考えられる。他方、水銀の化学モデルではGOMの元素態炭素(EC)への吸着を考慮している^{92,100)}。冬季の中国を含む東アジア地域では石炭燃焼から生成しF-PMとして存在するスス等の大気汚染物質濃度が一般に高い^{105,106,107)}ことから、ECへの吸着によって生成したF-PHgが長距離輸送され^{108,109)}、日本に到達している可能性及び日本国内での発生も指摘できる。

前述したように大気中Hgの乾性沈着にはGOMとPHgの寄与が大きく、GOMは水域や草地、森林での役割が大きい¹¹⁰⁾ことが報告されている。一方、PHgの乾性沈着は地表面特性に大きく依存するものの、同一表面への乾性沈着速度はその粒径が大きく影響する^{9,20)}。水銀の乾性沈着量をインフレーション法などの推計手法によって求める場合には、上述のようにPHgの沈着速度は粒径による違いが大きいことから、特に沿岸部地域ではPHgの粒径分布の気温依存性を十分考慮する必要があると考えられる。

(3) 降水に伴う水銀沈着量観測

1) 降水中総水銀濃度

図(4)-22に2014年7月4日から2017年1月30日の間に捕集された降水中水銀濃度及び湿性沈着量の時系列変化を示した。また、降水中の主要成分と水銀濃度の通年及び年平均、暖候期(4月-10月)・

寒候期(11月-3月)別の降水量重み付け季節別平均値を表(4)-12に、同様に週毎の沈着量を表(4)-13示した。捕集された降水中の水銀濃度は、降水量重み付け平均値で6.9 ng/L、週毎の平均沈着量は317 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、年間の沈着量は16.5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。2)で示すようにこれまで報告されている降水中の水銀濃度は、数ng/Lの濃度、年間沈着量は数～十数 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{y}^{-1}$ の沈着量が多く、本研究で得られた値はこの範囲にある。表(4)-14に暖候期(4月-10月)・寒候期(11月-3月)別の微量元素成分の降水量重み付け平均値を示した。降水量は寒候期に多くpHは寒候期にやや低く、多くの成分で寒候期濃度が高くなっているが、水銀・ニッケル・銅・アンチモン・亜鉛濃度は寒候期・暖候期でほぼ同程度となっていた。

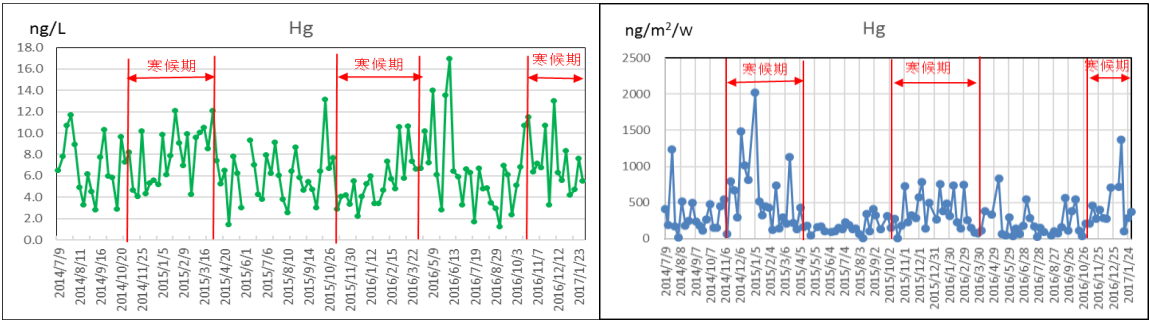
表(4)-15には、水銀濃度と有意な ($p<0.01$) 相関性が見られた上位10成分の相関係数を、表(4)-16には水銀沈着量と有意な ($p<0.01$) 相関性が見られた上位10成分沈着量の相関係数を示す。降水中水銀濃度と有意な相関性 ($p<0.01$) が見られた成分は、 NO_3^- ($r=0.66$) で最も高く、次いで NH_4^+ ($r=0.62$)、Sb(0.51)、 nss-SO_4^{2-} ($r=0.49$)、Mn(0.46)、 nss-Ca^{2+} ($r=0.45$)、Zn(0.41)、V(0.41)及びAs(0.37)であった。一方、水銀沈着量と有意な相関性 ($p<0.01$) が見られた成分沈着量は、 NH_4^+ ($r=0.83$) が最も高く、次いで nss-SO_4^{2-} ($r=0.80$)、 H^+ (0.79)、 NO_3^- ($r=0.78$)、Sb($r=0.78$)、 nss-Ca^{2+} ($r=0.78$)、Pb($r=0.78$)、V($r=0.77$)、Zn($r=0.76$)及びCd($r=0.71$)であった。

降水中の各成分濃度(C)が降水量(R)の累乗で濃度減衰する ($C=C_1 \cdot R^{-a}$ 、 C_i 、 a は定数)と仮定すると、降水に伴う沈着量(D)は、 $D=R \cdot C_1 R^{-a}=C_1 \cdot R^{(1-a)}$ と表すことができる。Rをx軸に、Dをy軸にそれぞれ対数目盛でプロットし、直線回帰する ($\log D = \log C_1 + b \log R$, $b=1-a$) と、b値は成分沈着量の降水量依存性を表し、b値が大きいほどa値が小さく降水量が増えてもその濃度は減少しにくく、降水量にしたがって沈着量が増えることを表すと考えられる。また、1以上であれば降水量が増加しても濃度減衰せず、濃度は増加する成分と考えられる。逆にb値が小さいとa値が大きくなり降水量の増加に伴って濃度減少しやすい成分と考えられる。なお、 $\log C_1$ は $R=1(\text{mm})$ における沈着量(=濃度)を示す。表(4)-17にこの回帰式における傾き(b値)及び降水量(R)及び沈着量(D)の対数値間の相関係数を示した。海塩成分のNa、Cl、Mg、Kは傾き(b)が1よりも大きく、降水量が増える冬季に降水濃度が上昇することを示すものと考えられる。水銀(Hg)は、海塩成分以外の NO_3^- 、 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca 、 NH_4^+ の中では最もb値が高く、降水量の増加にともなって濃度減少しにくい成分と考えられる。

本研究で得られた年間平均濃度と沈着量を米国におけるモニタリングネットワーク値との比較を図(4)-23に示す。降水中水銀の濃度は、米国東部、沈着量は東南部と同程度である。図(4)-24に暖候期及び寒候期で降水中水銀濃度が高濃度となった上位3ケースについて国立環境研究所開発のMETEXを用いた72時間の後方流跡線解析結果を示す。この図から暖候期に水銀濃度が高い場合は国内の発生源の影響が大きく、寒候期には大陸からの影響が大きいものと考えられる。

2) 沈着量の文献値

降水中水銀濃度又は水銀の湿性及び乾性沈着に関する文献を収集した。表(4)-18に近年の降水中水銀濃度と湿性沈着量を示す。降水中水銀濃度については、米国においてMercury Deposition Network (MDN)が稼働しておりモニタリングデータが公表されている¹³²⁾。収集した文献値の中では、数ng/Lの濃度、数～十数 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{y}^{-1}$ の沈着量が多く報告されている。なお、大気中水銀の乾性沈着についても数報告^{9,17,19,20,21,41,110,142,143)}されており、それらによれば、Hg(0)、GOM及びPHgの乾性沈着速度は、それぞれ、0.1-0.4cm/sec、0.5-6cm/sec、0.02-2cm/secの範囲と推定されている。



図(4)-22 降水中水銀濃度(左)及び沈着量(右)の時系列変化

表(4)-12 降水中水銀及び主要イオン種成分濃度の季節別平均値(2014年7月4日～2017年1月30日)

	降水量	pH	Cl	NO ₃	nss-SO ₄	Na	K	Mg	nss-Ca	NH ₄	Hg
単位	mm/週	-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	ng/L
通年	45.8	4.65	9.38	1.07	2.39	5.03	0.29	0.59	0.25	0.32	6.92
暖候期(a)	38.7	4.93	2.02	0.88	1.09	1.14	0.12	0.14	0.16	0.24	5.82
寒候期(b)	55.5	4.52	14.6	1.21	3.32	7.81	0.41	0.91	0.31	0.38	7.67
(b)/(a)	1.43	0.92	7.25	1.38	3.05	6.86	3.54	6.40	1.94	1.58	1.32

(暖候期：4～10月、寒候期：11～3月)

表(4)-13 水銀及び主要イオン種成分の週毎沈着量の季節別平均値

	降水量	H ⁺	Cl	NO ₃	nss-SO ₄	Na	K	Mg	nss-Ca	NH ₄	Hg
単位	mm/週	μg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	ng/m ²
通年	45.8	1025	430	49.0	110	230	13.3	27.0	11.5	14.7	317
暖候期(a)	38.7	455	78.2	34.1	42.2	44.1	4.6	5.4	6.2	9.3	225
寒候期(b)	55.5	1676	810	67.2	184	434	22.8	50.5	17.2	21.1	426
(b)/(a)	1.43	3.69	10.4	1.97	4.37	9.82	4.90	9.32	2.78	2.27	1.89

表(4)-14 降水中微量元素成分濃度の季節別平均値

	Pb	As	Cr	Zn	V	Ni	Mn	Cd	Sb	Cu	Hg
単位	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	ng/L
通年	1.60	0.59	0.17	10.4	0.47	0.55	2.15	0.08	0.11	1.37	6.92
暖候期(a)	0.76	0.29	0.11	8.19	0.28	0.58	1.37	0.07	0.10	1.34	5.82
寒候期(b)	2.05	0.75	0.20	11.5	0.57	0.53	2.56	0.09	0.12	1.38	7.67
(b)/(a)	2.70	2.59	1.82	1.40	2.04	0.91	1.87	1.29	1.20	1.03	1.32

(暖候期：4～10月、寒候期：11～3月)

表(4)-15 水銀濃度と有意な (p<0.01) 相関性が見られた上位10成分濃度の相関係数

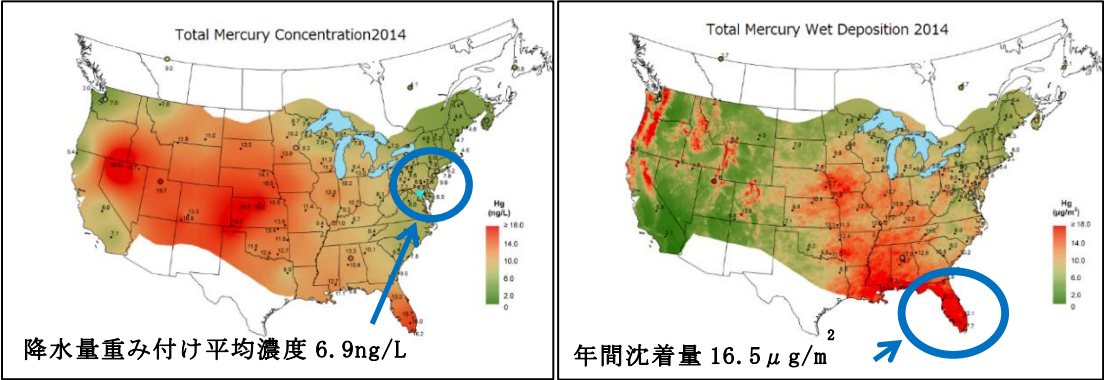
	NO ₃	NH ₄	Pb	Sb	nss-SO ₄	Mn	nss-Ca	V	Zn	As
相関係数	0.657	0.618	0.509	0.508	0.491	0.456	0.446	0.411	0.411	0.370

表(4)-16 水銀沈着量と有意な (p<0.01) 相関性が見られた上位10成分沈着量の相関係数

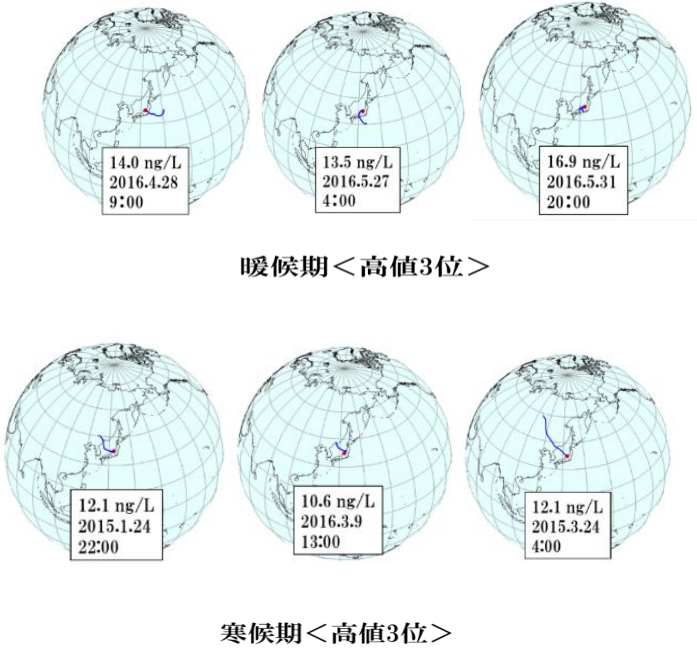
	NH ₄	nss-SO ₄	H	NO ₃	Sb	nss-Ca	Pb	V	Zn	Cd
相関係数	0.828	0.796	0.509	0.784	0.782	0.780	0.778	0.772	0.755	0.705

表(4)-17 降水量(log R)-沈着量(log D)回帰式で得られた傾き(b)と切片(log C₁)

		logC ₁	b(傾き)	相関係数	R ²	N
H	μ g/L	14.0	1.001	0.706	0.4984	113
Cl	mg/L	0.97	1.233	0.583	0.3403	113
NO3	mg/L	4.01	0.618	0.640	0.4091	113
nss-SO4	mg/L	3.07	0.808	0.641	0.4103	113
Na	mg/L	0.68	1.192	0.595	0.3540	113
K	mg/L	0.13	1.020	0.670	0.4494	113
Mg	mg/L	0.12	1.193	0.620	0.3839	113
nss-Ca	mg/L	0.39	0.804	0.685	0.4692	113
NH4	mg/L	1.06	0.629	0.498	0.2479	113
Hg	ng/L	10.1	0.849	0.881	0.7759	114



図(4)-23 米国のネットワーク(MDN)¹³²⁾との比較



図(4)-24 暖候期及び寒候期別に高濃度が得られた時の流跡線解析結果

表(4)-18 近年の降水中水銀濃度と湿性沈着量

地点	調査期間	地点属性	水銀濃度 (ngL^{-1})	水銀沈着量 ($\mu\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$)	文献
Chongqing, China	2010-2011	都市地域	30.7		111)
Lhasa, Tibetan, China	2010	都市地域	24.8	8.2	112)
Taipei, Taiwan	2005	都市地域	19.2		113)
Seoul, Korea	2006-2007	都市地域	13.2	18.5	114)
Toronto, Canada	2005-2008	都市地域	22	18.6	115)
Wujiang River, China	2006	田園地域	36	34.7	116)
Chuncheon, Korea	2006-2008	田園地域	8.77	9.42	117)
New Hampshire, USA	2007-2008	田園地域	8.03	10.37	118)
Ten sites in Great Britain	2005-2009	田園地域	0.96-8.8	1.4-6.4	119)
Nam Co, Tibetan, China	2009-2011	遠隔地域	4.8	1.75	120)
Mt. Leigong, China	2008-2009	遠隔地域	4	6.1	121)
Pengjiayu, Taiwan	2009	遠隔地域	8.9	10.18	122)
Underhill, USA	1995-2006	遠隔地域	8.3		123)
Churchill, Canada	2006-2008	遠隔地域	6.25	0.68	124)
Monterey Bay, California,	2011	沿岸地域	1.8 $\pm$ 0.9	0.1 $\pm$ 0.04	125)
Northeastern Minnesota,	2005-2006	森林地域	8.19	0.12	126)
Great Lakes region, USA	2002-2008	多様	4.3-17.1	8.0-9.6	127)
Xiamen, China	2012-2013	郊外/田園	12.3	14.04	128)
Coast of California, USA	2000-2001	沿岸地域	6.0(30pM)		129)
琵琶湖周辺4地点	2012	田園地域	6.67, 5.98, 8.7	10.4-17.5	130)
Mt. Changbai, China	2005-2006	山岳地域	13.3		131)
Mercury Deposition Network, USA	2008	遠隔/田園/産業地域	2.1-18.7	1.9-25.0	132)
Minamata, Japan	2009-2010	田園地域	5.9		133)
Mercury Deposition	1996-2005	多様	9.5	479	134)
Northern Great Plains,	2008-2010	田園地域	12.9		135)
滋賀県北部、日本	2011-2012	遠隔地域	4.34 $\pm$ 1.63		136)
国内10地点、日本	2002-2003	遠隔/都市/産業	7.9 $\pm$ 2.3	12.8 $\pm$ 3.9	137)
Deciduous forest in Korea	2008-2010	森林地域	5.9 $\pm$ 3.8	6.8	138)
Cleveland, Ohio, USA	2009-2010	商業/田園	Med:8.6, Med:7.6		139)
Southwest China	2011-2014	都市/近郊	34	38	140)
South Africa	2007-2013		9.91(0.03-52.5)		82)
GMOS sites	2011-2015	多様	2.6-15		141)
Nanjing, China	2011-2012	都市地域	52.9	56.7	16)
Canada, Boreal Ecoregion	1992-2006	遠隔地域	5.7		142)

5. 本研究開発により得られた成果

(1) 科学的意義

大気中水銀の形態別連続観測、粒子状水銀の粒径別観測、降水に伴う沈着観測によって、これまで知見の不十分であった国内地域の大気中水銀の動態とレベルの知見を得た。また、粒子状水銀の粒径分布には明確な季節変動が見られ、乾性沈着量を推算する場合には粒子状水銀の粒径分布の季節変化を考慮しなくてはならないことが示唆された。測定報告例が少ない本邦日本海側地域において降水中水銀濃度を測定し他の成分との関係を明らかにした。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

水銀排出量の多いアジア大陸に近く、また、測定報告値の少ない日本海側において大気中水銀の形態別連続観測、粒子状水銀の粒径別観測、降水に伴う沈着観測値を得て、環境省における大気中形態別水銀観測プログラムにおいて参照値として考察された。

<行政が活用することが見込まれる成果>

モデル化は進行中であるため直ちにモデルの稼働による環境政策への貢献に至っていないが、研究終了時には環境政策への貢献が可能な全球多媒体モデルの検証を終える予定である。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

福崎 紀夫: 大気中粒子状水銀の粒径分布の気温依存性, 大気環境学会誌、審査中.

<査読付論文に準ずる成果発表> 特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)> 特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) N. Fukuzaki, N. Suzuki, Y. Shibata and K. Marumoto : Observations of Atmospheric Mercury in Kashiwazaki City in Japan during Winter ; Abstract, 12th International Conference on Mercury as a Global Pollutants, Jeju, Korea, 2015-6-14/19, 186, Jun. 2015.
- 2) 福崎紀夫, 鈴木規之, 柴田康之, 丸本幸治: 柏崎地域における大気中水銀の動態観測; 第56回大気環境学会年会講演要旨集, 166-167, 2015,9.
- 3) 福崎紀夫, 鈴木規之, 柴田康之, 丸本幸治: 柏崎地域における大気中水銀の動態観測(第2報); 第57回大気環境学会年会講演要旨集, 214, 2016,9.

(3) 出願特許 特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの) 特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等 特に記載すべき事項はない。

(6) その他 特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1)UNEP: Minamata Convention on Mercury (2013). <http://mercuryconvention.org>
- 2)UNEP: Global Mercury Assessment (2013). <http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf>
- 3)Peterson, C. et al.: Atmospheric mercury concentrations and speciation measured from 2004 to 2007 in Reno, Nevada, USA, *Atmos. Environ.*, 43, 4646–4654(2009).
- 4)Schroeder, W.H. et al.: Atmospheric mercury-an overview, *Atmos. Environ.*, 32, 809-822 (1998).
- 5)Lindberg, S.E. et al.: Atmospheric mercury speciation: concentration and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air, *Environ. Sci. Technol.* 32, 49-57 (1998).
- 6) Rutter, A. P. et al.: The impact of aerosol composition on the particle to gas partitioning of reactive mercury, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 3934–3939 (2007).
- 7)Landis, M.S. et al.: Development and characterization of an annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic reactive gaseous mercury in ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3000-3009 (2002).
- 8)Sprovieri, F. et al.: A review of worldwide atmospheric mercury measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8245-8265 (2010).
- 9)Zhang, L. et al.: A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury, *Atmos. Environ.*, 43, 5853-5864 (2009).

- 10)Fu, X. W. et al.: Atmospheric mercury speciation dynamics at the high-altitude Pic du Midi Observatory, southern France, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, doi:10.5194/acp-(2015)-842.
- 11)Gustin, M.S. et al: Measuring and modeling mercury in the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 15,5697-5713 (2015).
- 12)Schleicher, N. J. et al.: Atmospheric particulate mercury in the megacity Beijing: Efficiency of mitigation measures and assessment of health effects, *Atmos. Environ.*, 124, 396-403 (2016).
- 13)Xiu, G. et al.: Speciated mercury in size-fractionated particles in Shanghai ambient air, *Atmos. Environ.*, 43, 3145-3154 (2009).
- 14)Feddersen, D. M. et al.: Size distribution of particulate mercury in marine and coastal atmospheres, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 10899- 10909 (2012).
- 15)Chand, D. et al.: Reactive and particulate mercury in the Asian marine boundary layer, *Atmos. Environ.*, 42, 7988–7996 (2008).
- 16)Zhu, J. et al.: Characteristics of atmospheric mercury deposition and size-fractionated particulate mercury in urban Nanjin, China, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2233-2244 (2014).
- 17)Nho-Kim, E. et al.: Parameterization of size-dependent particle dry deposition velocities for global modeling, *Atmos. Environ.*, 38, 1933–194 (2004).
- 18) Fang, F.M. et al.: Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in Northeastern China: source, cycle and fate, *Sci. Total Environ.*, 330,159-170 (2004).
- 19)Fang, G.C. et al.: Measurements of size-fractionated concentration and bulk dry deposition, *Atmos. Environ.*, 61, 371-377 (2012).
- 20)Zhang, L. et al.: Estimation of speciated and total mercury dry deposition at monitoring locations in eastern and central North America, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4327-4340 (2012).
- 21)Zhng, L. et al.: Estimation of speciated and total mercury dry deposition at monitoring location in eastern and central North America, *Atmos. Chem.phys*, 12,4327-4340(2012).
- 22)Wang, Z. et al.: Mercury concentrations in size-fractionated airborne particles at urban and suburban sites in Beijing, China., *Atmos. Environ.*, 40, 2194-2201 (2006).
- 23)Xiu, G. et al.: Characterization of size-fractionated particulate mercury in Shanghai ambient air, *Atmos. Environ.*, 39, 419-427 (2005).
- 24)Chen, Z. et al.: Characteristics of atmospheric particulate mercury in size-fractionated particles during haze days in Shanghai, *Atmos. Environ.*, 131, 400-408 (2016).
- 25)Gildemeister, A.E et al.: Source proximity reflected in spatial and temporal variability in particle and vapor phase Hg concentrations in Detroit, MI, *Atmos. Environ.*, 39, 353-358 (2005).
- 26)Lynam, M.M. et al.: Comparison of methods for particulate phase mercury analysis: sampling and analysis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374, 1009-1014 (2002).
- 27)Lynam, M.M. et al.: Artifacts associated with the measurement of particulate mercury in an urban environment: The influence of elevated ozone concentrations, *Atmos. Environ.*, 39, 3081-3088 (2005).
- 28)Malcolm, E. G. et al.: Evidence for a sampling artifact for particulate-phase mercury in the marine atmosphere, *Atmos. Environ*, 41, 3352-3359 (2007).
- 29)Fukuzaki, N. et al.: Determination of particulate mercury in air, *Bunseki Kagaku*, 33,178-182 (1984).

[in Japanese]

- 30)Beldowska, M. et al.: Mercury in particulate matter over Polish zone of the southern Baltic Sea, *Atmos. Environ.*, 46, 3 97-404 (2012).
- 31)環境省：大気中微小粒子状物質成分測定マニュアル (2011). <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>
- 32)環境省：湿性沈着モニタリング手引書（第2版）
(2001) http://www.env.go.jp/air/acidrain/man/wet_deposi/
- 33)Lynam, S.N. et al.: Determinants of atmospheric mercury concentrations, *Sci. Total Environ.*, 408, 431-438(2009).
- 34)Kock, H.H.et al.: Comparison of long-term trends and seasonal variations of atmospheric mercury concentrations at the two European coastal monitoring stations Mace Head, Ireland, and Zingst, Germany, *Atmos. Environ.*, 39, 7549-7556(2005).
- 35)Weigelt, A. et al.: Analysis and interpretation of 18 years of mercury observations since 1996 at Mace Head, Ireland, *Atmos. Environ.*, 100, 85-93(2015).
- 36)Liu, S.L. et al.: Atmospheric mercury monitoring survey in Beijing, China, *Chemosphere*, 48, 97-107 (2002).
- 37)Fang, F.M. et al.: Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in Northeastern China: source, cycle, and fate, *Sci. Total Environ.*, 330, 159-170 (2004).
- 38)Lynam, M. M. et al.: Source–receptor relationships for atmospheric mercury in urban Detroit, Michigan, *Atmos. Environ.*, 40, 3144–3155(2006).
- 39)Gabriel, M. C. et al.: Atmospheric speciation of mercury in two contrasting Southeastern US airsheds, *Atmos. Environ.*, 39, 4947-4958(2005).
- 40)Gauchard, P.-A.: Atmospheric particle evolution during a nighttime atmospheric mercury depletion event in sub-Arctic at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada, *Sci. Total Environ.*, 336, 215-224(2005).
- 41)Caldwell, C.: Concentration and Dry Deposition of Mercury Species in Arid South Central New Mexico (2001-2002), *Environ. Sci. Technol.*, 40, 7535-7540(2006).
- 42)Lynam, M. M. et al: Source–receptor relationships for atmospheric mercury in urban Detroit, Michigan, *Atmos. Environ.*, 40, 3144–3155(2006).
- 43)Manolopoulos, H. et al.: Sources of speciated atmospheric mercury at a residential neighborhood impacted by industrial sources, *Environ. Sci. Tech.*, 41 5626-5633(2007).
- 44)Liu, B. et al.: Temporal variability of mercury speciation in urban air, *Atmos. Environ.*, 41, 1911–1923(2007).
- 45)Stamenkovic, J. et al.: Seasonal and diel variation of atmospheric mercury concentrations in the Reno (Nevada, USA) airshed, *Atmos. Environ.*, 41, 6662-6672(2007).
- 46)Cobbetta, F. D. et al.: GEM fluxes and atmospheric mercury concentrations (GEM, RGM and Hgp) in the Canadian Arctic at Alert, Nunavut, Canada (February–June 2005), *Atmos. Environ.*, 41, 6527-6543 (2007).
- 47)Nguyen, D. L. et al.: Ground and shipboard measurements of atmospheric gaseous elemental mercury

- over the Yellow Sea region during 2007-2008, *Atmos. Environ.*, 45, 253-260(2011).
- 48)Temme, C. et al.: Trend, seasonal and multivariate analysis study of total gaseous, *Atmos. Environ.*, 41, 5423–5441(2007).
- 49)Li, J. et al.: Short-time variation of mercury speciation in the urban of Goteborg during GOTE-2005, *Atmos. Environ.*, 42, 8382–8388(2008).
- 50)Rutter, A. P. et al.: A comparison of speciated atmospheric mercury at an urban center and an upwind rural location, *J. Environ. Monitoring*, 10, 102-108 (2008).
- 51)Obrist, D. et al.: Atmospheric mercury concentrations at Storm Peak Laboratory in the Rocky Mountains: Evidence for long-range transport from Asia, boundary layer contributions, and plant mercury uptake, *Atmos. Environ.*, 42, 7579-7589(2008).
- 52)Sheu G.-R. et al.: Characterizations of wet mercury deposition to a remote islet(Pengjiayu) in the subtropical Northwest Pacific Ocean, *Atmos. Environ.*, 77, 474-481 (2013).
- 53)Hall, B.D. et al.: Atmospheric mercury speciation in Yellowstone National Park, *Science of the Total Environment*, 367, 354–366(2006).
- 54)Abbott, M. L. et al.: Atmospheric mercury near Salmon Falls Creek Reservoir in southern Idaho, *Applied Geochemistry*, 23, 438–453(2008).
- 55)Lyman, S. N. et al.: Speciation of atmospheric mercury at two sites in northern Nevada, USA, *Atmospheric Environment*, 42, 927–939(2008).
- 56)Peterson, C. et al.: Mercury in the air, water and biota at the Great Salt Lake (Utah, USA), *Sci. Total Environ.*, 405, 255-268(2008).
- 57)Song, X.J. et al.: Automated Speciated mercury measurements in Michigan, *J. Environ. Monitoring*, 39, 9253-9262(2005).
- 58)Fu, X.W. et al.: In situ measurements of speciated atmospheric mercury and the identification of source regions in the Mexico City Metropolitan Area, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 207-220 (2009).
- 59)Kim, S.-H. et al.: Characteristics of atmospheric speciated mercury concentrations, *Atmos. Environ.*, 43, 3267-3274(009).
- 60)Fu, X. et al.: Speciated atmospheric mercury and its potential source in Guiyang, China, *Atmos. Environ.*, 45 4205-4212 (2009).
- 61)Engle, M. A. et al.: Characterization and cycling of atmospheric mercury along the central US Gulf Coast, *Appl. Geochem*, 23, 419- 437 (2008).
- 62)Seo, Y.-S. et al.: Characteristics of total gaseous mercury (TGM) concentrations in an industrial complex in southern Korea: Impacts from local sources, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, doi:10.5194/acp-2015-939(2015).
- 63)Liu, B. et al.: Urban-rural differences in atmospheric mercury speciation, *Atmos. Environ*, 44, 2013-2023 (2010).
- 64)Brooks, S. et al.: Mercury species measured at top the Moody Tower TRAMP site, Houston, Texas, *Atmos. Environ.*, 44, 4045–4055(2010).
- 65)Cole, A. S et al.: Trends in long-term gaseous mercury observations in the Arctic and effects of temperature and other atmospheric conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4661–4672(2010).

- 66)Fu, X. et al.: Speciated atmospheric mercury and its potential source in Guiyang, China, *Atmos. Environ.*, 45, 4205-4212 (2011).
- 67)Ci, Z. et al.: Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) over a coastal site downwind of East China: Temporal and long-range transport, *Atmos. Environ.*, 45, 2480-2487(2011).
- 68)MOE環境省 有害大気汚染物質モニタリング調査結果, http://www.env.go.jp/air/os/en/monitoring/mon_h23/tabs.html
- 69)Cheng, I. et al: Seasonal and diurnal patterns of speciated atmospheric mercury at a coastal-rural and a coastal-urban site, *Atmos. Environ.*, 82, 193-205(2014).
- 70)Han, Y.-Ji et al.: General trends of atmospheric mercury concentrations in urban and rural areas in Korea and characteristics of high-concentration events, *Atmos. Environ.*, 94, 754-764(2014).
- 71)Angot, H. et al.: A 2-year record of atmospheric mercury species at a background Southern Hemisphere station on Amsterdam Island, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 11461-11473(2014).
- 72)小川智司 他:富士山体を利用した夏季自由対流圏におけるガス状水銀の観測：2014年夏季集中観測結果, 大気環境学会誌, 50, 100-106 (2015).
- 73)Fu, X.W. et al.: Observations of atmospheric mercury in China: A critical review, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 9455-9476 (2015).
- 74)Marumoto, K., M. Hayashi et al.: Atmospheric mercury concentrations at two sites in the Kyushu Islands, Japan, and evidence of long-range transport from East Asia, *Atmos. Environ.*, 117, 147-155(2015).
- 75)Lee, G.-S., P.-R. Kim et al.: Atmospheric speciated mercury concentrations on an island between China and Korea: sources and transport pathways, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 15, 32931-32966(2015).
- 76)Ren, X. et al.: Atmospheric mercury measurements at a suburban site in the Mid-Atlantic United States: Inter-annual, seasonal and diurnal variations and source-receptor relationships, *Atmos. Environ.*, 146, 141-152 (2016).
- 77)Coronado, A. M. et al.: Time variations of gaseous and reactive mercury in the industrial area of Puertollano (south-central Spain). Temporal cycles with marked variations, *Atmos. Environ.*, 134, 198-207(2016).
- 78)Wang, C. et al.: Spatial-temporal distributions of gaseous element mercury and particulate mercury in the Asian marine boundary layer, *Atmos. Environ.*, 126, 107-116(2016).
- 79)Kim, K.-H. et al.: Atmospheric mercury at an urban station in Korea across three decades, *Atmos. Environ.*, 131, 123-132(2016).
- 80)Brown, R. J.C. et al.: Ten years of mercury measurement at urban and industrial air quality monitoring stations in the UK, *Atmos. Environ.*, 109, 1-8(2015).
- 81)Wang, C. et al.: Speciated atmospheric mercury in the marine boundary layer of the Bohai Sea and Yellow Sea, *Atmos. Environ.*, 131, 360-370(2016).
- 82)Brunke, E.G. et al: Mercury in the atmosphere and in rain water at Cape Point, South Africa, *Atmos. Environ.*, 125, 24-32(2016).
- 83)Esbrí, J. et al.: Temporal variations in gaseous elemental mercury concentrations at a contaminated site: Main factors affecting nocturnal maxima in daily cycles, *Atmos. Environ.*, 125, 8-14 (2016).

- 84) Sprovieri, F. et al.: Atmospheric Mercury Concentrations observed at ground-based monitoring sites globally distributed in the framework of the GMOS network, *Atmos. Chem. Phys.*, doi:10.5194/acp-2016-446.
- 85) Angot, H. A. et al.: Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury in polar regions: review of recent measurements and comparison with models, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 10735–10763(2016).
- 86) Dommergue, A. et al.: A new reconstruction of atmospheric gaseous elemental mercury, *Atmos. Environ.*, 136, 156-164(2016).
- 87) 木下 弾、他：自由対流圏における大気中水銀の起源と輸送経路の関係-富士山体における観測-, 環境化学会誌, 29, 275-282(2016).
- 88) Fukuzaki, N. et al.: Atmospheric mercury partitioning between gas and particle at background level, *Chikyu Kagaku*, 18,37-43 (1984).
- 89) 国立天文台, 理科年表プレミアム,丸善 (2016).
<http://pub.maruzen.co.jp/econtent/rikanenpyo/kojin/web/index.htm>
- 90) Lee, G-S. et al: Atmospheric speciated mercury concentrations on an island between China and Korea: sources and transport pathways, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4119-4133 (2016).
- 91) Kobayashi, T.: On the behavior of mercury in the atmospheric particulates, *Hyougoken Kogai Kenkyusho Kennkyu Houkoku*, 18,37-43 (1986).
- 92) Kim, P.R. et al.: Atmospheric particulate mercury: concentrations and size distributions, *Atmos. Environ.*, 61, 94–102 (2012).
- 93) 畠山史郎, 他：成山堂書店, 東京, pp.40-46, 2014.
- 94) 藤田慎一, 他：越境大気汚染の物理と化学, 成山堂書店, 東京, pp.100-123,2014.
- 95) Sommar, J. et al.: A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury, *Atmos. Environ.*, 35, 3049–3054 (2001).
- 96) Rutter, A. P. et al.: The effect of temperature on the gas-particle partitioning of reactive mercury in atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, 41, 8647-8657 (2007).
- 97) Hedgcock, I. M. et al.: Mercury and photochemistry in the marine boundary layer-modelling studies suggest the insitu production of reactive gas phase mercury, *Atmos. Environ.*, 35, 3055-3062(2001).
- 98) Amos, H. M., et al.: Gas-particle partitioning of atmospheric Hg (II) and its effect on global mercury deposition, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 591-603 (2012).
- 99) Sakata, M. et al.: Formation of atmospheric particulate mercury in the Tokyo metropolitan area, *Atmos. Environ.*, 36, 239-246 (2002).
- 100) Seigneur, C. et al. : Mercury adsorption to elemental carbon (soot) particles and atmospheric particulate matter. *Atmos. Environ.* 32, 2649-2657 (1998).
- 101) Allen, J.O. et al.: Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1023-1031 (1996).
- 102) Offenberg, J.H. et al.: Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmospheres. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3324-3331 (1999).
- 103) 環境省：化学物質の環境リスク評価書1. (1997-2016) <http://www.env.go.jp/chemi/report/>
- 104) Liang, C.K. et al.: Gas/Particle partitioning of semivolatile organic compounds to model inorganic,

- organic, and ambient smog aerosols, *Environ.Sci.Technol.*,31,3086-3092 (1997).
- 105)Zhang, R. et al.: Characterization of Atmospheric Organic and Elemental Carbon of PM_{2.5} in a Typical Semi-Arid Area of Northeastern China, *Aerosol and Air Quality Research*, 12: 792–802 (2012).
- 106)Cao, J.J et al.: Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period, *Atmos. Environ.*37, 1451–1460 (2003).
- 107)Cao, J.J., et al.: Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China, *Atmos. Environ.*38, 4447-4456 (2004).
- 108) Weiss-Penzias,P. et al.: Quantifying Asian and biomass burning sources of mercury using the Hg/CO ratio in pollution plumes observed at the Mount Bachelor observatory, *Atmos. Environ.*, 41, 4366-4379 (2007).
- 109)Jaffe, D. et al.: Export of atmospheric mercury from Asia, *Atmos. Environ.*, 39, 3029–3038 (2005).
- 110)Sakata, M et al.: Evaluating relative contribution of Atmospheric mercury species to mercury dry deposition in Japan, *Water Air Soil Pollut.*, 193, 51–63(2008)
- 111)Wang, Y. M. et al.: Spatial and temporal distributions of total and methyl mercury in precipitation in core urban areas, Chongqing, China, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9417-9426 (2012).
- 112)Huang, J. et al.: Wet deposition of mercury at Lhasa, the capital city of Tibet. *Sci. Total Environ.* 447, 123-132(2013).
- 113)Sheu, G.-R. et al.: Mercury in cloud water collected on Mt. Bamboo in northern Taiwan during the northeast monsoon season, *Atmos. Environ.*, 45, 4454-4462 (2011).
- 114)Seo, Y.-S. et al.: Characteristics of total mercury (TM) wet deposition: Scavenging of atmospheric mercury species, *Atmos. Environ.*, 49, 69-76 (2012).
- 115)Zhang X. et al.: Atmospheric dry and wet deposition of mercury in Toronto, *Atmos. Environ.*, 50, 60-65 (2012).
- 116)Guo, Y. et al.: Distribution and wet deposition fluxes of total and methyl mercury in Wujiang River Basin, Guizhou, China, *Atmos. Environ.*, 42, 7096–7103 (2008).
- 117)Ahn M.-C. et al: Mercury wet deposition in rural Korea: concentrations and fluxes, *J. Environ. Monit.*, 13, 2748-2754 (2011).
- 118) Lombard, M. A. S. et al.: Mercury deposition in Southern New Hampshire, 2006–2009, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 7657–7668(2011).
- 1191)Rowland, A. P. et al.: Background wet deposition of mercury in Great Britain, *J. Environ. Monit.*, 12, 1747-1755 (2010).
- 120)Huang J. et al.: Wet deposition of mercury at a remote site in the Tibetan Plateau: Concentrations, *Atmos. Environ.*, 62, 540-550 (2012).
- 121)Fu, X.W. et al.: Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) concentrations and mercury depositions at a high-altitude mountain peak in south China, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2425–2437(2010).
- 122)Sheu, G.R. et al.: Characterizations of wet mercury deposition to a remote islet (Pengjiayu) in the subtropical Northwest Pacific Ocean. *Atmos. Environ.* 77, 474-481(2013).
- 123)Gratz, L.E. et al.: Long-term relationships between mercury wet deposition and meteorology. *Atmos. Environ.* 43, 6218-6229(2009).

- 124)Sanei, H. et al.: Wet deposition mercury fluxes in the Canadian sub-Arctic and southern Alberta, measured using an automated precipitation collector adapted to cold regions, *Atmos. Environ.*, 44, 1672-1681 (2010).
- 125)Weiss-Penzias, P.S. et al.: Total and monomethyl mercury in fog water from the central California coast. *Geophys. Res. Lett.*, 39, (2012).
- 126)Witt, E.L. et al: Influence of the Forest Canopy on Total and Methyl Mercury Deposition in the Boreal Forest, *Water Air Soil Pollut.*, 199, 3–11 (2009).
- 127)Risch, M. R.: Spatial patterns and temporal trends in mercury concentrations, precipitation depths, and mercury wet deposition in the North American Great Lakes region, 2002-2008, *Environ. Poll.*, 161, 261-271 (2012).
- 128)Lingling, X., et al.: Characteristics of total and methyl mercury in wet deposition in a coastal city, Xiamen, China: Concentrations, fluxes and influencing factors on Hg distribution in precipitation, *Atmos. Environ.*, 99, 10-16 (2014).
- 129)Steding D. J. et al.: Mercury concentration in coastal California precipitation: Evidence of local and trans-Pacific fluxes of mercury to North America, *J. Geophys. Res.*, 107, D.24, 4764 (2002).
- 130)Hishida, N. et al.: Spatial distributions of mercury deposition in the Lake Biwa watershed, Japan, *J. Japan Soc. Water Environ.*, 37, 155-161(2014).
- 131)Wan, Q. et al.: Atmospheric mercury in Changbai Mountain area, northeastern China II. The distribution of reactive gaseous mercury and particulate mercury and mercury deposition fluxes, *Environ. Res.*, 109, 721–727 (2009).
- 132)Mercury Deposition Network: Annual Summary: National Atmospheric Deposition Program-Mercury, MDN, 2010.
- 133)Marumoto K et al.: Mercury speciation in wet deposition samples collected from a coastal area of Minamata Bay, *Atmos. Environ.*, 86, 220-229 (2014).
- 134)Prestbo, E. M. et al.: Wet deposition of mercury in the U.S. and Canada, 1996–2005: Results and analysis of the NADP mercury deposition network (MDN), *Atmos. Environ.*, 43, 4223–4233 (2009).
- 135)Lupo, C. D. et al.: Bulk atmospheric mercury fluxes for the Northern Great Plain, USA, *Water Air Soil Pollut.*, 224, No.1437 (2013).
- 136)Hishida, N. et al.: Temporal patterns of mercury concentration in single rain events in the northern part of Shiga, J. *Jpn. Atmos. Environ.*, 49, 78-85(2014).
- 137)Sakata, M. et al.: Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan, *Atmos. Environ.*, 39, 3139-3146(2005).
- 138)Han, J.-S. et al.: Total Atmospheric Mercury Deposition in Forest Areas in Korea, *Atmos. Chem. Phys.* doi:10.5194/acp-2016-7.
- 139)Lynam, M.M.: Investigating the impact of local urban sources on total atmospheric mercury wet deposition in Cleveland, Ohio, USA Original, *Atmos. Environ.*, 127, 262-271 (2016).
- 140)Qina, C. et al.: Four-year record of mercury wet deposition in one typical industrial city in southwest China, *Atmos. Environ.*, 142, 442-451 (2016).
- 141) Sprovieri, F. et al.: Five-year records of Total Mercury Deposition flux at GMOS sites in the

- Northern and Southern Hemispheres, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.519/acp-2016-517(2016).
- 142) Graydon, J. A. et al.: Long-term wet and dry deposition of total and methyl mercury in the remote boreal ecoregion of Canada, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8345-8351(2009).
- 143) Lyman, S. N. et al.: Estimation of Dry Deposition of Atmospheric Mercury in Nevada by Direct and Indirect Methods, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1970-1976 (2007).

Study on Global Multimedia Fate and Bioaccumulation to Marine Organisms of Mercury

Principal Investigator: Noriyuki SUZUKI

Institution: National Institute for Environmental Studies (NIES)
16-2 Onogawa, Tsukuba-City, Ibaraki 305-8506, JAPAN
Tel: +81-29-850-2331 / Fax: +81-29-850-2920
E-mail: nsuzuki@nies.go.jp

Cooperated by: National Institute of Minamata Disease, Niigata Institute of Technology

[Abstract]

Key Words: Mercury, Methylmercury, Multimedia fate model, Bioaccumulation, Mercury isotopes, Analytical technique, Ocean-atmosphere exchange, Sea water, Speciated continuous monitoring, Particulate mercury

We developed a new global multimedia model for mercury called FATE-Hg. FATE-Hg is developed based on coupled atmosphere-ocean transport submodel, and considers atmosphere-ocean-sediment-biosphere mercury processes. The result of the validation against monitoring data showed that our model could simulate levels, distributions, and seasonal variations of mercury in the surface atmosphere and the surface ocean. We validated the bio-transfer model of the FATE-Hg by concurrently developing a more mechanistically-based bioaccumulation model of methyl mercury in marine aquatic organisms, particularly tunas, by combining a physiological model of the organism and a mass-balance kinetic model of methyl mercury.

Hg isotope compositions of environmental samples were measured as proxies to Hg biogeochemical and bioaccumulating processes. The determined $\delta^{202}\text{Hg}$ and $\Delta^{199}\text{Hg}$ of pelagic fishes indicated their relatively higher isotopic ratios than those of fishes from marginal sea and coastal environment. Also, most of their $\delta^{202}\text{Hg}$ and $\Delta^{199}\text{Hg}$ values are significantly different from those in sediments that is known as a primary reservoir for production of methylmercury. The $\delta^{202}\text{Hg}$ and $\Delta^{199}\text{Hg}$ values denote that Hg in the biological samples are photo-reduced prior to entering the food web, and magnitudes of that process are different in terms of environmental conditions and the wildlife feeding habits.

To obtain the information on Hg behavior in the air-sea surface and the marine ecosystem, we observed air-sea exchange of Hg, Hg distribution in seawaters, planktons and fishes of the coastal and open sea areas. Hg evasion flux from the sea surface of the East China Sea was estimated at $49 \pm 17 \text{ ton yr}^{-1}$, which is higher than the emission from

the anthropogenic sources in Japan. In addition, it is obvious that a vertical profile of methyl Hg is controlled by re-mineralization in deeper waters and total Hg concentrations in zooplankton is also changed by the dilution effect accompanying with phytoplankton breeding.

Ambient speciated mercury(Hg) concentrations, including gaseous elemental mercury (Hg(0)), gaseous oxidized mercury (GOM), and particulate mercury (PHg), were measured from October 2014 to March 2017 at the Niigata Institute of Technology (NIIT) located in Kashiwazaki City, Niigata Prefecture. Yearly averaged concentrations of Hg(0), RGM and PHg were 1.49-1.52 ng/m³, 7.6-12.9 pg/m³ and 1.2-1.8 pg/m³, respectively. Size distribution measurement of the particulate mercury revealed the ratios of coarse PHg to total PHg indicated significant positive correlations at ambient temperatures. Hg concentrations in precipitation were also measured, and the concentration of Hg was 6.9 ng/L in average, and the annual deposition was 16.5 µg/m².