Environment Research and Technology Development Fund 環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

海洋における無機水銀のメチル化反応と水銀化合物の生物蓄積動態の把握及びモデル化 (5-1702)

平成29年度~平成30年度

Understanding and modeling on methylation and bioaccumulation of mercury in marine ecosystems

<研究代表機関> 国立水俣病総合研究センター

<研究分担機関> 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 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

I. 成果の概要	•••••• i
1. はじめに (研究背景等)	i
2. 研究開発目的	ü
3. 研究開発の方法	ш
4. 結果及び考察	iv
5. 本研究により得られた主な成果	viii
6. 研究成果の主な発表状況	viii
7. 研究者略歴	ix
Ⅱ.成果の詳細	
Ⅱ-1 海洋中メチル水銀の生成機構と低次な	生物への移行に関する実験的研究 ・・・・・・ 1
(国立水俣病総合研究センター)	
要旨	1
1. はじめに	2
2. 研究開発目的	3
3. 研究開発方法	3
4. 結果及び考察	8
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	24
7. 研究成果の発表状況	24
8. 引用文献	26
Ⅱ-2 水銀同位体比を用いた生物相内の水針	退蓄積に関する研究 ・・・・・・ 31
(国立研究開発法人国立環境研究所環境計	計測研究センター)
要旨	31
1. はじめに	31
2. 研究開発目的	33
3. 研究開発方法	33
4. 結果及び考察	36
5. 本研究により得られた成果	43
6. 国際共同研究等の状況	43
7. 研究成果の発表状況	44
8. 引用文献	45
Ⅱ-3 海洋における無機水銀のメチル化と	主物蓄積のモデル化 ・・・・・・ 47
(国立研究開発法人国立環境研究所環境リン	スク・健康研究センター)
要旨	47
1. はじめに	47
2. 研究開発目的	48

Ⅲ. 英	主文Abstract	••••• 70
8.	引用文献	66
7.	研究成果の発表状況	65
6.	国際共同研究等の状況	65
5.	本研究により得られた成果	64
4.	結果及び考察	59
3.	研究開発方法	48

I. 成果の概要

課題名 5-1702 海洋における無機水銀のメチル化反応と水銀化合物の生物蓄積動態の把握及び モデル化

課題代表者名 丸本 幸治 (国立水俣病総合研究センター環境・保健研究部環境化学研究室室長)

研究実施期間 平成29~30年度

累計予算額 59,250千円 (うち平成29年度:29,182千円、平成30年度:30,068千円) 累計予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード メチル水銀、海洋、形態変化、生物蓄積、水銀同位体比、多媒体動態モデル

研究体制

- (1)海洋中メチル水銀の生成機構と低次生物への移行に関する実験的研究 (国立水俣病総合研究センター)
- (2)水銀同位体比を用いた生物相内の水銀蓄積に関する研究 (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)
- (3)海洋における無機水銀のメチル化と生物蓄積のモデル化 (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)

研究協力機関

なし

1. はじめに(研究背景等)

水銀に関する水俣条約の外交会議が2013年10月に熊本市及び水俣市で開催された後、約4年の歳月を経て 2017年8月に水俣条約が発効した。同条約では、対策が地球規模での水銀量の削減にどのように寄与したかの 有効性評価を早い段階から開始することが求められている。このためには、現状を把握して変動傾向を捉える 広域モニタリングとモデルによる予測を実施する体制を早急に構築する必要がある。また、現在のところ地球規 模でのモニタリング計画の策定に向けての議論がなされているが、とりわけ生物については、種類、数量、頻度 をどのように設定してモニタリングすれば条約の有効性評価の指標となり得るか、という問いへの明確な答えは 得られていない。さらに、モニタリングとモデルの具体的な連携についても検討の必要がある。

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、底質、陸域などの環境媒体 間を移動し、海洋ではプランクトンに取り込まれて、ヒトへの主要な曝露経路となる魚類へと蓄積する(図1)。とり わけ、水銀化合物の中で最も神経毒性が強いメチル水銀は、海洋食物連鎖を通して高倍率で生物濃縮が起こ ることが知られている。しかしながら、遠洋におけるメチル水銀の生成と生物蓄積機構については情報が少なく、 理解が遅れている。その大きな理由の一つは環境媒体での分析が困難な点にある。これまでの研究と努力によ り、海洋中で極低濃度で存在するメチル水銀の濃度が定量可能なレベルまで分析技術が進歩し、様々な海域で のデータが蓄積されつつあるが、一部データの少ない海域も残されている。一方で、海洋環境中におけるメチル 水銀の生成には、微生物が関連していることが知られているが、水銀のメチル化と海洋微生物との関連に関す る情報は非常に希少であるのが現状である。また、生成したメチル水銀が海水から植物プランクトンへ移行する 過程においてもその取込み速度や蓄積量、その藻類系統群間での違いといった情報は希少であり、海洋におけ る水銀の形態別動態を正確に把握する上でのボトルネックとなっている。

我々は、環境研究総合推進費研究課題5-1405(H26-28年度)において、広域多媒体に亘る水銀の循環と、 生物への移行を計算し、水産物中のメチル水銀濃度を予測できる全球多媒体モデルFATE-Hgを構築した。 FATE-Hgは排出量データから環境中濃度を良く再現したが、水銀の海洋モデルにはモデルパラメーターの設定 に不確実性が大きく、それには上述した課題に対する情報の不足が影響している。



図1 大気―海洋―生物相間での水銀の形態変化と生物濃縮

2. 研究開発目的

本研究課題では、現地観測と室内実験を駆使して、遠洋における有機水銀の生成とプランクトンへの取込、 それに続く魚類への食物網蓄積について詳細に調査し、無機水銀のメチル化の機構と速度、並びに海水から 植物プランクトンへの取込速度を明らかにする。また、水銀同位体比計測により、低次消費生物への水銀移行 プロセス及び高次消費生物への水銀蓄積プロセスにおける同位体比変動に関する知見を得て、条約の有効 性評価のためのグローバル水銀モニタリング計画の策定に必要な生物モニタリングに関する情報を提供する。 これらのデータを基に水銀の生物移行・蓄積モデルを改良し、開発中の全球多媒体モデルFATE-Hgに導入す ることで、海水中水銀濃度及び海洋生物中水銀濃度の予測精度の向上について評価する。

3. 研究開発の方法

(1)海洋中メチル水銀の生成機構と低次生物への移行に関する実験的研究

海洋環境におけるメチル水銀の生成過程及び低次生物への取込過程に関する情報を得るため、日本近海及 び北部太平洋における現場観測を行い、表層から深層までに至る海水を採取し、総水銀、メチル水銀、溶存ガ ス状水銀の形態別分析を行った。観測対象海域は、比較的高いメチル水銀濃度が検出される北太平洋中深層 水が形成される北部太平洋亜寒帯域と、同海水の起源水である親潮海流域(釧路沖)及び黒潮海流域(久米 島西方沖)とした。また、釧路沖と久米島沖ではプランクトンのサイズ別・深度別サンプリングを行い、メチル水銀 を分析した。プランクトン及び海水の濃度データから、メチル水銀の生物濃縮係数(bioconcentration factor, BCF)を算出し、全球多媒体モデルで予測するBCFの検証データとして活用した。一方、海水中での水銀のメチ ル化及びメチル水銀の海洋中分布に関係する非生物的化学反応実験や水圧によるプランクトンからのメチル水 銀溶出実験を行った。また、水銀のメチル化に関連する微生物遺伝子の解析も行い、海洋中メチル水銀の生成 機構や濃度分布に関連する因子を調べた。さらに、植物プランクトンへのメチル水銀取込実験を行い、プランクトンの種類や生死の状態でメチル水銀の生物移行の機構や速度がどのように変化するかを調べた。得られたデータは水銀の全球多媒体モデルFATE-Hgの生物移行関連プロセスモデルの構築やFATE-Hgの高精度化の検証に利用した。

(2)水銀同位体比を用いた生物相内の水銀蓄積に関する研究

水銀同位体比を用いた生物相内の水銀蓄積に関する研究(サブテーマ2)では、生物相内における天然の水 銀同位体比を計測するために、多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置(MC-ICP/MS)に、還元気化装 置(CV)と脱溶媒試料導入装置を試料導入部として接続した水銀同位体分析システムの高度化および最適化 を図った。特に、水銀濃度が100ppb以下の生物試料中の水銀同位体比を計測するために、高い分析精度を維 持しつつ、感度の向上と測定に必要な水銀量を低減させられるように、高気密な継手やアルゴンガス流量の最 適化に加えて、装置内イオンレンズの電圧の調整や、測定回数やシグナル積分時間等のソフト的な計測方法の 改良に努めた。また生物相内における水銀の分配および濃縮に関する詳細な知見を取得するために、大型魚 類(メガチマグロとキハダマグロ)のエラと筋肉に蓄積している水銀の化学形態および水銀同位体比を分析して、 部位別に蓄積している水銀の形態および起源比較を実施した。これらに加えて、水銀に関する水俣条約に関連 した地球規模の生物モニタリングで課題となっている生物相内に蓄積しているメチル水銀濃度から人為的に排 出される無機水銀の状態を把握する手法の高度化のために、胃内容物と筋肉の両方のサンプルを採取できた 大型魚類(メバチマグロ、ビンナガマグロ、キハダマグロ、メカジキ、クロマグロ)の水銀濃度の比較から栄養段階 を介した水銀濃縮係数を算出するのと同時に、より栄養段階が低い消費者生物(動物プランクトン)の形態別水 銀濃度の分析と、濃度レベルと、栄養塩濃度やクロロフィル濃度等の海洋環境に起因した水銀の生物移行と濃 縮に関する解析を実施した。

(3)海洋における無機水銀のメチル化と生物蓄積のモデル化

FATE-Hgは、排出量、気候データ、衛星データ、反応物質濃度を入力データとして用い、大気 - 海洋 - 陸域 ー生物圏に亘る水銀の生物地球化学的な物質循環を推定する全球多媒体モデルである。大気-海洋結合化学 輸送モデルを土台としており、大気と海洋において、3次元の非定常輸送が計算される。また、衛星データを利 用した低 - 高次生態系モデルが導入されており、粒子状有機物(POM; particle organic matter)への移行、その 後の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。本課題では、まず、海水中 のメチル化と脱メチル化の速度定数の実測値に関する文献調査を行うとともに、POMへの生物移行モデルを FATE-Hgに導入した。海水中で考慮されている溶存態の水銀形態は、元素水銀(Hg⁰)、2価水銀(Hg^{II})、モノメチ ル水銀(MMHg)、ジメチル水銀(DMHg)であり、無機水銀(Hg⁰、Hg^{II})の光酸化、無光酸化、光還元、生物酸化、生 物還元、Hg^{II}、MMHg、DMHg間の光脱メチル化、生物メチル化、生物脱メチル化が考慮される。POMは植物プラ ンクトンと動物プランクトン由来の有機物で構成されているとし、植物プランクトンと動物プランクトンの生死を区 別した。生きた植物プランクトンのMMHgの生物濃縮係数(BCF; bioconcentration factor)の計算では、溶存有 機炭素(DOC; dissolved organic carbon)濃度と植物プランクトンの表面積一体積比への依存性を考慮した。死 んだ植物プランクトンのMMHgのBCFは、(1)の結果を参照し、生きた植物プランクトンのMMHgのBCFの0.4倍で あると設定した。

次に改訂したFATE-Hgを用いて、長期シミュレーション(1850-2010)を実施し、海水中の水銀濃度を検証し た。人為排出量のグリッドベースの長期インヴェントリは構築されていない。そこで、地域(オセアニア、アジア、ア フリカ/中東、旧ソビエト連邦、ヨーロッパ、南アメリカ、北アメリカ)毎に推定された長期人為排出量を参照し、地 域内での分布が現在と同様であると仮定して、長期グリッドインヴェントリを作成した。海水中水銀のバックグラ ウンド濃度(初期濃度)は先行モデル研究の結果を参照して設定した。モデル検証を実施するために、遠洋水銀 濃度のモニタリングデータを整理した。すでに構築したデータベースに、GEOTRACESなどの近年のクルーズデー タと文献データを追加した。また、水銀に関する水俣条約の有効性評価に向けた予備的な検討として、発生源 寄与率解析を行い、排出量削減に対する海洋総水銀(Hg^T)濃度の応答を検討した。ソース地域にはヨーロッ パ、北アメリカ、東アジア、南アジア、中央アジア、アフリカ、南アメリカ、オセアニア、およびこれら以外の9地域を 設定し、レセプター海域にはFAOの主要漁業海域を設定した。

4. 結果及び考察

(1)海洋中メチル水銀の生成機構と低次生物への移行に関する実験的研究

これまでデータがなかった北部亜寒帯域におけるメチル水銀と総水銀について、水深0m~5000mの全層に わたる鉛直分布が得られ、中央部に比べて西部の海域の特に中層域でメチル水銀濃度がやや高かった。この 層は水深150mから1500mまでの低酸素域であり、従来の知見と同様にメチル水銀が嫌気性細菌の代謝により 生成し、比較的高い割合で存在していることがわかった。一方、表層の酸素が豊富に存在するクロロフィル極大 層(植物プランクトンが豊富に存在する層)においてもメチル水銀濃度及び溶存ガス状水銀が比較的高濃度で 検出されており、植物プランクトンなどの粒子の密度が濃い状態での局所的な低酸素状態、もしくは酸素がある 状態でのメチル水銀生成過程の存在が示唆された。溶存ガス状水銀の測定により、メチル水銀の中でメチル基 が2つ結合しているジメチル水銀が主要な形態で含まれている可能性が示唆された。また、限られた地点のみで はあるが、金属水銀 Hg(0)、ジメチル水銀 DMHg、モノメチル水銀 MMHg、及び二価水銀化合物 Hg(II)の主要 4形態の存在割合を明らかにした(表1)。しかしながら、久米島西方沖の水深500mと800mの層では低酸素状態 となっていない環境下でも総水銀に対するメチル水銀の割合が50%以上となっており、メチル水銀の生成は必ず しも低酸素状態で起こるとは限らないことがわかった。一方、プランクトン中のメチル水銀分析の結果、久米島沖 のメチル水銀濃度はサイズや深度によって一定の傾向がみられなかったが、一部の測点においては10 um以下 のプランクトン中メチル水銀濃度が表層で高かった。また、釧路沖では100 um以上のプランクトン中のメチル水銀 濃度が高い傾向がみられ、サイズの大きい動物プランクトン中にメチル水銀が蓄積している可能性が示唆され た。

Site	単位%	Hg(0) Average ± SD	DMHg Average ± SD	MMHg Average ± SD	Hg(II) Average ± SD	%DMHg for total methylated Hg Average ± SD
CL-2		31.6 ± 13.6	19.7 ± 13.0	1.6 ± 1.2	47.1 ± 21.9	$84.5 ~\pm~ 22.5$
CL-7		$40.9~\pm~16.9$	$16.9~\pm~12.8$	2.0 ± 1.4	$40.1~\pm~21.6$	83.1 ± 25.6

表1 北太平洋亜寒帯域における海水中水銀の形態別存在割合(%)

久米島沖における微生物のメタゲノム解析により、水銀メチル化に関与するhgcA遺伝子の存在量もメチル水 銀濃度と同様に中深層域で高くなる傾向が見られ、海水中メチル水銀濃度とhgcA遺伝子存在量との間には強 い正の相関(Rho = 0.76、P < 0.001, n = 18)がみられた。このことから、海水中におけるhgcA遺伝子の存在量 は、メチル水銀の存在量及び微生物学的な生成を示す指標になる可能性が示された。さらに、hgcA遺伝子の系 統解析の結果から、好気性である亜硝酸酸化細菌を含むNitrospina系統群が東シナ海中深層における水銀の メチル化に関与している可能性が示唆された。

海水中における非生物学的な水銀メチル化過程に関して、化学反応による無機水銀のメチル化を検討した 結果、メチル基供与体としてのアセトアルデヒドと無機水銀を添加した場合、日射の有無にかかわらず本実験で はメチル水銀の生成は確認できなかった。また、深層での水圧によるプランクトンからのメチル水銀溶出を検討 するため、高水圧培養実験を実施した結果、水深1000m相当の圧力下では大気圧のときに比べてメチル水銀溶 出率が約10%上昇していることがわかった。このことから、水圧のみの影響でも深海のメチル水銀濃度がわずか ながら上昇する可能性が示唆された。

海洋におけるメチル水銀の生物移行の解明のため、海洋性植物プランクトンである Thalassiosira pseudonana(珪藻)、Pelagomonas calceolate(ペラゴ藻)、Emiliania huxleyi(ハプト藻)、Synechococcus sp.(シ アノバクテリア)を用いたメチル水銀添加培養実験を行った。その結果、珪藻株のメチル水銀取込み及び蓄積 量が他のものよりも大きかった。このことから、天然海洋環境においては優占する植物プランクトンによってメチ ル水銀の生態系への移行過程が変化することが示唆された。また、珪藻の生細胞と死亡細胞を用いた培養実 験では、生細胞へのメチル水銀取込み・蓄積速度が死亡細胞よりも速く、高かったことから(図2)、メチル水銀は 細胞内に能動的に取り込まれる可能性が示唆された。さらに、比較的長期間(2週間)の培養実験の結果から、珪藻細胞に取り込まれたメチル水銀は細胞分裂期や定常期においても、細胞外へは排出されないことが示唆された。これらの結果から、海洋における植物プランクトンの群集構造や生理状態がメチル水銀の生態系への移行過程を制御する重要な要因である可能性が明らかとなった。



図2 珪藻の生細胞及び死亡細胞を用いたMeHg取込み・蓄積実験の結果。 培養期間中の死亡細胞及び生細胞の細胞数の変化(A)、細胞画分(B)、溶存態(C)、細胞当たり(D) のMeHg濃度の変化

(2)水銀同位体比を用いた生物相内の水銀蓄積に関する研究

水銀同位体比を用いた生物相内の水銀蓄積に関する研究(サブテーマ2)で推進した水銀同位体分析システムの高度化では、質量数202の水銀の安定同位体のシグナル電圧で算出すると、最適化以前と比較して約2倍に感度が増加した。これは特に高気密な継手の使用と、高効率の還元気化・気液分離を実現可能な送液ポンプ流量の設定、そしてアルゴンキャリアガス流量の詳細な設定によるものと考えられる。また、各水銀同位体比の許容測定誤差を、より少ない水銀量で達成できる設定を確立した。これは、装置内のイオンレンズの詳細な設定によって実現し、同じ水銀標準液を10秒の積分時間で、40回測定した時の水銀同位体比の測定誤差が、これまで報告されている許容測定誤差範囲内で達成することができるようになった。こうした分析システムの最適化によって、水銀濃度が100ppb以下の生物試料中の水銀同位体比を計測することが可能となった。

生物相内における水銀の分配および濃縮に関しては、対象とした大型魚類のエラの水銀濃度は、筋肉の水 銀濃度と比較して約8割低く、湿潤重量ベースで約25 ppbから150 ppbであった。また対象としたエラのメチル水 銀の存在割合は、総水銀濃度に対して約94 %であった。これはエラに蓄積している水銀の主要な水銀の化学形 態が筋肉中に蓄積している主要な形態と同類であることを意味している。同じ検体からのエラと筋肉の水銀同位 体比(Δ⁹⁹Hg)の比較から、統計学的に相違していなかったために、エラの δ⁰²Hgは、約5割も筋肉の δ⁰²Hgよりも 低い値を示していたが、これは生体内での分配プロセスに依存している可能性が高く、蓄積しているメチル水銀 の起源は同じ可能性が高い。食物連鎖を介した水銀の濃縮係数では、概ね栄養段階を介して2~20倍に濃縮 する知見を得たが、特段大きな個体になるとより濃縮係数が30~80倍になる知見を得た。最後に、サイズが 100µm以上のプランクトンに関しては、総水銀濃度に対してメチル水銀濃度の割合が約0.5~2割程度で、表層 海水中クロロフィル濃度の増加に伴ってその割合が減少するという知見を得た。こうした栄養段階を介した濃縮 係数やクロロフィル濃度に依存したプランクトン内のメチル水銀濃度の割合は、環境中の水銀濃度との比較か ら、将来の生物相内のメチル水銀濃度を予測する上で重要な情報となる。

(3)海洋における無機水銀のメチル化と生物蓄積のモデル化

海水中のメチル化と脱メチル化の速度定数に関する、先行モデル研究における設定値と、実測研究の文献 値を取りまとめた。Hg^{II}⇔MMHgの速度定数については、近年、同位体を用いた実測研究が蓄積されつつある が、遠洋における研究は地中海と北極近海のみである。Hg^{II}→DMHgとMMHg→DMHgの無光メチル化速度の実 測は北極近海のみである。DMHg→MMHgの脱メチル化速度の実測は、光、無光反応とも同位体希釈によるもの ではない。全般に、DMHgに関する速度定数の実測研究は少なく、不確実性が大きい。濾過水に比べて、未濾過 水の速度定数は一律大きく、何かしらの生物反応が無光メチル化、脱メチル化に関与していることが示唆され た。これを考慮し、衛星データから推定可能な生物指標である基礎生産量と再石灰化率を用いて無光メチル化 と無光脱メチル化の速度定数をモデル化した。一方、Hg^{II}→MMHgのメチル化速度は遠洋のほうが沿岸より大き い。これは生物指標以外の要因が速度定数の海域による相違に関与していることを示唆している。無光反応の 速度定数をモデル化するためには、現状、実測研究が不足している。今後、様々な海域、条件下でのデータ蓄 積が必要である。

図3aはPOMへの生物移行モデルより計算された、MMHgの植物プランクトンへのBCF(以降、BCF_Pと記す)を 実測データと比較した結果である。実測データは北大西洋の沿岸と遠洋、赤道太平洋遠洋、亜熱帯太平洋遠 洋で取得されたデータと、サブテーマ1で取得した釧路沖と久米島沖のデータである。実測値は海域や取得時期 により最大3オーダー程度異なっている。モデル推定値と実測値の相違は、北西大西洋遠洋と釧路沖以外は、 おおよそ1オーダー以内となった。POMへの生物移行モデルへの入力データは表層クロロフィルa濃度とDOC濃 度である。この内、DOC濃度の推定は不確実性が大きい。図3aにおけるモデル推定値と実測値の相違は、一部 DOC濃度の推定誤差によるものと考えられる。DOC濃度推定の高精度化についての検討が別途必要である。 図3bはBCFの有光層平均値の年平均値のモデル推定結果である。沿岸と赤道付近の海域ではBCF_Pは比較的 小さくなっている。これは、生産性の高い海域では、大型プランクトンの割合が増加するため表面積-体積比が 小さくなり、DOC濃度が増加するためである。遠洋では、BCF_Pはおおよそ1オーダー程度海域によって異なる結 果となった。

図4は、FATE-Hgより推定された水銀濃度と、遠洋のモニタリングデータを比較した結果である。海洋は表層 (0-70 m)、中層(70-1000 m)、深層(1000-5500 m)に分けて結果を整理した。大気下層のHg⁰濃度は海洋 水銀濃度に比べるとはるかに均質であり、モデルと実測の相違はおおよそ0.5オーダー以内となった。海洋のHg^T 濃度は、モデルと実測の相違はおおよそ1オーダー以内であった。一方、深層では均質な濃度分布を再現できて いない。これは、相関図上で縦長のプロットとして表れている。MMHg濃度は、モデル推定濃度が実測濃度をや や過小評価し、DMHg濃度は、MMHg濃度と比べて、モデルと実測の相違が非常に大きい結果となった。全般 に、Hg^Tと比べて、MMHgとDMHgのモデル推定濃度には誤差が大きい。これは、メチル化、脱メチル化の速度定 数の設定、モデル化に課題があるためであると考えられる。海水中の形態変化の速度定数に関する実測研究 は不足しており、引き続き、このモデル化を含めた検討が必要である。

現在(2010年)、水銀の人為排出量は東アジアからの排出量が最も多く、これは全球排出量の32%、過去主要 な排出源であったヨーロッパー北アメリカからの排出量の2.6倍である。一方、発生源寄与率解析を行った結果、 全海域において、ヨーロッパー北アメリカからの寄与(31-49%)は東アジアからの寄与(12-29%)よりも大きくなっ た。これは、現在の混合層内の総水銀の相当量は過去排出されたものが起源になっていることを意味している。 東アジアからの寄与が大きい海域は、北極海(29%)と、偏西風の風下となる北西部太平洋(26%)と北東部太平 洋(23%)であった。大気中の主要な水銀形態である元素水銀の大気中での滞留時間は0.5-1年程度である。こ れは半球内で均質に拡散するのに十分な時間スケールである。このため、半球内では遠隔地の排出源からの 寄与も大きくなる。一方、大気大循環の構造上、半球内で輸送に比べて半球間での輸送は制限される。このた め、南半球の海域では、東アジアからの寄与は北半球の海域に比べて小さくなり、逆に南アメリカ、アフリカ、オ セアニアからの寄与が全般に大きくなった。

海水ーPOM間の分配係数は、予測される海洋表層ー中層の総水銀濃度の予測結果に感度が大きい。本課 題で新たにPOMへの生物移行モデルを導入したことにより、海洋表層ー中層の総水銀濃度については、百年ス ケールのシミュレーションにおいても、実測に近い濃度を予測することができるようになった。水銀条約の発効に 伴う排出量の削減により、水産物中の水銀濃度がどの程度減少するのかを予測するためには、排出インヴェン



図3 MMHgの植物プランクトンへのBCFの(a)モデル推定値と実測値の比較と、(b)有光層平均値の年平均値のモデル推定結果。



図4 海洋表層(0-70m)、中層(70-1000m)、深層(1000m-)の溶存態総水銀(Hg⁻)濃度、大気下層のガス 状元素水銀(Hg⁰)濃度、海洋表層の溶存態モノメチル水銀(MMHg)とジメチル水銀(DMHg)濃度のモデル推定 値と実測値の比較。

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

これまでデータが不足していた北太平洋西部及び中央部における海水中水銀の形態別濃度に関する情報が 得られた。とりわけ中層水においてメチル水銀濃度及びガス状水銀濃度が表層水に比べて高いことを明示した ことは、海洋中でのメチル水銀の生成及び輸送を明らかにする上で大きな貢献であるといえる。また、植物プラ ンクトンへのメチル水銀取込について、これまで受動的取込(表面吸着や浸透)であると考えられていたものが、 本研究により能動的取込(細胞取込)が主である可能性が示唆された。また、植物プランクトンの生死により水 銀取込係数が異なることが明らかとなり、これはおそらく世界で初めて得られた知見である。さらに、データの少 ない植物プランクトンの生物濃縮係数や海洋表層クロロフィル濃度に依存するプランクトン中の総水銀濃度に対 するメチル水銀濃度の割合を明らかにしたことは、海洋中メチル水銀の生物移行過程を知る上で貴重な知見で ある。プランクトンの生死に依存する水銀取込係数の差異等を考慮することにより、本課題で新たなメチル水銀 の生物移行モデルを構築した。このモデルを全球多媒体モデルに導入した結果、百年スケールのシミュレーショ ンにおいても実測値に近い海洋総水銀濃度を推定することが可能になった。併せて、モデルのさらなる改良に向 けた今後の実験的な検討課題も明確にすることができた。

(2)環境政策への貢献

く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>

東アジア地域の人為的な水銀排出の影響を受けやすい日本近海及び北太平洋海域における海水中及びプ ランクトン中のメチル水銀濃度データは、水俣条約の有効性評価において、現状のモニタリングデータとして極 めて有益である。また、条約有効性評価のための魚類中水銀濃度を用いた全球水銀モニタリングにおいて、異 なる栄養段階の魚類の水銀濃度を比較する際の濃縮係数の実測値を提供したことも、行政が国民に対して実 施する食の安全確保において科学的な裏付けを与える成果である。さらに、本課題の成果により全球多媒体モ デルFATE-Hgの高精度化が実現し、百年単位でのシミュレーションが可能となったことは、行政が必要とする排 出源対策等のシナリオ解析やそれに伴う環境中水銀濃度の将来予測を行う上で強力なツールとなり得る。

6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

<査読付き論文>

特に記載すべき事項はない。

(2)主な口頭発表(学会等)

- 1) 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MeHgの濃度、形態、鉛直分布」
- 2) Kohji Marumoto, Akinori Takeuchi, Noriyuki Suzuki : SETAC North America 38th Annual Meeting, Minneapolis, USA, 2017

"Mercury distribution in seawaters, planktons and fishes collected from the Kuroshio Current region of the East China Sea."

3) 丸本幸治:日本分析化学会第78回分析化学討論会(2018)

「東アジア地域における大気・海洋中の水銀の形態別モニタリング」

4) 丸本幸治、武内章記:プラズマ分光分析研究会第 103 回講演会(2018)

「海洋-大気系の水銀の挙動」(招待講演)

- 5) 丸本幸治、武内章記、谷田幸次、渡辺朋亮、土井俊弘:2018 年度日本地球化学会第 65 回年会(2018) 「太平洋北部亜寒帯域における洋上大気中水銀濃度と大気-海洋間水銀フラックスの観測」
- 6)多田雄哉、丸本幸治:2018年度日本地球化学会第65回年会(2018) 「海洋微細藻類によるメチル水銀の取込みと蓄積」
- 7) Yuya Tada, Kohji Marumoto:JpGU meeting 2019, Makuhari, Japan, 2019 "Uptake and accumulation of methylmercury by marine phytoplankton"(招待講演、アブストラクト提出済 み)
- Kohji Marumoto, Akinori Takeuchi, Yuya tada, Hajime Obata : The 14th International conference on mercury as a global pollutant (ICMGP2019), Krakow, Poland, 2019

"Vertical profile on total, methyl and gaseous mercury in dissolved phase of the seawaters collected in a subarctic region of the North Pacific Ocean." (アブストラクト提出済み)

- A. Takeuchi, Y. Hanamachi, K. Marumoto, K. Mori, A. Noda, Y. Shibata, N. Suzuki: SETAC North America 38th Annual Meeting, Minneapolis, USA (2017)
- "Mercury (Hg) isotopic variations of fishes from coastal, marginal, and pelagic marine ecosystems within exclusive economic zone (EEZ) of Japan."
- Y, Hanamachi. A. Takeuchi, A. Noda: 7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Matsue, Japan (2017)

"Geographic effect on methylmercury levels in marine fish."

- A. Takeuchi, K. Marumoto, H. Obata: 2018 Ocean Sciences Meeting, Portland, USA (2018)
 "Vertical distributions of dissolved gaseous mercury (DGM) concentrations in the sub-Arctic Pacific Ocean (GEOTRACES-Japan)."
- 12) 武内章記、丸本幸治、張勁、小畑元:2018年度日本地球化学会年会、沖縄県(2018) 「水銀分析のための白鳳丸航海における採水方法:クリーン採水技術の必要性」
- 13) 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」
- 14) T. Kawai, T. Sakurai, N. Suzuki: 13th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP2017), Providence, USA, 2017.
- "Assessing mercury biogeochemical cycles in the global ocean using a 3D dynamic multimedia model"
- 15) T. Kawai, T. Sakurai, N. Suzuki: SETAC North America 38th Annual Meeting, Minneapolis, USA, 2017. "Mercury sources and budgets in the upper ocean: Results from the global multimedia model FATE-Hg"

16) 河合徹、櫻井健郎、鈴木規之:平成29年度メチル水銀研究ミーティング(2017)

「全球モデルを用いた水産物中メチル水銀の起源推定に関する研究」

17) T. Kawai: Joint Symposium between Korea and Japan on Mercury Movement in Northeast Asian Countries, Tsukuba, Japan, 2018.

"Global-scale modeling on mercury biogeochemical cycles in the ocean"

T. Kawai: International Workshop on Mercury Science and Minamata Convention, Tsukuba, Japan, 2019.
 "Global-scale modeling on mercury biogeochemical cycles in the ocean"

7. 研究者略歴

研究代表者

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、博士(理学)、現在、国立水俣病総合研究センター環境化学研究室・室長

研究分担者

1) 永野 匡昭

熊本大学大学院薬学研究科医療薬科学専攻博士後期課程修了、薬学博士、現在、国立水俣病総合 研究センター衛生化学研究室・主任研究員

2) 多田 雄哉

広島大学生物生産学部卒業、東京大学大学院農学生命科学研究科水圏生物科学専攻博士後期課程 修了、博士(農学)、現在、国立水俣病総合研究センター環境化学研究室特別研究員

3) 武内 章記

ワシントン州立大学理学部卒業、現在、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・主 任研究員

4) 山川 茜

神戸大学理学部卒業、東京大学大学院理学系研究科修士課程修了、岡山大学大学院自然科学研究 科博士後期課程修了、博士(理学)、現在、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・主任研究員

5) 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・室長

6) 河合 徹

早稲田大学土木工学科卒業、東京工業大学国際開発工学科博士後期課程修了、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・研究員

7) 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

II. 成果の詳細

Ⅱ-1 海洋中メチル水銀の生成機構と低次生物への移行に関する実験的研究

国立水俣病総合研究センター

環境·保健研究	部 環境化学研究室	丸本	幸治・多田	雄哉
基礎研究部	衛生化学研究室	永野	匡昭	

平成29(開始年度)~30年度累計予算額:25,058千円 (うち平成29年度:12,334千円、平成30年度:12,724千円)

[要旨]

海洋環境におけるメチル水銀の生成過程及び低次生物への取込過程に関する情報を得るため、日本近海 及び北部太平洋における現場観測を行った。観測を行った海域は、比較的高いメチル水銀濃度が検出さ れる北太平洋中深層水が形成される北部太平洋亜寒帯域と、同海水の起源である親潮海流域(釧路沖) 及び黒潮海流域(久米島西方沖)である。また、海洋中水銀のメチル化に関係する微生物の解析や室内 におけるメチル水銀の生成実験及び植物プランクトンへの取込実験を行い、水銀の全球多媒体モデルの 高精度化に資する情報を得ることができた。現場観測では、これまでデータがなかった北部亜寒帯域に おけるメチル水銀と総水銀の全層にわたる鉛直分布が得られており、中央部に比べて西部の海域でメチ ル水銀濃度がやや高い傾向があることがわかった。また、水深150m~1500mの低酸素層でメチル水銀 の割合が高くなることも明らかとなり、同深度層での溶存ガス状水銀の測定により、メチル水銀の中で メチル基が2つ結合しているジメチル水銀が主要な形態で含まれている可能性が示唆された。このこと は、従来の知見と同様にメチル水銀が嫌気性細菌の代謝により生成している可能性が高いことを示唆す るものである。しかしながら、表層の酸素が豊富に存在するクロロフィル極大層(植物プランクトンが 豊富に存在する層)においてもメチル水銀濃度及び溶存ガス状水銀が比較的高濃度で検出されており、 植物プランクトンなどの粒子の密度が濃い状態での局所的な低酸素状態、もしくは酸素がある状態での メチル水銀生成過程の存在が示唆された。久米島西方沖の水深500mと800mの層では低酸素状態となっ ていない環境下でも総水銀に対するメチル水銀の割合が50%以上となっており、メチル水銀の生成は必 ずしも低酸素状態で起こるとは限らないことがわかった。同海域における微生物のメタゲノム解析によ り、水銀メチル化に関与するhgcA、hgcB遺伝子の存在量も同様に中深層域で高くなる傾向が見られ た。また、海水中メチル水銀濃度とhgcA遺伝子存在量との間には強い正の相関がみられた。さらに、 hgcA遺伝子の系統解析の結果から、好気性である亜硝酸酸化細菌を含むNitrospina系統群が東シナ海中 深層における水銀のメチル化に関与している可能性が示唆された。一方、植物プランクトンへのメチル 水銀取込実験により、プランクトンの種類やその生死によってメチル水銀の取込量が異なることが示唆 された。とりわけ、生きた細胞へのメチル水銀取込量は死んだ細胞よりも3倍程度高く、海洋における プランクトンへのメチル水銀の取込は能動的な細胞取込であることが示唆された。これは過去の研究で 示されている表面吸着や浸透による受動的な取込と異なる知見であり、今後さらなる調査研究が必要で ある。しかしながら、本研究で得られた細胞の生死による植物プランクトンへの取込量の違いを考慮す ることで、サブテーマ3の全球多媒体モデルによる各媒体中水銀濃度の計算が100年単位で可能となる結 果を得ている。

[キーワード]

メチル水銀、海洋、プランクトン、生物移行、北太平洋

1. はじめに

人間活動等によって大気中に放出された微量水銀は地球上を循環し、放出源から遠く離れた場所の生 態系に影響を与えることが知られている¹⁾。そのため、UNEP(国連環境計画)主導で行われた約15年に 亘る世界規模の調査を経て、2017年8月に国際条約である「水銀に関する水俣条約」(以下、水俣条約) が発効している。条約の有効性評価として環境中水銀モニタリングやモニタリングデータを活用した環 境中水銀動態モデルの開発が重要な位置付けとなると考えられるが、モニタリングの対象は、大気など の環境媒体、生物(魚類、海洋哺乳類、ウミガメなど)、ヒト(血液、尿、毛髪)であるが、とりわけ 生物については、種類、数、頻度、場所をどのように設定すべきかの方向性が明確に示されていない状 況にある。また、水銀の排出源での対策が進められる趨勢にあるが、排出源での排出量変動から環境媒 体中の水銀濃度の変動を計算し、予測することが可能な数理モデルの開発も求められている。

水銀化合物の中で最も毒性が強いメチル水銀は、神経毒性があり、水俣病の原因物質である。これま での研究によってメチル水銀は大気、海洋、土壌などあらゆる媒体にごく微量に存在していることが明 らかとなっており、とりわけ海洋環境では食物連鎖を通して生物濃縮が起こることが知られている。ま た、ヒトや海産哺乳類へのメチル水銀の曝露は、魚介類の摂取によって起こることが報告されているた め²⁾、海洋環境におけるメチル水銀の動態や生物取込に関する情報は、ヒトをはじめ生態系のメチル水銀 による環境リスクを評価する上で極めて重要である。既往研究によれば、海洋におけるメチル水銀の生 成は、主に海底堆積物中において嫌気性微生物により二価の水銀が有機化されることで起こることが報 告されている³⁴⁾。しかしながら、実際の海洋観測では、水柱における水銀のメチル化が確認されている ⁵⁾⁻⁹⁾。外洋域における酸素極小層で採取した海水の培養実験の結果からも水銀メチル化も確認されている^の 10。これらのことから、外洋域におけるメチル水銀の海洋生態系への移行・蓄積は、海底堆積物による影 響というよりも海水中での水銀のメチル化に依存している可能性がありい、これらが海洋におけるメチル 水銀生成に関する鍵となっていると考えられる。海洋におけるメチル水銀の分布に関しては、北太平洋 海域の東部における大規模海洋観測により、主に海洋中深層 (200m~1000m深度)に極大濃度がみられる ことが報告されている⁸¹²⁾。これらの層におけるメチル水銀は、海洋微生物による有機物の分解 (再石灰 化) 過程と密接な関係があることが示唆されているが8)13)-16、どういった微生物系統群が海水中の水銀メ チル化過程に寄与しているのかといった情報は未だ希少である。また、同海域の中深層域に特徴的な密 度流である北太平洋中深層水 (North Pacific Intermediate Water; NPIW)の水平移動もメチル水銀濃度の 極大に関与している可能性も示唆されている。NPIWが形成される北太平洋の西側は、世界的にみても人 間活動による大気への水銀排出量が多い東アジア地域であり¹⁷⁾¹⁸⁾、同地域から大気へ放出された水銀が北 太平洋の海水中水銀の濃度及び化学形態、海洋循環にどのような影響を与えているかが大きな関心事と なっている⁸⁾¹⁶⁾。しかしながら、北太平洋の西部において大規模な海洋調査が行われた例は少ない。Kim et al. (2017)¹⁹⁾は北太平洋西側の北緯40-51°、東経149-168°及び北緯22°-南緯31°、東経129-171°の広い海域 において総水銀とメチル水銀の水平・鉛直分布を報告しているが、水深500mまでの観測データであり、 より深い深度での状況は把握できていない。

外洋におけるメチル水銀濃度は、上述した極大域を除けば、硝酸態窒素やリン酸態リンなどの栄養塩 型の濃度分布を示し、表層では比較的濃度が低く、中深層から深層にかけて高くなる傾向にある。表層 海水におけるメチル水銀の分解については多くの報告があり、その主な要因は光(日射)である²⁰⁾。しか しながら、表層海水においてメチル水銀が分解されているならば、メチル水銀の鉛直分布が再石灰化に より海水中に再び溶け出すリサイクル型となることと矛盾している。これまでの研究から、海水から植 物プランクトンへのメチル水銀の移行過程においてすでに数千倍から数十万倍の濃縮が起こっているこ とが明らかとなっており、表層海水において海水中メチル水銀が植物プランクトンに効率的に取り込ま れていることが予想される。また、メチル水銀の高次捕食者である魚介類への生物濃縮のほとんどは低 次生物である植物プランクトンへの移行段階が支配していると考えられる。以上のことから、メチル水 銀の植物プランクトンへの取込過程について詳細に検討することは、外洋におけるメチル水銀の分布や 動態、並びに生物移行を知る上で極めて重要な要素となる。植物プランクトンへの物質移行過程を知る ためには、物質を投与した海水中で植物プランクトンを一定期間培養し、海水中及びプランクトン中の 濃度変動を時系列で調べる方法が一般的である。メチル水銀の場合、このような培養実験が淡水ではい くつか行われているが²¹⁾⁻²⁵⁾、海水を対象としたものは少ない²⁶⁾⁻²⁸⁾。そのため、海洋環境での植物プラン クトンへのメチル水銀取込については未解明な部分が多く、表層においてプランクトンへ取り込まれた メチル水銀の粒子沈降による深層への輸送についても不確実性が大きい。

2. 研究開発目的

本研究では、現地観測と室内実験を駆使して、外洋域におけるメチル水銀の生成とプランクトンへの取込について詳細に調査し、それらの機構や速度に関するパラメタリゼーションを目的とする。また、サブテーマ2と連携した調査を通して条約の有効性評価のためのグローバル水銀モニタリング計画の策定に必要な生物モニタリングに関する情報を提供する。さらに、サブテーマ3で実施している水銀の全球多媒体モデルの海洋-生物蓄積動態予測の高精度化のために必要な実測データ及び科学的知見を提供する。本研究で得られる実測データは、水俣条約発効時の過渡期を捉えていることから、その有効性評価においても重要な位置付けとなることが期待される。

3. 研究開発方法

(1) 試料の採取

東アジア地域から放出される水銀の海洋環境への輸送及び循環を調べるため、2017年6月から8月に かけて実施された白鳳丸KH-17-3次航海に参加し、北太平洋亜寒帯域の北緯47°線に沿って海水中の溶 存水銀(Dissolved Mercury、以下D-Hg、溶存ガス状水銀(Dissolved Gaseous Mercury、以下DGHg、溶 存メチル水銀(Dissolved Methyl Mercury、以下MeHg)の鉛直・水平分布を調べた(図(1)-1)。な お、CL-1のみは北緯47°線から外れており、北緯41°、東経150°の地点である。海水試料は樹脂製ケーブ ルを使用したCTD採水システムにより採取し、船内に用意したクリーンブースに採水器ごと持ち込んで 加圧式Acro-Pakフィルター(孔径0.2 um)を用いて採取後直ちにろ過を行った。ろ液のうち500 mLを DGHg捕集用サンプラー²⁹⁾に移し、20分間N2ガスでパージしてDGHgを水銀捕集管に採取した。水銀捕 集管に捕集したDGHgは、船上にて加熱脱着 – 冷原子蛍光分析計RA-FG⁺ (Nippon Instruments Corporation)により分析した。なお、このDGHgには揮発性の水銀である金属水銀(Hg(0))とメチル基 が2つ結合したジメチル水銀(Di-methyl Hg; DMHg)が含まれる。また、ろ過海水約100mLと800mLを それぞれ酸洗浄済みテフロンボトルに採取し、D-Hg用及びMeHg用のサンプルとした。D-Hg用サンプ ルには保存試薬として濃塩酸を0.5%となるように添加し、MeHg用サンプルには10M硫酸4mLを添加し て、分析まで冷暗所に保存した。海水試料に酸を添加した場合、DMHgが分解されてメチル基が一つし か結合していないモノメチル水銀(Mono-methyl Hg; MMHg)に変換されることが知られている³⁰⁾。そ のため、本研究で測定されるメチル水銀はMMHgとDMHgを合わせた総メチル水銀である。なお、同航 海ではプランクトンや堆積物の試料も採取したが、本研究では水銀の分析を行っていない。



図(1)-1 北太平洋亜寒帯域における観測地点

一方、親潮海流域である釧路沖で5地点、黒潮海流域である久米島西方沖で大陸棚1地点を含む4地点 で海水試料の採取と、プランクトンのサイズ別・深度別の採取を行った(図(1)-2)。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。久米島沖では比較的深度が深いSts. 0、1では水深0m~800m深度から、ま た、深度が浅いSts. 4、5では水深0m~200m深度から海水を採取した。一方、釧路沖でも表層から中層 までの海水を採取しようとしたが、中層水採取用の電動リールが切れたことにより採水器を3台ロスト した。そのため、予備のロープを用いて採取できる水深0~200mと450m付近の海水試料を採取した。 どちらの海域でもCTDシステム(RINKO-Profiler, JFE Advantec Co., Ltd)を用いて、水温、塩分、クロ ロフィル濃度、溶存酸素濃度、濁度、密度の環境パラメータを取得した。また、栄養塩であるリン酸態 リン(PO4³⁻)、硝酸態窒素(NO3⁻)、亜硝酸態窒素(NO2⁻)、アンモニア態窒素(NH4⁺)、ケイ酸態 ケイ素(SiO4⁴⁻)の試料も採取し、実験室に持ち帰って分析してデータを得た。

プランクトン試料の採取は0m、クロロフィル極大層(Subsurface Chlorophyll Maximum; SCM層)、 100m、200mの4深度の海水をバケツ及びニスキン採水器でそれぞれ15~20 L採取し、目合330 µm、100 µm、10 µmのプランクトンネットに通した。330 µm以上、330~100 µm、100~10 µmのサイズのプラン クトンは酸洗浄した500mLテフロンボトルに海水とともに採取し、冷凍して実験室に持ち帰った。その 後、実験室において孔径0.45 µmのニトロセルロースフィルター(Millipore社製)及びガラス繊維フィ ルターGF-75(ADVANTEC社製)でろ過した。一方、目合10 µmのネットを通した海水10Lを持ち帰 り、速やかに孔径0.45 µmのニトロセルロースフィルター及びガラス繊維フィルターGF-75でろ過した。 ろ過したフィルターは冷凍して保存し、凍結乾燥した後、分析までデシケーター内に保管した。分析時 に重量を測定し、あらかじめ105℃24時間乾燥後に測定しておいたフィルターの重量を差し引いて試料 の重量とした。

なお、3つの海域の調査はすべてサブテーマ2と連携して行った。



図(1)-2 釧路沖及び久米島西方沖における観測地点

(2) 水銀分析

はじめに、海水中のD-Hgの分析はEPA Mefhod1631³¹⁾に準じて行い、還元気化-金アマルガム法-冷 蒸気原子蛍光法を用いて決定した。MeHgはジチゾン-トルエンおよびNa₂Sを用いた溶媒抽出法³²⁾を用い て行い、Na₂S中のMeHgはNaB(C₂H₅)₄を用いた誘導体化により生成したCH₃HgC₂H₅をTenaxトラップに濃 縮し、加熱脱着-ガスクロマトグラフ分離-原子蛍光法により定量した。これらの分析に先立ち、分析 精度の確保のため、フランスの地中海海洋研究所主催のGEOTRACES Intercalibration Programに参加し た。このプログラムにはフランスやアメリカ、カナダ、スロヴェニア、クロアチア、ドイツなどの10ヵ 国の研究者が参加し、水銀分析計を同研究所に持ち込んで同じ海水試料の総水銀とメチル水銀の濃度を 分析し、結果を相互比較するものである。海水試料はマルセイユ市沖合の3地点において水深0~800m までの海水を採取し、実験室に持ち帰った(図(1)-3)。我々は白鳳丸KH-17-3次航海のために水銀分析 計等の機材を使用する予定であったため、海水試料だけを採取し、未ろ過のまま酸処理をして日本に送 付した。試料採取から約6ヶ月後に総水銀(Total Hg)について分析し、他の研究機関や大学で得られ た分析値とほぼ同等の結果が得られた(表(1)-1)。しかしながら、MeHgの分析については、酸添加後 に総水銀分析用の試料とメチル水銀分析用の試料とを取り分けた際、メチル水銀分析用試料中の酸の量 が濃くなってしまったため、分析時のpH調整がうまくいかず、正しいと思われる分析値を得ることが できなかった。分析値の相互比較はできなかったが、MeHgの分析時には既存の標準物質であるDorm-2 の粉末を1N KOH-Methanolに溶かし、超純水で希釈して既知濃度調製した標準溶液を海水試料に添加す ることで、その回収率を調べた。その結果、回収率は101.4±5.4%(N=12)であり、分析値の信頼性を 確認した。また、同じ試料を2回分析したときの誤差は概ね15%以内であった。



図(1)-3 地中海におけるGEOTRACES Intercalibration Program 2017での試料採取の様子

Site	Water		Total Hg	$(pg L^{-1})$									
Depth	depth												
		NIMD	MIO	Ifremer	JSI								
	m	Unfiltered	Unfiltered	Unfiltered	Filtered								
K1-10m	10	162	168	257									
K1-50m	50	145	203		279								
K1-100m	100	263	199	263	351								
K1-300m	300	190	321	215									
K1-500m	500	188	209	211	229								
K1-750m	750	212	281	231	241								
Julio-1m	1	200	160	321	277								
Julio-10m	10	215	171	333	223								
Julio-30m	30	205	160	193	175								
Julio-50m	50	218	199	154	154								
Julio-75m	75	163	530	160	219								
Julio-95m	95	271		265	197								
K2-400m	400	168	189	191	118								
K2-500m	500	248	168	195	207								
K2-600m	600	205	164	217	197								

表(1)-1 GEOTRACES Intercalibration Program 2017による各研究機関と国水研の海水中Total Hg濃度の 相互比較

K2-1400m1400158183NIMD: 国水研MIO: Mediterranean Institute for Oceanography (France)Ifremer: (France)

181

162

197

JSI: Jozef Stefan Institute (Slovenia)

750

1000

K2-750m

K2-1000m



試料採取地点

199

215

197

199

154

219

次に、ニトロセルロースフィルター上に採取したプランクトン試料は環境省水銀分析マニュアル³²に 準じて酸分解法により溶液化し、得られた酸溶液中のTotal Hgを還元気化-金アマルガム-冷原子蛍光分 析計で測定した。極めて低濃度になることが予想されたため、使用する酸の量と希釈する超純水の量を 検討し、HNO₃-HClO₄(1:1) 2 mL及びH₂SO₄ 2 mLで酸分解を行い、定容する量を20 mLとした。この方法 による検出限界値は21 pg (3₀) であり、試料重量を1 mgとした場合の検出限界濃度は21 ng/gである。 また、分析方法の妥当性評価として、標準物質であるDorm-4やTORT-2を測定し、測定値が保証値の誤 差範囲で一致することを確認した。しかしながら、フィルターの汚染と少ない試料量に伴う重量測定時 の誤差により、正確と思われる分析データを得ることができなかった。一方、プランクトン中のMeHg 濃度の分析にはガラス繊維フィルターの試料を使用し、環境省水銀分析マニュアル³²⁾によりMeHgを定 量した。フィルターを短冊状に切って、30 mL遠沈管に入れた後、1M KOH-Ethanolを加えて100℃で1時 間加熱することで、プランクトン中のMeHgを溶出させた。その後、HClによる中和、ヘキサンによる 油脂分の除去を経てジチゾンによる溶媒抽出を行った。ジチゾン溶液に抽出されたMeHgを海水試料と 同様の処理と分析法により測定した。この方法によるMeHgの検出限界値は0.46 pg (3₀) であった。海 水中MeHgと同様にDorm-2の粉末から調製した標準溶液を用い、粒子態(細胞画分) MeHg分析時の回 収率を求めた結果、92±10% (N = 15)であった。

(3) 微生物のメタゲノム解析

メタゲノム解析用試料は、ニスキンを用いて海水試料を10 L採取した後、孔径0.2 µmのSterivex cartridge filter (Millipore)を用いて濾過し、微生物細胞を捕集した。これらのフィルターはその後の処理 まで-80°Cで保存した。実験室に持ち帰り、これらのフィルターからDNAを抽出し、断片化 (350 bp) し た後、ライブラリ構築を行った。シーケンス取得は委託分析 (Novogen Bioinfomatics Technology) で行 い、Illumina HiSeq2500シーケンサーを用いて塩基配列を取得した。得られた塩基配列に対して、信頼 性の低い配列 (Q-value, < 20) かつ短い配列 (<300 bp) を除去した。これらの配列から機能遺伝子領域 を、Meta Gene Annotatorプログラム³³⁾を用いて予測後、Perl言語を用いて配列を抽出し、アミノ酸配列 に変換した。また、30アミノ酸 (AA) 以下の短い配列は除去した。水銀のメチル化に関連する*hgcA*、 *hgcB*遺伝子の検索はHMMER v3.2.1 プログラム³⁴⁾を用いて行った。*hgcA*及び*hgcB*遺伝子検索に必要な レファレンスは、既に水銀のメチル化が確認・予測されている微生物の*hgcA*・*hgcB*配列 (それぞれ70配 列、66配列)³⁵⁾³⁶⁾を用いて構築した。配列のアライメントはMEGA-Xソフトウェア³⁷⁾を用いて行った。 一方で、MEGAHITプログラム³⁸⁾を用いて、次世代シーケンサーで得られた配列から比較的長鎖のコン ティグを作成し、これらの配列を対象に*hgcA*・*hgcB*遺伝子の検索をHMMER v3.2.1プログラムを用いて 実施した。得られた長鎖の*hgcA*・*hgcB*配列の系統はMEGA-X ソフトウェア内で最尤法を用いて系統樹 を作成した (bootstrap = 50回)。

微生物群集構造解析は、得られたメタゲノム配列中からBLASTnを用いてSILVA132レファレンス配 列と照合することで16S rRNA遺伝子を抽出し、>97%の類似度をもつ配列のみを抽出した。メタゲノム シーケンス中の機能遺伝子解析は、MAPLEソフトウェア (MAPLE-2.3.1,

https://maple.jamstec.go.jp/maple/ maple-2.3.1)³⁹⁾により、KEGG module database (version 13 Jul 2018) を レファレンスとして実施し、還元的アセチル-CoA経路を構成する遺伝子群の探索及びモジュールの充 足率を計算した。

(4)非生物過程におけるMeHg生成を想定した室内実験

前述したように、外洋におけるMeHg濃度の鉛直分布には微生物作用による再石灰化が大きく影響している。しかしながら、生物が関与しない非生物過程での水銀のメチル化も指摘されていることから、 化学反応過程によるMeHgの生成について調べた。先行研究によって降水を模擬した淡水ではMeHgと アセトアルデヒド、酢酸等の低分子有機物との間で光化学反応によるMeHg生成が起こることから⁴⁰⁾、 海水でも同様の反応が起こるか検討した。具体的には、東シナ海の表層で採取し、孔径0.2でものフィ ルターでろ過滅菌した海水を石英瓶に入れ、それに無機水銀200ng/Lとアセトアルデヒド1mg/Lを添加 し、晴天日の日中に野外において水温を一定に保ちながら、2時間及び4時間の間曝露した。その後、 H₂SO4添加により反応を止めて、3-2に記載した方法でMeHg濃度を定量した。また、暗所でも同様の実 験を行った。一方、深層への輸送と沈降粒子からのMeHgの溶出について、水圧による物理過程のみの 影響を調べるため、図(1)-4の圧力培養器を使用し、水圧をかけた状態でのプランクトンからのMeHg溶 出について検討した。検討に際して、30 mL容テフロンボトルに東シナ海表層で採取してろ過滅菌した 海水を満水に入れ、それにプランクトン標準試料BCR414 (MeHg濃度201g14トルに東シ dry weight, N=6)を約5mg投与した後、30分間振とうした試料を用意した。その試料について、水圧60kgf/cm²(水 深600 m相当)及び100 kgf/cm²(水深1000 m相当)の圧力をかけて4時間培養した。通常の大気圧下の試 料と併せ、培養後の試料を孔径0.45したのテフロン製ディスクフィルターで25 mLろ過し、ろ液中の MeHg濃度を3-(2)の方法で定量した。



図(1)-4 水圧実験に使用した圧力培養器(600kgf/cm²まで使用可能)

(5) 植物プランクトンの培養実験

本研究では、様々な海洋性微細藻類系統群間のメチル水銀取込み及び除去率の違いを評価するため、珪藻*Thalassiosira pseudonana* (CCMP1335)、ペラゴ藻 *Pelagomonas calceolate* (CCMP1756)、ハプト藻 *Emiliania huxleyi* (CCMP374)、シアノバクテリア *Synechococcus* sp. (CCMP1334)について検討した。 L1培地⁴¹⁾を用いて、明暗周期12h/12h (光量: 100 µmol quanta m⁻² s⁻¹)、培養温度22 ℃で無菌的に前培養したこれらの株を、メチル水銀 (システイン結合型)を終濃度約0.7 ng/Iで添加した200 mLのL1培地中で培養した。培養は、酸洗浄した250 mLのテフロンボトルを用いて、培養温度22 ℃、明条件下 (100 µmol quanta m⁻² s⁻¹)で実施した。コントロール (ブランク)として滅菌したL1培地にメチル水銀を添加したものを使用し、全ての培養は2連で実施した。試料は培養開始後、0、1、3時間後に取得・処理した。

天然環境における海洋微細藻類は代謝活性をもつ細胞(生細胞)だけでなく、持たない(死亡細胞) も含まれていることが知られており、死亡細胞の割合は全藻類細胞の20%から70%を占めることが報告 されている⁴²⁾⁻⁴⁴)。既往研究により、有機物や栄養塩の排出といった生態学的機能は生細胞と死亡細胞 で異なることも示唆されている⁴³⁾⁴⁵⁾⁴⁶)。そこで、生細胞及び死亡細胞を用いた培養実験を実施した。こ の実験は、無菌的に前培養(L1培地、明暗周期12h/12h(光量:100 µmol quanta m⁻² s⁻¹)、培養温度22 ℃) した珪藻(*T. pseudonana*)を用いて行った。死亡細胞を作成するため、前培養した珪藻を加熱処理(100 ℃、20 min)した。生死判別は死亡細胞の培養中の増殖の有無により確認した。ブランク(滅菌したL1 培地)、死亡細胞、生細胞を、メチル水銀を終濃度約1.2 ng/Lで添加したL1培地に添加し(最終的に1.5 L)、培養温度22 ℃、明条件下(100 µmol quanta m⁻² s⁻¹)で10時間培養した。培養は酸洗浄した2 Lテフロ ンボトルを用いて実施した。培養期間中、0、1、3、5、10時間後にサブサンプルを取得した。また、長 期培養実験では、前培養した珪藻を、メチル水銀を終濃度約1.0 ng/Lで添加したL1培地に添加し(最終 的に2 Lに調製)、培養温度22 ℃、明条件下 (100 µmol quanta m⁻² s⁻¹)で14日間培養した。培養は酸洗浄した2 Lテフロンボトルを用いて実施し、培養開始後、0、1、3、7、14日後にサブサンプルを取得した。

粒子態 (細胞) 画分のメチル水銀試料については、取得した200 mLの培養液中の細胞を、GF-75ガラ スファイバーフィルター (450 ℃で4 時間燃焼) に濾過・捕集した。フィルターは-80 ℃で保存した。 また、溶存態メチル水銀試料は、濾液160 mLに酸添加 (硫酸 終濃度 0.5 M) し、分析までの間、4 ℃で 保存した。粒子態 (細胞画分)及び溶存態のMeHg量は3-(2)の方法により定量した。一方、微細藻類の 細胞数カウントは、培養液5 mLを終濃度2%のパラホルムアルデヒドで固定し、光学顕微鏡下で実施し た。シアノバクテリアの細胞数は、孔径0.2 µmのメンブレンフィルターに濾過後、蛍光顕微鏡下でカウ ントした。

4. 結果及び考察

(1) 海洋中メチル水銀の生成場と予想される海域での水銀の形態と分布

はじめに、図(1)-5に北太平洋亜寒帯域における水温と塩分の関係と密度の鉛直分布を示した。これ らの関係から、水塊構造に関する情報が得られる。西部も中央部も水深100m付近に変曲点を持ち、同 深度付近で水塊が異なっていることを示唆している。水深100m以深から1500m付近までの水塊は、水 温はほぼ同じで、塩分のみが変化している。とりわけ、CL-1を除いて150m~2000m付近では水温3-4℃、塩分33.5-34.5 psu、密度 σr も27.0付近であることから、密度26.7-27.5である北太平洋中層水 NPIW⁴⁷⁾⁴⁸⁾の特徴と一致する。CL-1は水深100~200mに100m以浅に比べてやや高塩分な水塊が入ってき ている。また、同地点の表層は水温が高く、津軽暖流の特徴⁴⁹⁾に近いことから、同水塊が表層水として 流入しているものと推察される。





次に、表(1)-2に本研究で得られた北太平洋亜寒帯域と他の海域における海水中水銀の形態別濃度を 示した。なお、上述した水塊構造の変化から、本研究で得られた値は表層(水深1m)、亜表層(水深10~ 100m)、中層(水深150m~1500m)、深層(水深2000m以深)に分けて平均値を示している。北部亜 寒帯域における全地点かつ全層のD-Hg(Filtered total Hg)の平均濃度は197±55 pg/L(N=153)であ り、表層から中層にかけてあまり変化がなく、深層において濃度が高かった。北太平洋の深層部では南 極深層水(Antarctic Bottom water; AABW)の流入により溶存酸素濃度が高いことが知られている⁵⁰⁾。本研 究で得られた北太平洋亜寒帯域深層水の平均濃度280 ± 45 pg/LはAABWの平均濃度271±78 pg/L⁵¹⁾と ほぼ一致しており、同海流の流入による影響が示唆される。MeHgとDGHgの全平均濃度はそれぞれ

Ocean	pg/L	Filtered total	Hg	M	ethylate	ed Hg	Filtered MN	ИНg	DMHg		Hg0		DGHg	
	10	Average \pm	SD N	Average	±	SD N	Average ±	SD N	Average \pm	SD N	Average ±	SD N	Average ±	SD N
Arctic Ocean	All	600	600	24		0	-1-		70 +	4.4	25.0 -	1	27.0	1
(Canadian Arctic Archipelago)	Surface	000 ±	100	24	·	27	二		1.9 ±	4.4	23.0 ±	1	37.0 ±	20
(Kirk et al., 2008) ⁵⁷	Mid	200 ±	100	80	- <u>-</u>	57	二		65 ±	37	0.3 ±	1	8.0 ±	39
	Bottom	$300 \pm$	300	90	±	34	±		$80 \pm$	37	6.4 ±	4.1	113.0 ±	4.6
North Atlantic Ocean	All Mixed layor	$481 ~\pm~$	321 27	,			$209 \pm$	217 51	$16 \pm \epsilon$	14 72	$96 \pm 120 \pm$	62 8 <i>3</i>		
and Iceland	Intermediate								$6 \pm 24 \pm$	8 14	130 ±	/8		
(Mason et al., 1998) ⁷²⁾	Deep								$26~\pm$	16				
IOC Baseline Trace Metal cruise									Use a Carbotra	ap®	Caluculated by	DGHg - DMI	łg	
North Atlantic Ocean	All	$179 \pm$	60 603	5			19 \pm	20 432	2 19 ±	20 427	7 62 ±	32 600)	
(Bowman et al., 2015) ⁵⁴⁾	Surface (2m)										$10 \pm$	6 24		
U.S. GEOTRACES GA03	Mixed layer (~100m)	$130 \pm$	64 10.	3			$12 \pm$	10 70			$30 \pm$	24 100)	
	NADW west	$209 \pm$	34 65				$30 \pm$	24 31	$36 \pm$	24 48	$84 \pm$	18 66		
	NADW east	$183 \pm$	46 68				$12 \pm$	12 64	$14 \pm$	8 23	$52 \pm$	20 72		
	Deep								$36 \pm$	24 16				
									Use a Tenax TA	A trap				
Mediterranean Sea	All			60	±	34 214								
(Heimburger et al., 2010) ⁵⁷⁾	Surface <10m			14	±	6 29								
	Mixed layer 10-100m			44	±	22 60								
	Intermediate 100-1500m			84	±	28 94								
	Deep 1500-2200m			58	±	24 30								
South Atlantic Ocean	All	290 ±	120										45 ±	29
40°S transect	Above 500m			11.3									$23 \pm$	16
(Bratkic et al., 2016) ⁷³⁾	Below 500m												$73 \pm$	15
Cruise JC068 in 2011-2012 UK GEOTRACES	St.20 Argentine basin								0 -	8				
Southern Ocean Atlantic sector	All	930 \pm	690	260	±	120								
(Canario et al., 2017) ⁷⁴⁾														
Southern Ocean	All	$267 \pm$	90 <i>71</i>	58	±	42 241							$38 \pm$	22 58
(Cossa et al. 2011) ⁵¹⁾	CDW	239 +	54 11	96	±	36 30							44 +	14 13
SR3 CASO-GEOTRACES	AAIW	231 +	44 10	20	+	34 31							48 +	6 8
She chibo obornatelo	AABW	$251 \pm 271 +$	78 14	104	+	22 19	36 +	16					48 +	8 6

表(1)-2	北太平洋亜寒帯域及びその他外洋域における海水中の形態別水銀濃度	(Part 1)

NADW: North Atlantic Deep Water, CDW: Circumpolar Deep Water, AAIW: Antarctic Intermediate Water, AABW: Antarctic Bottom Water

5-1702

Ocean	pg/L	Filtered total l	Filtered total Hg		Methylated Hg		Hg	DMHg		Hg0		DGHg	
	10	Average ±	SD N	Average \pm	SD N	Average \pm	SD N	Average \pm	SD N	Average \pm	SD N	Average \pm	SD N
Central tropical Pacific Ocean	All			-		-							
North to equator	Subsurface	$108 \pm$	72	$13 \pm$	8	$3\pm$	3	$7\pm$	4	$28~\pm$	12		
(Munson et al., 2015) ¹²⁾	Intermediate	213 \pm	58	$23 \pm$	9	9 ±	5	$14 \pm$	7	$30 \pm$	16		
	Deep	$341 \pm$	40	$25 \pm$	7	$5\pm$	6	$16 \pm$	6	44 \pm	10		
Central tropical Pacific Ocean	All												
Around equator	Subsurface	$58~\pm$	52	$15 \pm$	7	$5\pm$	3	$8\pm$	6	$20~\pm$	12		
(Munson et al., 2015) ¹²⁾	Intermediate	193 \pm	34	$32 \pm$	10	$12 \pm$	8	$18 \pm$	7	$20 \pm$	8		
	Deep	$251 \pm$	36	$27 \pm$	7	$14 \pm$	6	$13 \pm$	2	$26 \pm$	6		
Central tropical Pacific Ocean	All												
South to equator	Subsurface	$58 \pm$	28	$10 \pm$	4	$3\pm$	2	6 ±	2	$18 \pm$	16		
(Munson et al., 2015) 12)	Intermediate	$154 \pm$	20	$14 \pm$	3	$3\pm$	3	$11 \pm$	2	$20 \pm$	6		
	Deep	$197 \pm$	28	$13 \pm$	3	$2\pm$	2	$11 \pm$	3	$28~\pm$	8		
								Use a Tenax TA	trap				
Eastern tropical South Pacific Ocean	All	156 ±	82 754			$14 \pm$	12 469	$14 \pm$	14 655	9 ±	12 734		
(Bowman et al. 2016) 52)	Subsurface <150m					$11 \pm$	16 99	3 ±	10 132				
U.S. GEOTRACES GP16	Thermocline 150-1000m	140 +	66 255			14 +	15 182	16 +	20 227				
	Intermediate 1000-2000m	150 +	56 108			··· <u>-</u>	15 102	10 -	20 227				
	Deep >2000m	219 +	58 228			13 +	16 159	19 +	19 248	10 +	12 271		
	Ĩ							Use a Bond Elut	trap				
Eastern North Pacific Ocean	All	229 ±	76 80	$32 \pm$	23								
152°W transect	Depth <150m	199 ±	64 48	19 ±	10								
(Sunderland et al., 2009) ⁸⁾ Only the data above 1,000m of the depth	Depth >150m	271 ±	74 32	52 ±	23								
Western Pacific Ocean	All												
Western subarctic Gyre	Photic layer <100m			7 ±	6 30								
(Kim at al. 2017) ¹⁹⁾	Aphotic layer 100-500m			97 ±	45 17								
Only the data above 500m of the depth	1 2												
Eastern part of Japan Sea	All												
Japan basin	Surface 0-200m	$98 \pm$	32	6 ±	5								
$(\text{Vang et al} 2017)^{75}$	Central 200-1000m	241 ±	78	88 ±	20								
(1 ang et al., 2017)	Deep 1000-3400m	$221 \pm$	30	$106 \pm$	17								
Subaratia ragion of Nexth Desilie O		107	55 150	27	25 147							00	10 14
(This work)	ALL	19/ ±	21 0	37 ± 2 ±	25 147							98 ±	49 149
(THS WOLK)	Subsurface	1/3 ± 162 ±	21 0 25 52	∠ ± 22 ±	1 0							12 ±	1 8
	Intermediate	102 ± 188 ±	55 52 26 62	22 ± 54 ±	23 40 18 62							00 ±	45 51
	Deen	100 ± 200 ±	20 02 45 31	J4 ⊥ 21 ⊥	10 02							117 ±	22 01 26 20
	Deep	200 1	45 51	34 ⊥	15 51							157 -	20 29
	Westrern part	$205~\pm$	53 77	$40 \pm$	28 75							$101 \pm$	51 76
	Central part	190 +	55 76	33 +	20 72							94 +	46 73

5-1702

表(1)-2 北太平洋亜寒帯域及びその他外洋域における海水中の形態別水銀濃度(Part 2)

37±25 pg/L (N = 147)、98±49 pg/L (N = 149)であり、DGHg濃度の方が約2.5倍高かった。 MeHg濃度は表層ではほとんど検出されず、亜表層(水深10~150m付近)や深層(水深3000m以深) に比べて中層(水深150-1,500m)で高く、その平均濃度は54±18 pg/Lであった。DGHg濃度は MeHg濃度の鉛直分布とやや異なり、表層から深層にかけて徐々に平均濃度が高くなっていた。 D-Hg濃度とDGHg濃度は西側と中央部でほとんど差がなかったが、MeHg濃度は西側の方が中央部 より約1.2倍高かった。この差は、亜表層及び中層において顕著であり、中層水の平均濃度は西部 で58±20 pg/L (N=34)であり、中央部で49±14 pg/L (N=31)であった。この中央部での濃度は北 太平洋152°W線の水深150m~1000mにおける平均値52±23 pg/L⁸と極めて近い値である。以上の ことから、西部海域のNPIWにおけるMeHg濃度は中央部等に比べて高く、同水塊もしくはその起 源水であるオホーツク海流や親潮、ベーリング海からカムチャッカ半島東側に流出するカムチャ ッカ海流などにおいてMeHgの生成が活発に起こっている可能性がある。

図(1)-6及び図(1)-7に西部及び中央部のD-Hgに対するMeHg及びDGHgの割合(%MeHg及び% DGHg)、並びに溶存酸素濃度の鉛直分布をそれぞれ示した。%MeHg及び%DGHgはともに表層で 低く、亜表層や中層で高くなる傾向が見られた。中層域では溶存酸素濃度が極めて低く、これら の形態の水銀が貧酸素環境下の嫌気性微生物の働きによる再石灰化により生成しているとする過 去の報告⁸⁾¹³⁾⁻¹⁶⁾と矛盾しない。中層における%DGHgはD-Hgの80%に達することもあり、海洋中水 銀の主要な形態であることが示唆される。一方で、亜表層(水深150m以浅)の溶存酸素が比較的 高い層でも%MeHgや%DGHgが高くなる現象が観測された。図(1)-8で示したように、このような 高い値はクロロフィル濃度極大層(Subsurface Chlorophyll Maximum、以下SCM層)付近で起こっ ていることがわかる。SCM層付近において%MeHgもしくはMeHg濃度が高い現象は湧昇域である 太平洋亜熱帯域東部⁵²⁾でも観測されている。この層では植物プランクトンが豊富に存在し、その 光合成のために溶存酸素濃度は高いが、粒子密度が濃いために粒子間に局所的な貧酸素状態が形 成されやすい⁵³⁾。このような場所では嫌気性細菌による水銀のメチル化が起こりやすく、おそら く二価水銀から金属水銀への還元反応も促進されるものと推察される。しかしながら、%DGHg



図(1)-6 北太平洋亜寒帯域西部における%MeHg(A)及び%DGHg(B)、並び溶存酸素濃度(C)の鉛直分

布



図(1)-7 北太平洋亜寒帯域中央部における%MeHg(A)及び%DGHg(B)、並び溶存酸素濃度(C)の鉛直

分布



図(1)-8 水深200m以浅における%MeHg及び%DGHg、並びにクロロフィルa(Chl-a) 濃度の鉛直分 布 上段が西側CL-1~CL-4であり、下段が中央部CL-5~CL-8である。また、左から (A)(D)%MeHg、(B)(E)%DGHg、(C)(F)はクロロフィルa濃度を表している。

については、CL-1の水深25m層やCL-4の水深10m層など、クロロフィルa濃度の極大とは関係なく 高値を示している場合もあり、また溶存酸素の豊富な深層域でも比較的高い値が維持されている ため、別の生成要因も考えられる。北太平洋亜寒帯域の深層にはAABWが流入していることか ら、南極域において酸素とともに大気中水銀が海洋に吸収され、それらが海流とともに輸送され、北太平洋亜寒帯域での高濃度DGHgの要因の一つとなっている可能性がある。

ところで、SCM層や中層の低酸素域ではMeHg濃度とDGHg濃度の合計値がD-Hg濃度を超過し ていることがわかった。分析操作上、MeHg濃度はMMHgとDMHgが含まれ、DGHgにはHg(0)と DMHgが含まれる。つまり、MeHgとDGHgを合わせて考えた場合、DMHgを二重に加算している こととなる。DMHgが海洋の中深層で主要な形態で存在していることは過去の観測でも報告され ている¹³⁾¹⁶⁾⁵²⁾⁵⁴⁾。そのため、KH-17-3次航海時のCL-2とCL-7においてDGHgを捕集した後の海水試 料を保存した。この海水試料はN₂ガスの通気によりHg(0)とDMHgが除かれているため、MeHgを 分析すれば、そのすべてがMMHgであるといえる。つまり、N₂通気の有無で生じるMeHg濃度の 差がDMHg濃度に相当する。また、DMHg濃度をDGHg濃度から差し引けば、Hg(0)濃度が算出で きる。さらに、D-Hg濃度から上述した3つの形態の水銀濃度を差し引けば、残りが無機態の Hg(II)化合物である。N₂通気海水試料のMeHg分析と計算の結果として得られた4つの形態の存在 割合を表(1)-3にその深度分布を図(1)-9に示した。海水中におけるHg(0)とHg(II)の存在割合はどち らも40%程度であり、両者を合わせた約80%が無機態として存在していることが示唆される。残

表(1)-3 CL-2とCL-7における海水中水銀の形態別存在割合(%)

Site	単位%	Hg(0)	DMHg	MMHg	Hg(II)	%DMHg for total methylated Hg
CL-2		31.6 ± 13.6	$\frac{\text{Average} \pm \text{SD}}{19.7 \pm 13.0}$	$\frac{1.6 \pm 1.2}{1.2}$	47.1 ± 21.9	84.5 ± 22.5
CL-7		40.9 ± 16.9	16.9 ± 12.8	$2.0~\pm~1.4$	$40.1~\pm~21.6$	83.1 ± 25.6



図(1)-9 CL-2及びCL-7における海水中水銀主要4形態の溶存水銀に対する割合の鉛直分布

13

りの20%程度がDMHgとMMHgであるが、存在割合はDMHgの方が大きく、総MeHg濃度に占める 割合は80%程度であった。また、MMHgは海水中水銀のわずか数%しか存在していなかった。鉛 直分布をみると、表層にはDMHgはほぼ存在しておらず、DMHgが光(日射)で分解することと 矛盾しない²⁰⁾。しかしながら、有光層である水深25m以下の亜表層ではすでにDMHgが存在して いる。中深層の水深150m~1500mの低酸素域においてはHg(II)以外の還元的条件で生成しやすい 形態の水銀が卓越しているが、この層でもMMHgの存在量は最大でも海水中水銀の10%と小さか った。深層ではHg(II)の存在量が大きくなり、Hg(0)の存在量とほぼ拮抗している。北極海の中深 層でも総MeHgのうちの約80%がDMHgであると報告されており⁵、本研究における結果と整合的 である。また、太平洋赤道域中央部でもDMHg濃度がMMHg濃度よりも1.5~3倍高い¹²⁾。一方、北 大西洋や太平洋亜熱帯域東部ではMMHgとDMHgはほぼ同程度の濃度であり⁵²⁾⁵⁴⁾、北太平洋東部 ではMMHg:DMHg比が約2.0とMMHgの方が多いことが報告されている¹⁶⁾。DMHgとMMHgのど ちらが卓越するかは海域によって異なっており、それが何に起因するかは今後の課題である。現 在のところ、DMHg単独での測定例は非常に少なく、より多くの海域でDMHgとMMHgの分別定 量のデータを蓄積していくことが海域でのメチル水銀生成とその後の海域輸送及び生物移行の過 程を明らかにしていく上で重要であると考えられる。

(2) 黒潮海流域及び親潮海流域における海水・プランクトン中の水銀の形態と分布

黒潮海流域である久米島沖では、全測点を通して水中におけるTotal Hg濃度が87 pg/Lから244 pg/Lの間で変化した(図(1)-10)。St. 0におけるTotal Hg濃度は深度とともに緩やかに増加する傾向が見られたが、他の測点ではこのような傾向は見られなかった。一方で、MeHg濃度は、0 pg/L~146 pg/Lの間で変化し、表層(100m以浅)では低く(0.22 pg/L~4.6 pg/L)、400m~800mの中層域で高い値(17 pg/L~146 pg/L)を示した。一方、親潮海流域である釧路沖でも表層のMeHg濃度は低いが、水深50m付近では10 pg/L程度のMeHg濃度が検出されている。また、水深450m付近のMeHg濃度が表層200m以浅より高く、100 pg/L程度であった(図(1)-11)。これまで報告されている北太平洋域における観測結果においても、MeHg濃度のピークが中深層域で見られていること



図(1)-10 久米島沖におけるTotal Hg(A)、MeHg (B)及びTotal Hgに対するMeHgの割合 (C)の鉛直 分布



図(1)-11 釧路沖におけるTotal Hg(A)、MeHg(B)及びTotal Hgに対するMeHgの割合(C)の鉛直分布

から⁸⁾⁵⁵⁾⁵⁶⁾、東シナ海や釧路沖においても中深層付近にMeHgのプールが存在している可能性が示 唆された。加えて、Total Hgに対するMeHgの割合も北太平洋亜寒帯域と同様に、表層のMeHg濃 度の割合は総Hg濃度の10%程度であるが、中深層においては50%以上を占めていることから、中 深層においてメチル水銀が生成されている可能性が示唆された。一般的に、水銀のメチル化は表 層から深層への沈降粒子の再石灰化 (無機化) で起こることが知られている⁸⁾⁹⁾¹⁵⁾⁵⁷⁾。このような メチル水銀過程は低酸素層で起こるが、本研究の調査海域の中深層では溶存酸素は比較的豊富に 存在するため、嫌気的条件下以外でMeHgの生成過程が存在している可能性があり、今後さらな る検討が必要である。これについては4-(3)で後述する。一方、東シナ海では最も大陸棚に近いSt. 4 (水深297 m)では、深層のMeHg濃度が比較的高い値を示した (16.0 pg/L)。これまでの報告で、 大陸棚における堆積物中においてもMeHgが生成されていることが報告されている⁵⁸⁾⁵⁹⁾。従って、 St.4の底層で見られたメチル水銀ピークは大陸棚の影響を受けている可能性が示唆された。 生物蓄積に関するデータを得るため、海水MeHg濃度に加えて、同海域でのプランクトン中MeHg 濃度のサイズ別かつ深度別のデータを取得した。久米島沖及び釧路沖におけるプランクトン中 MeHg濃度の平均値、並びに大陸棚に位置する久米島西方沖のSt.4の値を図(1)-12に示した。な お、St.4は黒潮海流域からややはずれるため、久米島沖の平均値の計算にはSt.4のデータを除外し ている。検出限界濃度以下のデータを除く、全層全サイズの平均値は久米島沖で0.78 ± 0.83 ng/g(N=41)、釧路沖で1.8±2.2 ng/g(N=70)であった。なお、3-(2)に述べたように本研究で はTotal Hgのデータが得られなかったため、Total Hgに対するMeHgの割合がわからなかった。既 往研究におけるMeHgの割合は20%程度と言われている⁶⁰⁾⁶¹⁾。久米島沖のMeHg濃度はサイズや深 度によって一定の傾向がみられなかったが、St.4では10 μm以下のプランクトン中MeHg濃度が表 層で高かった。一方、釧路沖では100 μm以上のプランクトン中のMeHg濃度が高い傾向がみら れ、サイズの大きい動物プランクトン中にMeHgが蓄積している可能性が示唆された。サブテー マ2で測定した100 μm以上のプランクトンのMeHg濃度は久米島沖の方が釧路沖に比べて3倍程度 高い値であり、本研究の結果では、釧路沖の100μm以上のプランクトンMeHg濃度はサブテーマ2 で得られた値とほぼ一致しているが、久米島沖での値が低かった。これにはサンプリングの方法 が大きく影響している可能性がある。つまり、本研究では各深度でニスキン採水器により海水を

15

採取し、それを船上でプランクトンネットに通して試料を採取したのに対して、サブテーマ2で は口径の大きなプランクトンネットを使い、しかも全層曳きで試料を採取している。久米島沖は 釧路沖に比べてプランクトンの存在量が極めて少なかったため、特に動物プランクトンは不均一 に分布していたことが予想される。またニスキン採水器での採取では、サイズの大きな動物プラ ンクトンは採取しにくい(逃げられる)ことも、両者の濃度差に影響している可能性が高い。こ のことから、サンプリング方法によって得られる濃度値に差異が生じることが示唆され、どのよ うな方法で試料採取を行うのか今後議論をしていく必要がある。



図(1)-12 プランクトン中MeHg濃度のサイズ別・深度別分布 久米島沖St.4(A)、久米島沖3地点平均値(B)、釧路沖5地点平均値(C)

大きさが100 µm以上のプランクトンを動物プランクトン、100 µm以下のものを植物プランクト ンとして、それらのMeHg濃度と海水中MeHg濃度から生物濃縮係数(bioconcentration factor, BCF(L/kg))を計算した結果を表(1)-4に示した。なお、BCFを求める際のプランクトン中成分濃度 は湿重量ベースであるため、乾重量ベースの濃度から含水率を動物プランクトンは90%、植物プ ランクトンは95%と仮定して計算した⁵⁰。表より、Log₁₀BCFは概ね3.5~5.1の範囲であり、植物プ ランクトンに比べて動物プランクトンの方がやや高かった。この値は他の海域で得られている値 と同程度であり、黒潮海流域や親潮海流域でも海水からプランクトンへのMeHgの濃縮率は数万 倍から数十万倍であることが明らかとなった。これらのデータはサブテーマ3の全球多媒体モデ ルでのBCFの予測結果の検証に有効である。しかしながら、とりわけ外洋域での植物プランクト ンに対するMeHgやTotal HgのBCFに関する観測データは限られた海域でしか得られていないた め、今後さらに多くの海域で観測データを蓄積していく必要がある。

Log ₁₀ BCF (L/kg)	久米	島沖		釧路沖							
	St.0	St.1	St.OYA3	St.OYA4	St.OYA5						
動物プランクトン(>100 µ m)	4.8	5.1	4.2	4.2	3.7						
植物プランクトン(<100 µ m)	4.6	4.4	3.9	3.6	3.5						

表(1)-4 久米島沖及び釧路沖におけるMeHgの生物濃縮係数Log₁₀BCF(L/kg)

(3) 微生物過程における海水中水銀のメチル化

久米島西方沖において採取した試料のメタゲノム解析により得られた高クオリティのシーケン スは、約489万~1349万配列であった。これらの配列を対象として予測された機能遺伝子群は約 539万~1567万配列であった。また、全配列に対する16SrRNA遺伝子の含有率は0.07~0.38%であ った。MEGAHITを用いて作成したコンティグ数は、約117万~196万配列であり、これらのコン ティグを対象として、予測した機能遺伝子配列は、約140万~239万配列であった。

*hgcA*遺伝子の存在量は表層 (100m以浅) では低く(0~1.4 seqs / million (M) seqs [機能遺伝子100 万配列中の遺伝子数])、中深層域で高い傾向がみられた (図(1)-13)。特に、メチル水銀濃度が高かったSt. 0及びSt. 1の800 m深度では、それぞれ6.6 seqs / M seqs及び7.8 seqs / M seqsであった。



図(1)-13 hgcA及びhgcB遺伝子数の鉛直分布

hgcA遺伝子の存在量とメチル水銀濃度の間には強い正の相関が (Rho = 0.76, P < 0.001, n = 18) 見られたことから、hgcA遺伝子は、海水中における微生物学的な水銀メチル化の指標になる可能 性が示された。水田土壌において定量PCRを用いて行われた先行研究では、hgcAのコピー数とメ チル水銀量との間には正の相関がみられたことが報告されている⁶²⁾。一方で、苛性ソーダ工場付 近の河川におけるトランスクリプトーム解析では、hgcA遺伝子量とメチル水銀濃度との間には相 関関係は確認されていない⁶³⁾。また、太平洋域におけるメタゲノム解析による研究例では、水銀 のメチル化が認められた海水中からhgcA遺伝子を検出することができなかったという報告もある ⁶⁴⁾⁶⁵⁾。これらの結果から、hgcA遺伝子の存在量とメチル水銀量との関係は安定的なものではな く、様々な環境要因によって変化することが考えられた。また、存在量が少ない機能遺伝子をタ ーゲットとしたメタゲノム解析においては、配列の長さやリードサイズ、シーケンス量によっ て、遺伝子の検出効率が変わることが考えられる。今後、海洋におけるhgcA遺伝子とメチル水銀 量との関係を評価するには、様々な海域・深度においての解析が必要であると考えられるが、本 研究の結果から、少なくとも本研究対象海域においてはhgcA遺伝子の存在量が微生物による海水 中の水銀メチル化の指標となること、また、メタゲノム解析が海洋中におけるメチル水銀動態と 微生物の関係を明らかにするための強力なツールであることが示された。

これまでの単離株を用いた研究から、微生物学的な水銀のメチル化にはhgcA及びhgcBの両遺伝

子が必要であることが明らかになっている⁶⁶⁾。本研究の対象海域では、*hgcB*遺伝子は*hgcA*遺伝子よりも多く存在し(538~925 seqs / M seqs)、*hgcB*遺伝子の存在量とメチル水銀濃度との間にも有意な相関がみられた(*Rho* = 0.47, *P* < 0.05, n = 18)。これらのことから、東シナ海中深層域では*hgcA、hgcB*を持つ微生物による水銀メチル化が起こっている可能性が示唆された。MAPLEを用いてHgcA及びHgcBが関与する還元的アセチル-CoA経路を構成する遺伝子群を解析した結果、これらの遺伝子群が完全に充足する測点及び深度は見られなかった。しかしながら、St.0の800m深度とSt.1の500m深度で充足率が80%と比較的高かったことから、これらの深度で還元的アセチル-CoAが駆動していた可能性が高いことが分かった。

現在のMAPLEによる解析では解析可能な配列数に制限があり(300万配列以下)、本研究においても300万配列を解析に供している。この解析において、供することができる配列数を増加させれば、個々のモジュールに対する充足率も増大することが予想される。今後、解析法のさらなる進展により、海洋における微生物の生理代謝経路の駆動ポテンシャルを明確に評価できる可能性がある。

MEGAHITアッセンブリにより構築したコンティグを対象としてHMMERによるhgcA遺伝子の検索を実施した結果、St. 0、St. 1における500m及び800m深度のメタゲノム配列から、完全長のhgcA 4配列と部分配列 4配列が得られた。これらの配列を既報のhgcA配列と比較した結果、これらの hgcAはNitrospina門のhgcA³⁶に近縁であることが明らかとなった(図(1)-14)。hgcB遺伝子に対して



図(1)-14 最尤法を用いたhgcA遺伝子の系統解析

も同様の検索を行った結果、同深度から、Nitrospina門のhgcB配列に近い配列が得られた。これまでにNitrospina門に属する細菌の中には、好気性で亜硝酸酸化能をもつものが確認されている⁶⁷⁾。 未だNitrospina門に属する細菌が水銀メチル化能をもつことは確認されていないが、本研究の結果 から、東シナ海中深層域では、hgcA、hgcB 遺伝子を持つNitrospina門が水銀メチル化に関与して いる可能性が示唆された。得られたメタゲノム配列中の16S rRNA遺伝子の相対量は0.07-0.38%で あった。水銀メチル化微生物を含むNitrospina、Deltaproteobacteria、Chloroflexi、Firmicutes、 Euryarchaeota系統群の深度分布を図(1)-15に示した。これらの結果から、Nitrospina、 Deltaproteobacteria、Chloroflexi、Euryarchaeotaの全16S rRNA遺伝子に対する割合は深層域で高く なる傾向が見られた。深層においてNitrospina系統群の割合が増加すること、並びにhgcA遺伝子の 系統解析の結果から、これらの系統群が東シナ海中深層域における水銀のメチル化に関与してい る可能性が示された。



図(1)-15 Nitrospina、Deltaproteobacteria、Chloroflexi、Firmicutes、Euryarchaeota系統群の 16S rRNA遺伝子に対する割合の鉛直分布

(4) 海水中での非生物過程によるMeHg生成もしくは溶出

4-(3)において微生物が関与するMeHg生成に関する解析を行ってきたが、微生物が関与していないMeHg生成についても情報を得るため、化学反応による無機Hgのメチル化について検討し

た。降水を模擬したpH4の水で実施した場合は、日射によるMeHg量の増加が確認されたため⁴⁰⁾、 海水をベースとした場合についての結果を図(1)-16に示した。この結果、本実験ではMeHg量の明 確な増加は確認できず、むしろ光で分解している可能性が示唆された。しかしながら、無機Hgを 添加しただけの溶液よりアセトアルデヒド溶液も添加した溶液の方が添加直後のMeHg量が増加 していたため、暗所におけるMeHg生成の可能性が示唆された。そこで、暗所での両者の反応も 検討したが、8時間経過してもMeHgの明確な増加は確認できなかった(図(1)-17)。模擬降水と 海水ではpHも異なり、共存物質の量も異なるため、反応条件等をより詳細に精査する必要がある が、追加の実験は行っていない。



図(1)-16 日射による光化学反応を介した無機HgとアセトアルデヒドからのMeHg生成の検討結果



図(1)-17 暗所における無機HgとアセトアルデヒドによるMeHg生成の検討結果

一方、深海への輸送過程において沈降粒子の生物的な分解(再石灰化)により中深層における 海水中MeHg濃度の上昇が知られている。しかしながら、中深層の高水圧下では水圧のみの物理 過程によりMeHgが溶出している可能性がある。このことを確かめるため、圧力培養器を用いて 高水圧条件を再現し、プランクトンからのMeHg溶出率を調べた結果を図(1)-18に示した。この結 果、4時間の培養では水深600m相当の圧力下と大気圧下でのMeHg溶出率には差があまりなかった が、水深1000m相当の圧力下では大気圧のときに比べてMeHg溶出率が約10%上昇していることがわ かった。このことから、水圧のみの影響でも深海のMeHg濃度がわずかながら上昇する可能性が示 唆された。



図(1)-18 プランクトン標準試料中MeHgの溶出率と水圧との関係

(5) 植物プランクトンへのMeHg取込

4系統群の微細藻類を用いた培養実験から、添加したMeHgの取込み量及び海水からの除去率は 微細藻類毎に異なることが明らかとなった(表(1)-5)。特に珪藻(*T. pseudonana*)の細胞内取込み 量が最も高く、細胞内MeHg濃度は、培養初期(0.07 ag cell⁻¹)から培養1時間後には3.31 ag cell⁻¹ま で上昇した。さらに、海水中MeHgの除去率は、培養1時間後、3時間後でそれぞれ平均87%および 94%であった。既往研究で、MeHgの細胞内蓄積量は異なる微細藻類種や系統群で異なることが報 告されている²⁴⁾²⁵⁾²⁸⁾⁶⁸⁾。これらのことから、天然の海洋環境において、優占する微細藻類系統群 によってMeHgの生物蓄積過程や蓄積率が変化し、これらがMeHgの海洋食物網における生物蓄積 率を制御する重要な要因の一つである可能性が示唆された。

表(1)-5 様々な微細藻類系統群を用いたメチル水銀添加培養実験の結果。各系統群の細胞数、細 胞画分、溶存態、細胞当たりのメチル水銀濃度及びメチル水銀除去率

処理区	細胞数	女 (×10 ⁴ 細)	胞 ml ⁻¹)	細胞画	細胞画分メチル水銀濃度 (ng l ⁻¹)				溶存態メチル水銀濃度 (ng l ⁻¹)				細胞当たりのメチル水銀濃度 (ag 細胞 ⁻¹)				メチル水銀除去率 (% ブランク に対する減少率)		
	T0	T1	T3	T0	T1	T3	1	T0	T1	T3		T0	T1	T3		T1	T3		
ブランク1*	1			ND	ND	ND	1	0.98	1.05	0.99		1	1	1					
プランク 2*				ND	0.02	0.01		1.03	1.03	1.00									
珪藻 1*	2.3	2.2	2.1	0.02	0.73	0.60			0.14	0.06		0.07	3.31	2.80		86.2	93.8		
珪藻 2*	2.4	2.5	2.3	ND	0.58	0.66			0.12	0.05		ND	2.35	2.90		88.6	94.4		
ブランク1				ND	ND	ND		0.64	0.57	0.53									
ブランク2				ND	ND	ND		0.72	0.48	0.55									
ペラゴ藻 1	2.2	2.8	2.9	0.03	0.26	0.40			0.16	0.22		0.16	0.92	1.35		72.3	58.1		
ペラゴ藻 2	2.2	2.3	2.6	0.05	0.38	0.27			0.19	0.21		0.24	1.68	1.06		66.7	59.9		
ハプト藻1	2.6	2.8	3.0	0.03	0.29	0.29			0.25	0.25		0.12	1.04	0.96		56.8	52.4		
ハプト藻2	2.7	2.9	2.6	0.04	0.08	0.21			0.27	0.26		0.15	0.27	0.84		52.2	51.4		
シアノバクテリア1	16.9	22.0	21.5	0.04	0.52	0.49			0.09	0.08		0.02	0.24	0.23		84.7	85.2		
シアノバクテリア 2	18.0	23.3	22.7	0.02	0.63	0.36			0.09	0.09		0.01	0.27	0.16		84.6	83.8		
*生細胞·死亡細胞?	を用いた実	実験の一部																	
ND: 検出限界以下																			

次に、珪藻の生細胞と死亡細胞を用いた培養実験の結果、生細胞の処理区では、細胞数の増加 が見られ、10時間培養後の細胞数は5.4 × 10⁴ cells ml⁻¹であった(図(1)-19A)。これに対して、死 亡細胞の処理区では、細胞の増殖が見られなかった。これらのことから、加熱処理によって細胞 を死亡または不活化させることができたと考えられた。細胞画分及び溶存態MeHg濃度の分析結 果から、珪藻の生細胞が1時間以内に添加量の83%のMeHgを取込んだことから(図(1)-19B及び C)、海水中のMeHgは、生細胞によって能動的に素早く取込まれることが示唆された。一方、図 (1)-19Bより、死亡細胞のMeHg濃度は時間経過と共に徐々に上昇し、実験開始10時間後の死亡細 胞のMeHg濃度は生細胞の約1/3倍(濃度比0.36)となった。



図(1)-19 珪藻の生細胞及び死亡細胞を用いたMeHg取込み・蓄積実験の結果。 培養期間中の死亡細胞及び生細胞の細胞数の変化 (A)、細胞画分 (B)、溶存態 (C)、細胞当た り(D)のMeHg濃度の変化

これらの結果は、既報の淡水性珪藻を用いた実験において、生細胞のMeHg濃度は死亡細胞より1.5~5倍程度高かった結果²³)とほぼ一致している。従って、微細藻類の代謝活性は、海洋におけるMeHgの生物蓄積に対する重要な要因であることが示唆された。実際の海洋環境において、死亡細胞の割合は全微細藻類細胞の20%~70%を占めることが報告されている⁴²⁾⁻⁴⁴⁾。さらに、死亡細胞の割合は、外洋域で高く⁴⁴⁾、夏季に減少する⁴²⁾⁴³⁾ことが報告されている。これらの結果から、海洋環境における死亡細胞と生細胞の比率が、MeHgの生物濃縮を評価する上での一つの重要な要因であり、生細胞の割合が高い環境では、MeHgの生物濃縮過程が促進される可能性が考えられた。生細胞及び死亡細胞を用いたMeHg取込み実験の結果から、生細胞はMeHgを能動的に取り込むことが示された。これまでの研究においても、微細藻類が能動的にMeHgを取込むこと

が報告されている²¹⁾²³⁾⁶⁹⁾⁷⁰⁾。しかしながら、受動的な取込みであると主張する研究もある²⁴⁾⁻²⁶⁾。 これらの矛盾は、本研究で用いたMeHgとこれらの既往研究で使用されているMeHgとの形態が異 なることに起因することが考えられる。既往研究では、脂溶性である塩化MeHgを用いた実験が 行われてきたのに対し²³⁾⁻²⁶⁾、本研究では水溶性であるシステイン結合型MeHg標準溶液³²⁾を用い ている。Mason ら (1996)²⁶⁾ は、脂溶性のMeHgは受動的に細胞内へ取込まれる可能性を指摘して いる。これは、微細藻類へのMeHgの受動的または能動的取込みに関しては、環境中における MeHgの形態に依存している可能性を示唆している。MeHgの取込みは死亡細胞でも見られ (図 (1)-19B)、細胞単位のMeHg濃度は培養時間に比例して増加していた (図(1)-19D)。これは、死亡 細胞へのMeHgの取込みが受動的な取込みまたは細胞壁への付着によるものと考えられた。既往 研究の結果から、珪藻細胞へのMeHg付着の割合は、全細胞中の30% ~ 70%であったことが報告さ れている²⁴⁾²⁷⁾。また、淡水性微細藻類を用いた研究では、細胞における全MeHgの95%が細胞表面 への付着であったことも報告されている²³⁾。今後、様々な微細藻類系統群の生細胞・死亡細胞を 用いた実験を行うことで、より正確なMeHg取込み及び付着速度を算出することができると考え られる。

一方、MeHg添加長期培養実験の結果、培養終盤での珪藻細胞数は1.3 × 10⁶ cells ml⁻¹まで増加 した (図(1)-20A)。また、添加したMeHgの86.2%が培養一日後に珪藻細胞へ取り込まれた (図(1)-20B及びC)。興味深いことに、細胞当たりのMeHg濃度は細胞数が増加するに従って減少する傾向 が見られた (図(1)-20D)。これらのことから、細胞内外のMeHgは細胞分裂の間も維持されること が考えられた。これらの結果は過去の研究結果とも一致しており、取り込まれたMeHgが微細藻



図(1)-20. 長期培養実験による珪藻細胞のMeHg取込み及び蓄積の結果。 培養期間中の細胞数の変化 (A)、細胞画分 (B)、溶存態 (C)、細胞当たり(D)のMeHg濃度の変化
類の増殖期で生物希釈されることを示している²⁵⁾⁶⁸⁾⁷¹⁾。また、長期培養実験の結果から、細胞に 取り込まれたMeHgは、少なくとも2週間は排出されないことが明らかとなった。これは、一度海 洋微細藻類に取り込まれたMeHgは、再石灰化や高水圧下での細胞溶解を受けない限り、再び海 水中には戻らない可能性を示唆している。

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

海洋環境におけるMeHgの生成場として注目されながら、これまでデータが少なかった北太平 洋亜寒帯域の西部から中央部にかけて海洋表層から深層までのフルスケールの水銀濃度及び形態 に関する情報が得られたことは、海洋中MeHgの生成要因の解明にあたり大きく貢献できると考 えられる。また、従来の嫌気性細菌だけでなく、好気性の細菌もMeHg生成遺伝子を持ち、また 海水中MeHg濃度が高い中層域に存在することを明らかにした点は、独自性及び新規性を有して いる。さらに、植物プランクトンへのMeHgの取込が従来考えられていた細胞表面への吸着等に よる受動的な取込ではなく、細胞内への積極的かつ能動的な取込であること明らかにしたこと、 及びプランクトンの生死によってMeHgの取込量が異なることを明らかにしたことは、海洋中の MeHgの分布や沈降粒子による深層へのHgの輸送を理解し、海洋での水銀動態モデルを構築する 上で極めて有益な情報が得られたと考えられる。

(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>

東アジア地域の人為的な水銀排出の影響を受けやすい日本近海及び北太平洋海域における海水 中及びプランクトン中のMeHg濃度データは、水俣条約の有効性評価において現状のモニタリン グデータとして有益であり、水俣条約に対応する行政の種々の検討においても基礎データとして の活用が期待される。また、プランクトンへのMeHg取込過程を理解する上で有益な情報を与え たことも、魚介類の水銀濃度を予測するサブテーマ3の全球多媒体モデルの高精度化に貢献して おり、行政が必要とする排出源対策等のシナリオ解析に資する成果であると考える。

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) 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MeHgの濃度、形態、鉛直分布」
- Kohji Marumoto, Akinori Takeuchi, Noriyuki Suzuki : SETAC North America 38th Annual Meeting, Minneapolis, USA, 2017

"Mercury distribution in seawaters, planktons and fishes collected from the Kuroshio Current region of the East China Sea."

- 3) 丸本幸治:日本分析化学会第78回分析化学討論会(2018) 「東アジア地域における大気・海洋中の水銀の形態別モニタリング」
- 4) 丸本幸治、武内章記:プラズマ分光分析研究会第103回講演会(2018) 「海洋-大気系の水銀の挙動」(招待講演)
- 5) 丸本幸治、武内章記、谷田幸次、渡辺朋亮、土井俊弘:2018 年度日本地球化学会第65回年 会(2018)

「太平洋北部亜寒帯域における洋上大気中水銀濃度と大気 - 海洋間水銀フラックスの観測」

- 6) 多田雄哉、丸本幸治:2018 年度日本地球化学会第 65 回年会(2018) 「海洋微細藻類による MeHgの取込みと蓄積」
- 7) Yuya Tada, Kohji Marumoto: JpGU meeting 2019, Makuhari, Japan, 2019 "Uptake and accumulation of methylmercury by marine phytoplankton"(招待講演、アブストラク ト提出済み)
- 8) Kohji Marumoto, Akinori Takeuchi, Yuya tada, Hajime Obata : The 14th International conference on mercury as a global pollutant (ICMGP2019), Krakow, Poland, 2019 "Vertical profile on total, methyl and gaseous mercury in dissolved phase of the seawaters collected in a subarctic region of the North Pacific Ocean." (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

国立水俣病総合研究センター一般公開企画「環境研究総合推進費による研究紹介」(主催:国立水俣病総合研究センター、平成30年7月28日、国立水俣病総合研究センター、来場者数453名)にてポスター発表

2) 静岡県立大学平成30年度第4回環境科学専攻月例セミナー「大気及び海洋、並びに大気-海 洋間の水銀動態」(平成30年9月18日、参加者約50名)にて成果紹介

(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

- UNEP (2013) Global Mercury Assessment –Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport-. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- 2) Food and agriculture organization of the United Nations. Statistical database (2013).
- Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F. (2004) Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. Environmental Science Technology, 38(5), 1487–1495.
- 4) Sunderland, E.M., Gobas, F.A.P.C., Branfireun, B.A., Heyes, A. (2006) Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. Marine Chemistry, 102, 111–123.
- 5) Kirk, J.L., St Louis, V.L., Hintelmann, H., Lehnherr, I., Else, B., Poissant, L. (2008) Methylated mercury species in marine waters of the Canadian High and Sub Arctic. Environmental Science Technology, 42(22), 8367–8373, doi:10.1021/es801635m.
- Monperrus, M., Tessier, E., Amouroux, D., Leynaert, A., Huonnic, P., Donard, O.F.X. (2007) Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. Marine Chemistry, 107(1), 49-63.
- 7) St. Louis, V.L., Hintelmann, H., Graydon, J.A., Kirk, J.L., Barker, J., Dimock, B., Sharp, M.J., Lehnherr, I. (2007) Methylated mercury species in Canadian high Arctic marine surface waters and snowpacks. Environmetal Science Technology, 41, 6433–6441.
- Sunderland, E.M., Krabbenhoft, D.P., Moreau, J.W., Strode, S.A., Landing, W.M. (2009) Mercury sources, distribution, and bioavailability in the North Pacific Ocean: Insights from data and models. Global Biogeochemical Cycles, 23(2), GB2010, doi:10.1029/2008GB003425.
- 9) Blum, J.D., Popp, B.N., Drazen, J.C., Choy, C.A., Johnson, M.W. (2013) Methylmercury production below the mixed layer in the North Pacific Ocean. Nature Geoscience, 6(10), 879.
- 10) Lehnherr, I., St Louis, V.L., Hintelmann, H., Kirk, J.L. (2011) Methylation of inorganic mercury in polar marine waters. Nature geoscience, 4(5), 298.
- 11) Kraepiel, A.M., Keller, K., Chin, H.B., Malcolm, E.G., Morel, F.M. (2003) Sources and variations of mercury in tuna. Environmental Science Technology, 37(24), 5551-5558.
- 12) Munson, K.M., Lamborg, C.H., Swarr, G.J., Saito, M.A. (2015) Mercury species concentrations and fluxes in the Central Tropical Pacific Ocean. Global Biogeochemical Cycles, 29(5), 656-676.
- 13) Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. (1993) The distribution and cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean, Deep Sea Res Part I, 40(9), 1897–1924, doi:10.1016/0967-0637 (93)90037-4.
- 14) Laurier, F.J.G., Mason, R.P., Gill, G.A., Whalin, L. (2004) Mercury distributions in the North

Pacific Ocean—20 years of observations. Marine Chemistry, 90(1-4), 3-19.

- 15) Cossa, D., Averty, B., Pirrone, N. (2009) The origin of methylmercury in open Mediterranean waters. Limnology and Oceanography, 54(3), 837-844.
- Hammerschmidt, C.R., Bowman, K.L. (2012) Vertical methylmercury distribution in the subtropical North Pacific Ocean. Marine Chemistry, 132, 77-82.
- Pacyna, E.G. et al. (2006) Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. Atmospheric Environment 40, 4048-4063.
- 18) UNEP (2018) Global Mercury Assessment. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- 19) Kim, H., Soerensen, A.L., Hur. J., Heimburger, L.-E., Hahm, D., Rhee, T.S., Noh, S., Han, S. (2017) Methylmercury mass budgets and distribution characteristics in the western Pacific Ocean. Environmental science & technology,51(3), 1186-1194.
- 20) DiMento, B.P. and mason. R.P. (2017) Factors controlling the photochemical degradation of methylmercury in coastal and oceanic waters. *Marine Chemistry* 196, 116-125.
- Moye, H.A., Miles, C.J., Phlips, E.J., Sargent, B., Merritt, K.K. (2002). Kinetics and uptake mechanisms for monomethylmercury between freshwater algae and water. Environmental science & technology, 36(16), 3550-3555.
- 22) Gorski, P.R., Armstrong, D.E., Hurley, J.P., Shafer, M.M. (2006). Speciation of aqueous methylmercury influences uptake by a freshwater alga (Selenastrum capricornutum). Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 25(2), 534-540.
- 23) Pickhardt, P.C., Fisher, N.S. (2007). Accumulation of inorganic and methylmercury by freshwater phytoplankton in two contrasting water bodies. Environmental science & technology, 41(1), 125-131.
- Wu,Y., Wang, W.X. (2011). Accumulation, subcellular distribution and toxicity of inorganic mercury and methylmercury in marine phytoplankton. Environmental pollution, 159(10), 3097-3105.
- 25) Lee, C.S., Fisher, N.S. (2016). Methylmercury uptake by diverse marine phytoplankton. Limnology and Oceanography, 61(5), 1626-1639.
- 26) Mason, R.P., Reinfelder, J.R., Morel, F.M. (1996). Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. Environmental Science & Technology, 30(6), 1835-1845.
- 27) Zhong, H., Wang, W.X. (2009). Controls of dissolved organic matter and chloride on mercury uptake by a marine diatom. Environmental science & technology, 43(23), 8998-9003.
- 28) Kim, H., Van Duong, H., Kim, E., Lee, B.G., Han, S. (2014). Effects of phytoplankton cell size and chloride concentration on the bioaccumulation of methylmercury in marine phytoplankton. Environmental toxicology, 29(8), 936-941.
- 29) 丸本幸治,今井祥子,竹田一彦,佐久川 弘 (2012) 揮散損失を低減した溶存揮発性水銀捕集 用海水サンプラーの開発と揮散損失が水銀放出フラックスの見積もりに与える影響.分析化 学,61(12),1063-1072.
- 30) Black, F.J., Conaway, C.H., Flegal, A.R. (2009) Stability of dimethyl mercury in seawater and its conversion to monomethyl mercury. Environmental science & technology, 43, 4056-4062.

- 31) U.S. Environmental Protection Agency (2001) Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, CVAFS. EPA-821-R-01-020, Engineering and Analysis Division, U.S. Environmental Protection Agency
- 32) Ministry of the Environment, Japan (2004) Mercury Analysis Manual. The Committee for the Mercury Analysis Manual, http://www.nimd.go.jp/kenkyu/docs/march_mercury_analysis _manual (e).
- 33) Noguchi, H., Taniguchi, T., Itoh, T. (2008) MetaGeneAnnotator: detecting species-specific patterns of ribosomal binding site for precise gene prediction in anonymous prokaryotic and phage genomes. DNA research, 15(6), 387-396.
- 34) Eddy, S.R. (2009) A new generation of homology search tools based on probabilistic inference.Genome Informatics, 23, 205-211.
- 35) Gilmour, C.C., Podar, M., Bullock, A.L., Graham, A.M., Brown, S.D., Somenahally, A.C., Johs, A., Hurt, R.A. Jr., Bailet, K.L., Elias, D.A. (2013) Mercury methylation by novel microorganisms from new environments. Environmental Science Technology, 47(20), 11810-11820.
- 36) Gionfriddo, C.M., Tate, M.T., Wick, R.R., Schultz, M.B., Zemla, A., Thelen, M.P. (2016) Microbial mercury methylation in Antarctic sea ice. Nature microbiology, 1(10), 16127.
- 37) Kumar, S., Stecher, G., Li, M., Knyaz, C., Tamura, K. (2018) MEGA X: molecular evolutionary genetics analysis across computing platforms. Molecular biology and evolution, 35(6), 1547-1549.
- 38) Li, D., Luo, R., Liu, C.M., Leung, C.M., Ting, H.F., Sadakane, K. (2016) MEGAHIT v1. 0: a fast and scalable metagenome assembler driven by advanced methodologies and community practices. Methods, 102, 3-11.
- 39) Takami, H., Taniguchi, T., Arai, W., Takemoto, K., Moriya, Y., Goto, S. (2016) An automated system for evaluation of the potential functionome: MAPLE version 2.1. 0. DNA Research, 23(5), 467-475.
- 40) 丸本幸治、未公表データ
- 41) Guillard, R.R. (1975). Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. In Culture of marine invertebrate animals (pp. 29-60). Springer, Boston, MA.
- 42) Agustí, S., Sánchez, M.C. (2002). Cell viability in natural phytoplankton communities quantified by a membrane permeability probe. Limnology and Oceanography, 47(3), 818-828.
- 43) Hayakawa, M., Suzuki, K., Saito, H., Takahashi, K., Ito, S.I. (2008). Differences in cell viabilities of phytoplankton between spring and late summer in the northwest Pacific Ocean. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 360(2), 63-70.
- 44) Agustí, S., Duarte, C.M. (2013). Phytoplankton lysis predicts dissolved organic carbon release in marine plankton communities. Biogeosciences, 10(3), 1259-1264.
- 45) Fisher, N.S., Wente, M. (1993). The release of trace elements by dying marine phytoplankton. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 40(4), 671-694.
- 46) Lasternas, S., Agustí, S. (2014). The percentage of living bacterial cells related to organic carbon release from senescent oceanic phytoplankton. Biogeosciences, 11(22), 6377-6387.
- 47) Watanabe, Y., Watanabe, S., Tsunogai, S. (1991) Tritium in the northwestern North Pacific. Journal

of the Oceanographic Society of Japan, 3, 80-93.

- 48) Yasuda, I. (2004) North Pacific Intermediate Water: Progress in SAGE (Subarctic Gyre Experiment) and related projects. Journal of the Oceanography, 60, 385-395.
- 49) Hanawa, K., Mitsudera, H. (1987). Variation of water system distribution in the Sanriku coastal area. Journal of Oceanography, 42(6), 435-446.
- 50) 蒲生俊敬 (2014) 海洋の水循環と化学トレーサー. 蒲生俊敬編著「海洋地球化学」第6章. 講談社.
- 51) Cossa, D., Heimburger, L.-E., Lannuzel, D., Rintoul, S.R., Butler, E.C.V., Bowie, A.R., Averty, B., Watson, R.J., Remenyi, T. (2011) Mercury in the Southern Ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75, 4037-4052.
- 52) Bowman, K.L., Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Swarr, G.J., Agather, A.M. (2016)
 Distribution of mercury species across a zonal section of the eastern tropical South Pacific Ocean (U.S. GEOTRACES GP16). Marine Chemistry, 186, 156-166.
- 53) Mason, R.P. et al. (2017) In situ sources and cycling of methylmercury in the oxic water column. Poster Presentation in SETAC NA 38th annual meeting.
- 54) Bowman, K.L., Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Swarr, G.J.(2015) Mercury in the North Atlantic Ocean: The U.S. GEOTRACES zonal and meridional sections. Deep-Sea Research II, 116, 251-261.
- 55) Malcolm, E.G., Schaefer, J.K., Ekstrom, E.B., Tuit, C.B., Jayakumar, A., Park, H. (2010) Mercury methylation in oxygen deficient zones of the oceans: no evidence for the predominance of anaerobes. Marine Chemistry, 122(1-4): 11-19.
- 56) Mason, R.P., Choi, A.L., Fitzgerald, W.F., Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Soerensen, A.L., Sunderland, E.M. (2012) Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. Environmental research, 119, 101-117.
- 57) Heimburger, L.-E., Cossa, D., Marty, J.-C., Migon, C., Averty, B., Dufour, A., Ras, J. (2010) Methyl mercury distributions in relation to the presence of nano-and picophytoplankton in an oceanic water column (Ligurian Sea, North-western Mediterranean). Geochimica et cosmochimica acta, 74, 5549-5559.
- 58) Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F. (2006) Methylmercury cycling in sediments on the continental shelf of southern New England. Geochimica et cosmochimica acta, 70(4), 918-930.
- 59) Hollweg, T.A., Gilmour, C.C., Mason, R.P. (2010) Mercury and methylmercury cycling in sediments of the mid - Atlantic continental shelf and slope. Limnology and Oceanography, 55(6), 2703-2722.
- 60) Hammerschmidt, C.R., Finiguerra, M.B., Weller, R.L., Fitzgerald, W.F. (2013) Methylmercury accumulation in plankton on the continental margin of the Northwest Atlantic Ocean. Environmental science & technology, 47(8), 3671-3677.
- 61) Gosnell, K. J., Mason, R. P. (2015) Mercury and methylmercury incidence and bioaccumulation in plankton from the central Pacific Ocean. Marine Chemistry, 177, 772-780.
- 62) Liu, Y.R., Yu, R.Q., Zheng, Y.M., He, J.Z. (2014) Analysis of the microbial community structure by

monitoring an Hg methylation gene (hgcA) in paddy soils along an Hg gradient. Applied and Environmental Microbiology, 80(9), 2874-2879.

- 63) Bravo, A. G., Loizeau, J. L., Dranguet, P., Makri, S., Björn, E., Ungureanu, V. G., Cosio, C. (2016) Persistent Hg contamination and occurrence of Hg-methylating transcript (hgcA) downstream of a chlor-alkali plant in the Olt River (Romania). Environmental Science and Pollution Research, 23(11), 10529-10541.
- 64) Podar, M., Gilmour, C.C., Brandt, C.C., Soren, A., Brown, S.D., Crable, B.R. Palumbo, A.V., Somenahally, A.C., Elias, D.A. (2015) Global prevalence and distribution of genes and microorganisms involved in mercury methylation. Science Advances, 1(9), e1500675.
- 65) Munson, K.M., Lamborg, C.H., Boiteau, R.M., Saito, M.A. (2018) Dynamic mercury methylation and demethylation in oligotrophic marine water. Biogeosciences, 15(21), 6451-6460.
- 66) Parks, J.M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt, R.A., Smith, S.D. Tomanicek, S. J., Qian, Y., Brown, S.D., Brandt, C.C., Palumbo, A.V., Smith, J.C., Wall, J.D., Elias, D.A., Liang, L. (2013) The genetic basis for bacterial mercury methylation. Science, 339(6125): 1332-1335.
- 67) Pachiadaki, M.G., Sintes, E., Bergauer, K., Brown, J.M., Record, N.R., Swan, B.K., Mathyer, M.E., Hallam, S.J., Lopez-Garcia, P., Takaki, Y., Nunoura, T., Woyke, T., Herndl, G.J., Stepanauskas, R. (2017) Major role of nitrite-oxidizing bacteria in dark ocean carbon fixation. Science, 358(6366), 1046-1051.
- 68) Pickhardt, P. C., Folt, C. L., Chen, C. Y., Klaue, B., Blum, J. D. (2002) Algal blooms reduce the uptake of toxic methylmercury in freshwater food webs. Proceedings of the National Academy of Sciences, 99(7), 4419-4423.
- 69) Watras, C.J., Back, R.C., Halvorsen, S., Hudson, R.J.M., Morrison, K.A., Wente, S.P. (1998) Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. Science of the Total Environment, 219(2-3), 183-208.
- 70) Miles, C.J., Moye, H.A., Phlips, E.J., Sargent, B. (2001) Partitioning of monomethylmercury between freshwater algae and water. Environmental science & technology, 35(21), 4277-4282.
- 71) Karimi, R., Chen, C.Y., Pickhardt, P.C., Fisher, N.S., Folt, C.L. (2007) Stoichiometric controls of mercury dilution by growth. Proceedings of the National Academy of Sciences, 104(18), 7477-7482.
- 72) Mason, R.P., Rolfhus, K.R., Fitzgerald, W.F. (1998) Mercury in the North Atlantic. Marine Chemistry, 61, 37-53.
- 73) BratKic, A., Vahcic, M., Kotnik, J., Vazner, K.O., Begu, E., Malcom, E., Woodward, S., Horvat, M. (2016) Mercury presence and speciation in the South Atlantic Ocean along the 40° ratransect. Global Biogeochemical Cycles, 30, 105-119.
- 74) Canario, J., Santos-Echeandia, J., Padeiro, A., Amaro, E., Strass, V., Klaas, C., Hoppema, M.,
 Ossebaar, S., Koch, B.P., Laglera, L.M. (2017) Mercury and methylmercury in the Atlantic sector of the Southern Ocean. Deep-Sea Research II, 138, 52-62.
- 75) Yang, J., Kim, H., kang, C.-K., Kim, K.-R., han, S. (2017) Distributions and fluxes of methylmercury in the East/Japan Sea. Deep-Sea Research Part I, 130, 47-54.

Ⅱ-2 水銀同位体比を用いた生物相内の水銀蓄積に関する研究

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 基盤計測化学研究室 武内 章記・山川 茜

平成29(開始年度)~30年度累計予算額:22,732千円

(うち平成29年度:11,238千円、平成30年度:11,494千円)

累計予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

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。特に、水俣病の原因とな ったメチル水銀の海洋生物中の濃度や、その起源と動態を明らかにする必要がある。また水銀に 関する水俣条約では、生物中の水銀濃度をモニタリングする事によって、条約の有効性評価を実 施する計画になっており、生物中の水銀濃度がどのような環境因子や生物濃縮プロセスによって 決定されているか理解を深める必要がある。そこで本研究課題では、環境中水銀の挙動や動態解 明につながる手法の1つとして活用されている天然の水銀安定同位体比の分析手法の高感度化お よび高精度化を図るのと同時に、生物中の化学形態別水銀定量分析を組み合わせて、海洋生物試 料中の水銀分配プロセスの解明と起源推定から環境中水銀汚染状況把握できる指標の捜索と、栄 養段階を介した水銀の生物濃縮に関する知見の取得を図った。

水銀の安定同位体比分析は、分析装置の試料導入部の改良と調整を実施し、質量数が202の水 銀安定同位体(²⁰²Hg)の電圧を、従来の約0.6 eV/ppbから約1.2eV/ppbに向上させることに成功し た。また質量分析装置内のイオンレンズ電圧の最適化によって、従来よりも測定時間の短縮化に 成功し、測定に必要な水銀量の少量化を実現した。大型魚類のエラと筋肉部の化学形態別水銀定 量分析と水銀同位体比の結果から、エラの濃度は筋肉の水銀濃度と比べて約2割しかないが、そ の存在形態の9割以上はメチル水銀であった。エラは環境からの水銀を取り込む機能があるとさ れていたが、水銀同位体比からも筋肉と同じ起源を持っていることを示唆する知見を得た。また 栄養段階を介した水銀濃縮係数についても検討を行い、概ね栄養段階を介して2~20倍に濃縮す る知見を得たが、特段大きな個体になるとより濃縮係数が30~80倍になる知見を得た。魚の筋肉 の分析ではメチル水銀を対象としているが、サイズが100µ以上のプランクトンに関しては、総水 銀濃度に対してメチル水銀濃度の割合が約0.5~2割程度で、表層海水中クロロフィル濃度の増加 に伴ってその割合が減少するという知見を得た。こうした栄養段階を介した濃縮係数やクロロフ ィル濃度に依存したプランクトン内のメチル水銀濃度の割合は、将来の生物相内のメチル水銀濃 度を予測する上で重要な情報となる。

[キーワード]

水銀同位体比、生物濃縮、生体内分配、魚類、プランクトン

1. はじめに

近年、水銀は地球環境汚染物質として対策と研究が進められている。特に水俣病の原因とな

ったメチル水銀は環境中ではppq~pptレベルでしか存在しないのに、海洋環境に生息するマグロ などの大型魚類の筋肉には、妊婦や乳幼児の健康に影響を及ぼす可能性のある濃度に達するまで 濃縮されていることが知られている¹⁾。海洋環境には主に大気由来水銀が沈着し、流入し、海水 中で起こる生物地球化学的プロセスによってメチル水銀が生成され、生物相に移行していると考 えられているが不明な点が多く残されている²⁾(図(2)-1)。



▶ : フラックス 🛛 🗕 🛶 🕨 : 生物地球化学的反応

図(2)-1 大気-海洋-生物相間での水銀の形態変化と生物濃縮

生物相内に移行した無機水銀およびメチル水銀に関しては、比較的低次消費者の魚であっても 筋肉中の水銀はその殆どがメチル水銀ということが知られているのに加えて、マグロなどの大型 魚類の筋肉中の水銀がほとんどメチル水銀ということもよく知られている¹⁾。そのために生物相 内では、生産者生物から低次消費者生物、そして高次消費者生物にかけて、総水銀濃度に占める メチル水銀濃度の割合が高くなることが知られている³⁾。その他、様々な臓器の役割や、メチル 水銀の取込や排泄速度の相違によって、一般的に肝臓や腎臓の総水銀濃度は、筋肉やエラの総水 銀濃度より高いとされているが、メチル水銀濃度の割合では、筋肉は肝臓や腎臓よりも多くメチ ル水銀が蓄積しているということも知られている。また近年では、生物相内、特に生産者生物で のメチル水銀生成の可能性も示唆されている⁴⁾⁵⁾。

水俣条約の有効性評価の中で、水銀のグローバル生物モニタリングの実施が予定されてい る。魚介類に蓄積している水銀の強い毒性については広く知られており、これまでに魚介類の水 銀データは多数蓄積されている。しかしながら、魚類のような高次消費者生物の筋肉片の水銀濃 度(メチル水銀濃度)は、ヒトへの影響を評価する上では重要な情報だが、環境中の水銀汚染に 関する現状把握と変動傾向を捉えるという点において指標とはならない。例えば、環境中での水 銀の形態変化等の情報がないために、筋肉中のメチル水銀濃度データでは、環境に比較的多く存 在する無機水銀の挙動や濃度レベルはモニタリングできない。また魚類などの高次消費者生物 は、代謝の過程で生体内での分配機能、脱メチル化機能(低毒化)、そして排泄機能を有するた めに、様々な要因によって濃度が変化する。こうしたプロセスを考慮するために、高次消費者生物の水銀濃度が、海水とプランクトンのような生産者生物や低次消費者生物に取り込まれた水銀と同じ水銀かを評価する必要がある。また生物濃縮係数や栄養段階を把握することによって、濃度補正が可能となるため、より詳細な生体内での水銀分配プロセスや濃縮係数に関する知見を得る必要がある。

2. 研究開発目的

水銀に関する水俣条約が2017年に発行されて、6年以内に有効性評価を実施する必要があ る。生物中の水銀濃度については、魚、ウミガメ、そして鳥の水銀濃度をモニタリングして有効 性評価を実施する案があるが、生物モニタリングによる地球規模の水銀汚染の監視と有効性評価 には多数課題がある。例えば、同一生物で全球規模をカバーできるない。多くの生物は比較的狭 い環境の影響を受けている。同じ種類の生物の水銀濃度をモニタリングできたとしても、広くて も地域レベルの環境監視になる。また生物によって寿命がことなり、それに伴い水銀への暴露時 間が異なるために、同じ環境から採取された生物であっても、その生物の年齢によって水銀濃度 が異なる場合がある。最後に、生物中に蓄積している主な水銀の化学形態がメチル水銀であると いうことから、人為的に排出される無機水銀とはその挙動や動態が異なる。

海洋環境は人為的に排出された水銀が最も影響を与える環境として知られている¹⁾。海洋環境 中の水銀濃度はこれまでに多くのデータが蓄積されているが、その多くは食品として、そして魚 を摂食するヒトや野生生物へのメチル水銀の曝露量を推定および評価するためのデータが蓄積さ れている。その一方、海洋生物の水銀濃度レベルから環境の水銀レベルを把握するためには、生 物内の水銀分配プロセスに関する知見、栄養段階を介した水銀の濃縮係数、そして動物プランク トン等の低次消費者に蓄積している水銀濃度レベルと、それに影響を与える環境因子を特定し、 生物濃縮に関する知見を得る必要がある。そこで、本研究開発では、そうした情報を取得するた めに、水銀の化学形態別定量分析と、天然の水銀安定同位体比を計測して明らかにした。

3. 研究開発方法

水銀同位体比分析技術の高度化については、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)に、還元気化装置(CV)と脱溶媒試料導入装置 を試料導入部として結合した水銀同位体分析システムを使用した(図(2)-2)。

MC-ICP/MSは、イオン源にアルゴン(Ar)プラズマを使用し、装置内の電場と磁場の二重収 東型分離部で加速された電荷イオンを分離し、複数の検出器で水銀の7つの安定同位体、質量差 別補正用のタリウムの2つの安定同位体、そしてイオン干渉を補正するのにプラチナと鉛の同位 体のシグナルを同時に計測可能な装置である。試料導入部のCVは、連続的に試料溶液と2~3% 塩化スズと混合させて、ガス状の金属水銀(Hg⁰)を発生させて、Arキャリアガスでイオン源に 導入することが可能な装置である(図(2)-3)。脱溶媒試料導入装置は、2%硝酸に溶解した既知同 位体比のタリウム(Tl)標準物質濃度を、25~50ppbに調整し、加温されたネブライザー、スプレ ーチャンバー、そしてパーミエーションチューブを通過させて生成されるエアロゾルを、CVで発 生させたガス状のHg⁰に混合させて、Arキャリアガスでイオン源に導入させることが可能な装置 である。脱溶媒試料導入装置から導入されるTlの同位体比(²⁰⁵Tl/²⁰³Tl)は、装置内で発生する質 量差別の補正係数を算出するために水銀の同位体と同時に計測した。こうした分析システムは、 先行して天然の水銀同位体比分析を計測している欧米の大学と研究機関でも採用されている⁶⁷⁷。



図(2)-2 国立環境研究所で開発した水銀同位体分析システム



図(2)-3 還元気化装置と脱溶媒試料導入装置を結合した試料導入部

水銀同位体分析技術の高感度化と高精度化に関しては、先行して水銀同位体比分析を実施し ている大学と研究機関からの情報を集約し、1.0ppbの水銀標準液を用いて、気密性の高い継手、 内壁が平坦化されたガス透過率の低いテフロンチューブ、高効率の還元気化・気液分離を実現可 能な送液ポンプ流量の設定、Arキャリアガス流量の詳細な設定等のハード的なチューニングを実 施するのと同時に、装置内のイオンレンズの電圧調整を詳細に実施して、質量数が202の水銀の 安定同位体のシグナル強度をモニタリングして感度を確認するのと同時に、202と198の水銀同位 体比からの高精度測定を実現するための制御ソフト上のチューニングを実施した。さらに、測定 精度と感度から、1回の分析に必要な測定サンプル液量の最適化を図り、必要な水銀量を算出し た。水銀同位体比の報告方法は国際的な学術会で認められているサンプル中の質量数が198の水 銀同位体との比と国際標準水銀溶液の水銀同位体比の相対的な差を示すデルタ(δ)値を使用し た⁸。 大型魚類中の各個体内での水銀分配プロセスを把握するために、インド洋で東京海洋大学海 鷹丸によって捕獲されたメバチマグロとキハダマグロの筋肉とエラを分析試料とした。筋肉とエ ラは、洗浄済みのステンレス製の解剖キットを用いて分取し、ブレンダーで可能な限り細かく砕 いた。粉砕した試料の水分含有量を計測し、その後、凍結乾燥後にメノウ乳棒と乳鉢を用いて粉 末化を実施した。粉末化した試料は再度水分含有量を計測し、加熱気化原子吸光光度計で総水銀 濃度を定量した。水銀同位体分析試料の分析前処理は、自作の試料燃焼・水銀濃縮装置を使用し た。この装置は粉末固体試料を約700℃で加熱し、発生した水銀蒸気をHg⁰に還元させて、中性液 トラップと冷却トラップで共存ガスと水分を除去し、過マンガン酸カリウムと硫酸を混合させた 溶液に水銀を95%以上で捕集することが可能なシステムである。水銀を捕集した溶液は、測定の 一時間以上前に、塩酸ヒドロキシルアミン溶液で還元させて、還元気化試料導入装置で、ガス状 の金属水銀を発生させて、水銀同位体比を計測した。使用した試薬は含有する水銀濃度が極めて 低い高純度試薬を使用するのと同時に、塩化スズと塩酸ヒドロキシルアミン溶液は浄化不活性ガ スを通気させることによって、水銀を除去した試薬のみを使用した。

大型魚類の水銀分配に関する課題、食物連鎖を介した水銀の濃縮係数の算出、そしてプラン クトンの水銀濃度を明らかにするために、総水銀と化学形態別水銀定量分析も実施した。食物連 鎖を介した水銀の濃縮係数の算出にかんする研究では、胃内容物も採取できたメバチマグロ、ビ ンナガマグロ、キハダマグロ、メカジキをインド洋で採取し、そして南西諸島沖で採取されたク ロマグロの幼魚であるメジマグロを使用した。胃内容物は目視で同定し、ブレンダーですべてを 粉砕し、水分含有量の計測を実施後に、凍結乾燥を実施した。プランクトン試料は釧路沖、久米 島沖、そして水俣湾にて、釧路沖と久米島沖では100m水深から、水俣湾では海底から、100μmの 目合のプランクトンネットの鉛直引きを繰り返し実施して、必要なサンプル量を確保した(図 (2)-4)。



図(2)-4 プランクトン試料採取地点と海域の特徴

凍結乾燥をした試料は、加熱気化原子吸光光度計で総水銀濃度を計測するのと同時、アルカ リ抽出とテトラエチルホウ酸ナトリウムによる誘導体化を施して、内蔵されたガスクロマトグラ フでメチル水銀と無機水銀を分離して、原子蛍光光度計(GC-CVAFS)でメチル水銀濃度を定量 した⁹⁾¹⁰⁾。水銀の分配に関する課題、およびプランクトンのメチル水銀定量分析も同様に、アル カリ抽出のあとの誘導化されたメチル水銀をGC-CVAFSで定量した。プランクトン試料の総水銀 濃度は、試料量が1mg以下と少ないために、アメリカ環境保護庁の分析方法に準じた、硝酸一塩 酸の加熱酸分解方法で分析前処理を施し、一塩化臭素溶液を用いて、すべてを無機水銀に酸化さ せて、塩酸ヒドロキシルアミン添加後に塩化スズでガス状金属水銀を発生させて原子蛍光光度計 で定量した¹¹⁾。

4. 結果及び考察

国立環境研究所の水銀同位体比分析は本研究課題を通じて高感度化に成功した。質量数202の 水銀の安定同位体のシグナル電圧で算出すると、最適化以前と比較して約2倍に感度が増加した (図(2)-5)。還元気化装置等の試料導入部の部材や材質の最適化の効果は不明だが、機密性の高 い継手の使用によるリークディテクターでは検出出来ないようなガス漏れ防止と、試料導入部の キャリアArガスの流量を、還元気化装置では10~20 mL/min、そして脱溶媒試料導入装置では約 1.0 L/minに設定することによって高感度が実現した。またサンプル溶液の送液速度は0.65 mL/min まで増加しても、その同位体比計測の測定精度に影響を与えない事を確認し、高感度化を図っ た。



図(2)-5 本研究開発前後の質量数202の水銀安定同位体のシグナル強度

本研究開発では、高感度化に加えて、高精度化にも成功した。水銀の安定同位体分析システ ムでは、7つの水銀安定同位体と質量差別補正用のタリウムの安定同位体を同時に計測し、5つ の水銀安定同位体比を算出するデータ処理を行っている。先行研究で水銀の安定同位体比高精度 計測として取り扱うことができる測定誤差を参考に、30回測定時と、40回測定時の許容範囲測定 標準誤差を算出した(表(2)-1)^{6/8)}。許容される測定標準誤差は、自然界での水銀の安定同位体存在比に依存することから、存在度が低い同位体の組み合わせでは3x10⁻⁵以下に、天然の水銀同位体存在比が23%の質量数が200と198の水銀同位体の組み合わせで4x10⁻⁵以下に、最後に29.9%の一番存在比が高い質量数が202と198の水銀同位体の組み合わせでおよそ5x10⁻⁵程度に抑える必要がある。

測定回数	¹⁹⁹ Hg/ ¹⁹⁸ Hg	²⁰⁰ Hg/ ¹⁹⁸ Hg	²⁰¹ Hg/ ¹⁹⁸ Hg	²⁰² Hg/ ¹⁹⁸ Hg	²⁰⁴ Hg/ ¹⁹⁸ Hg
30	<2. 40×10^{-5}	$<3.20 \times 10^{-5}$	<2. 40×10^{-5}	$<5.50 \times 10^{-5}$	<2. 40×10^{-5}
40	<2.80×10 ⁻⁵	$<3.70 \times 10^{-5}$	$<2.80 \times 10^{-5}$	<6. 40×10^{-5}	$<2.75 \times 10^{-5}$

表(2)-1 各同位体比の許容測定誤差から算出した30回測定時と40回測定時の許容測定標準誤差

高精度な水銀同位体比計測を行うために、試料導入部といったハード的な最適化よりも、装置 内で加速されたイオンビームの装置内透過率の最適化に焦点を絞り、ソフト的なイオンレンズ電 圧の最適化を図った。質量分析装置においてイオンレンズは、イオン源で電荷をもたせた元素が 加速後に通過する複数の金属製のプレートである。その電圧を調整することによって、イオンビ ームの向き、そして形を整えることができる。本研究開発の中で、水銀の安定同位体シグナル強 度を中心にしてソフト的な最適化を図ると、高精度な水銀の安定同位体比分析が実現しないこと が判明した。分析装置のチューニングでは、11種類のイオンレンズ電圧を調整することが可能だ が、その中の3~4種類のイオンレンズ電圧を最適化することによって、感度は5~10%減少する が、高精度化には効果があった。その測定条件で、同じ水銀標準液を10秒の積分時間で、40回測 定した時の水銀同位体比の測定誤差は、これまで報告されている許容測定誤差範囲内で計測する ことができた(表(2)-2)。通常、分析装置のチューニングにおいては、再高感度時の状態が最良 とされているが、水銀の安定同位体比分析も含めて金属の安定同位体比分析では、装置内で同位 体の質量差別効果が起こるために、補正をする元素の同位体比も高精度に計測する必要がある。 特に水銀同位体分析においては、試料導入部でガス化させた水銀と、質量差別補正用に添加する エアロゾル状のタリウムを同時にプラズマに導入しており、プラズマ内でガス状元素とエアロゾ ル状元素とではその物理化学的特性が異なることから、精度に影響を与えることが考えられる。 そのために水銀の同位体シグナル強度に偏ったチューニングでは、許容測定標準誤差を達成する ことができないと考えられる。

測定回数	¹⁹⁹ Hg/ ¹⁹⁸ Hg	²⁰⁰ Hg/ ¹⁹⁸ Hg	²⁰¹ Hg/ ¹⁹⁸ Hg	²⁰² Hg/ ¹⁹⁸ Hg	²⁰⁴ Hg/ ¹⁹⁸ Hg
40	$\sim 2.2 \times 10^{-5}$	\sim 3. 5 × 10 ⁻⁵	$\sim 1.7 \times 10^{-5}$	\sim 4.7×10 ⁻⁵	$\sim 1.9 \times 10^{-5}$

表(2)-2 国立環境研究所水銀同位体比分析システムでの40回測定時の典型的な測定標準誤差

海洋魚類の体内での水銀分配プロセスの把握のために、部位別の定量分析と水銀同位体比分 析を実施した。対象魚類のキハダマグロとメバチマグロの筋肉中総水銀濃度は同じ魚種から採取 された肝臓の水銀濃度と比較して、概ね同じ濃度、もしくは比較的濃度が高い検体は肝臓のほう が濃度は高くなるという傾向が見られた(図(2)-6)。その一方、エラの総水銀濃度も筋肉中総水 銀濃度と比較的高い相関係数を示すが、その傾きはいずれの魚種も0.15~0.16であって、筋肉中 の総水銀濃度の約15%しか含有していなかった。これまで淡水魚ではエラ中には無機水銀が濃縮 しており、その生息環境からの影響を受けているという報告がある¹²⁾。しかしながら本研究課題 内で、9検体のエラの化学形態別水銀定量分析を実施した結果、エラ中のメチル水銀濃度の割合 は約94%であった。これはこれまでの報告とは異なり、マグロ類のエラにもメチル水銀が蓄積し ていることが判明した。



図(2)-6 マグロ類の同じ検体での筋肉、肝臓、そしてエラ中総水銀濃度比較

エラの中に蓄積しているメチル水銀が、筋肉中に蓄積しているメチル水銀と同じ起源を持っ ているのか、それとも、エラはその低い総水銀濃度の性質から、海洋環境に存在する微量のメチ ル水銀濃度の影響を受けているのかという評価を水銀の安定同位体比を用いて実施した。その結 果、同じ検体からのエラと筋肉の Δ^{199} Hgは、統計学的に相違していなかった。その一方、エラの δ^{202} Hgは、約5割も筋肉の δ^{202} Hgより低い値を示した(図(2)-7)。

これまでの水銀同位体比変動に関する研究では、Δ¹⁹⁹Hgの同位体比変動は、水環境中で溶存有 機炭素と結合したメチル水銀が光脱メチル化反応した痕跡を示すとして知られている¹³⁾。それと 同時に、食物連鎖の中で、栄養段階を介した摂餌プロセスではΔ¹⁹⁹Hgの同位体比変動は示さない ことが知られている¹⁴⁾。さらに加えて、エラは海水中の溶存ガス成分の交換をするのと同時に、 魚体内と環境の塩分調整を行う役割があり、吸収と排出機構が備わっている¹⁵⁾。これらの情報



図(2)-7 マグロ類の同じ検体での筋肉とエラ中総水銀安定同位体比比較

を加味すると、エラの中のメチル水銀と、筋肉中のメチル水銀は同じ起源を持っており、生息環 境中に存在する海水中のメチル水銀の同位体比と、餌のメチル水銀の安定同位体比が同じで、こ のような結果を生み出すか、魚体内の消化器官から吸収された同じ起源をもつメチル水銀が魚体 内で分配されているからの2通りが考えられる。

反対に、筋肉中のδ²⁰²Hgがエラ中のδ²⁰²Hgが高くなっている結果については、複数の同位体分 別反応が関与していることが考えられる。例えば、エラによる物質の排出機構の結果、選択的に 高い水銀の安定同位体比を持っているメチル水銀が排出され、残されたメチル水銀のδ²⁰²Hgが低 くなっていることが考えられる。また、チオール基と結合した水銀は、結合する前の水銀よりも 同位体比が低くなるという分別効果も知られており¹⁶⁾、チオール基と結合したメチル水銀がエラ に選択的に蓄積していることも考えられる。いずれにしても一般的な海水中のメチル水銀濃度と 比較して、エラ中のメチル水銀濃度が量的に生物濃縮係数が極めて高く非現実的なため、生息環 境中に存在しているメチル水銀の影響よりも、消化器官から吸収されたメチル水銀の異なる分配 プロセスと蓄積パターンによって、魚体内での同位体比変動を生まれていると考えられる。

食物連鎖を介した水銀の濃縮係数では、胃内容物の水銀濃度と筋肉中の総水銀濃度は、常に 筋肉中水銀濃度が2倍から最大で79倍高かった(図(2)-8)。これまでの食物連鎖を介したメチル 水銀の濃縮係数は2から20倍と予測されており、概ね本研究課題で実測した生物濃縮係数と類似 している¹⁷⁾。胃内容物の種類としては、腐敗が進んでいる小魚や、イカが多く確認された。その 他原型をとどめていないような生物も確認された。

実測値に基づいて算出した魚類の濃縮倍率の多くはこれまで予測されてきた生物濃縮係数と 類似していたが、いくつかの個体はその範囲を大きく超えて、筋肉中の総水銀濃度が高くなって



図(2)-8 胃内容物と筋肉中水銀濃度の比較。紫色の破線はそれぞれの濃縮係数による基準線

いた。例えば、ビンナガマグロの79倍、メバチマグロの45倍、クロカワカジキの33倍、そしてキ ハダマグロの35倍があげられる(図(2)-8)。こうした個体は何か生理学的な影響があったり、生 息環境の影響があったりすることが考えられる。そこで、各個体の全長と濃縮係数を比較した ら、比較的全長が大きい個体について濃縮係数が大きくなる傾向が見られた(図(2)-9)。



図(2)-9 算出した濃縮係数と各個体の全長との比較

体重との関係についても同様の結果で、大きい個体については同魚種であっても生物濃縮係 数が高くなる傾向があるという知見を得た。通常、大型魚類のメチル水銀に対する生物学的半減 期は300日を超えることが知られている。そのために胃内容物の水銀濃度が吸収される速度と、 代謝の過程で水銀が排出速度が同じではないために、より大型で年齢が高い試料に関しては、採 取した胃内容物から吸収される水銀量に対して、すでに個体内に蓄積していた水銀量の方が高い ために、全体の総水銀量に対して、餌から新たに吸収される水銀量の寄与率はかなり低くなると 考えられる。

久米島沖、釧路沖、そして水俣湾沖で採取された100μm以上のプランクトンの量と種類は大き く異なった(図(2)-10)久米島沖海域は黒潮域に属しており、表層は比較的暖流が存在し、一般 的に栄養塩濃度が低いために、バイオマス量も少なく、採取ができたプランクトンは小型から中 型のカイアシ類が確認できるのと同時に、有孔虫が比較的多く採取できた。釧路沖は、親潮域に 近く栄養塩が豊富な海流であるために、バイオマス量は比較的高かった。そして珪藻のような小 型のプランクトンが絡み合って、大型のカイアシ類とともに採取された。その一方、沿岸域の水 俣湾では比較的栄養塩が不足しており、類似した小型サイズの有孔虫のようなプランクトンが採 取された。



図(2)-10 0.2µm PTFEメンブレンに回収したプランクトン

採取したプランクトン試料の総水銀濃度、メチル水銀濃度、そして総水銀濃度に対するメチ ル水銀濃度の割合に傾向が見られた(図(2)-11)。釧路沖で採取されたプランクトンの総水銀濃 度とメチル水銀濃度は他の地点よりも低かったが、総水銀濃度に対するメチル水銀濃度の割合の 変動範囲は広いが、30%を超える比較的高い試料があった(図(2)-11)。久米島沖は、生息してい るプランクトンの総水銀濃度が釧路沖に比べて2倍ぐらい増加しており、メチル水銀濃度に関し ては釧路沖のプランクトンと比較して3倍程度高かった(図(2)-11)。しかしながら、久米島沖に 生息しているプランクトンの総水銀濃度に対するメチル水銀濃度割合は、釧路沖で採取されたプ ランクトンと同レベルであった(図(2)-11)。それに対して、水俣湾で採取されたプランクトン の総水銀濃度は、久米島沖と釧路沖と比較しても高く、桟橋で採取されたプランクトンの総水銀 濃度は200ppbを超えていた。しかし、それらのメチル水銀濃度は久米島沖で採取されたプランク トン濃度と類似しており、その割合は比較的低く10%未満であった(図(2)-11)。



図(2)-11 各海域で採取したプランクトンの総水銀濃度、メチル水銀濃度、そしてメチル水銀濃 度の割合

大型魚類の水銀濃度と異なり、プランクトン試料は人為的に排出されている無機水銀が多く 含まれていた。また異なる環境でその水銀濃度が大きく変わることが明らかになった。サブテー マ1の結果から海水中のメチル水銀濃度と、本研究課題で得られたおよそのプランクトンのメチ ル水銀濃度の濃縮倍率は約1万倍であった。これは、これまでに報告されている沿岸環境のプラ ンクトンのメチル水銀の濃縮倍率と類似していた¹⁸⁾¹⁹⁾。その一方、外洋のプランクトンへのメチ ル水銀の濃縮倍率と比較すると、本研究課題で得られた濃縮倍率は1オーダー程度低かった。そ こで、本研究課題で得られたプランクトンのメチル水銀濃度の分布と表層海水中のクロロフィル 濃度と比較してみると、クロロフィル濃度が増加すれば、プランクトン中のメチル水銀濃度の割 合が減少する傾向が観察された(図(2)-12)。この結果から、一般的に外洋は沿岸域と比較して 海水中のクロロフィル濃度が低くなるために、メチル水銀の濃縮倍率が高くなるとの予測と整合 性がとれる。また、本結果は、地表全体の衛星データから推定することが可能なクロロフィル濃 度の分布結果から、その水塊に生息するプランクトンのメチル水銀の存在割合、そして水銀濃度 への予測と、より高次消費者の水銀濃度を予測する上で重要な情報になり得ると考えられる。



図(2)-12 プランクトンの総水銀濃度に対するメチル水銀濃度の割合と表層海水中クロロフィル 濃度の関係

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

これまでに高精度で計測が困難であった100ppb以下の生物や底質等の固体環境試料中の水銀の 安定同位体比計測が、分析前処理方法と、分析装置の試料導入部の改良によって可能となった。 大型魚類のエラに蓄積している水銀の起源が、筋肉に蓄積している水銀と同じ起源であることを 明らかにした。その他、胃内容物と筋肉中の水銀濃度比較から、栄養段階を介した水銀濃縮係数 を実測値に基づき算出し、海洋表層クロロフィル濃度に依存するプランクトン中の総水銀濃度に 対するメチル水銀濃度の割合を明らかにした。

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

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>

条約有効性評価のための魚類中水銀濃度を用いた全球水銀モニタリングにおいて、異なる栄養 段階の魚類の水銀濃度を比較する際の濃縮係数の実測値の提供。また人為的に排出され、環境中 に存在する大部分の化学形態である無機水銀の生物相への蓄積をモニタリング・評価するための 指標生物の明示。

6. 国際共同研究等の状況

韓国国立環境科学院と水銀の安定同位体比分析の高度化に関する共同研究の中で、本研究課題で実施した分析システムの改良点について情報共有を実施した。

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)

- A. Takeuchi, Y. Hanamachi, K. Marumoto, K. Mori, A. Noda, Y. Shibata, N. Suzuki: SETAC North America 38th Annual Meeting, Minneapolis, USA (2017)
 "Mercury (Hg) isotopic variations of fishes from coastal, marginal, and pelagic marine ecosystems within exclusive economic zone (EEZ) of Japan"
- Y, Hanamachi. A. Takeuchi, A. Noda: 7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Matsue, Japan (2017)

"Geographic effect on methylmercury levels in marine fish"

- A. Takeuchi, K. Marumoto, H. Obata: 2018 Ocean Sciences Meeting, Portland, USA (2018)
 "Vertical distributions of dissolved gaseous mercury (DGM) concentrations in the sub-Arctic Pacific Ocean (GEOTRACES-Japan)"
- 4) 武内章記、丸本幸治、張勁、小畑元:2018年度日本地球化学会年会、沖縄県(2018) 「水銀分析のための白鳳丸航海における採水方法:クリーン採水技術の必要性」
- 5) A. Takeuchi: International Workshop on Mercury Science and Minamata Convention, Tsukuba, Japan (2019)

"Biota Mercury Monitoring: Factors Affecting Biota Mercury Concentrations"

(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) UN Environment: 62 pp. (2018)

Global Mercury Assement 2018

2) C. Lamborg, K. Bowman, C. Hammerschmidt, C. Gilmour, K. Munson, N. Selin, and C.-M. Tsen: Oceanography 27 (1) 76-87 (2014)

Mercury in the Anthropocene ocean.

3) F.J. Black, C.H. Conway, A.R. Flegal: Mercury in the Environment Chapter 10, 167-219

Mercury in the Marine Environment.

4) L. Kehnherr, V.L. St. Louis, H. Hintelmann, J.L. Kirk: Nature Geosciences 3, 298-302 (2011) Methylation of inorganic mercury in polar marine waters.

5) V.L. Ortiz, R.P. Mason, J.E. Ward: Marine Chemistry 177, 753-762

An examination of the factors influencing mercury and methylmercury particulate distributions,

methylation and demethylation rates in laboratory-generated marine snow.

6) H Hintelmann and S.Y. Lu: Analyst, 128, 635-639 (2003)

High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry

7) D. Foucher, and H. Hintelmann: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 384, 1470-1478 (2006)

High precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry

8) J.D. Blum and B.A. Bergquist: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 388, 353-359 (2007)

Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury.

9) M.K. Donais, P.C. Uden, M.M. Schantz, S.A Wise: Analytical Chemistry, 68(21), 3859-3866 (1996) Development, validation, and application of a method for quantification of methylmercury in biological marine materials using gas chromatography atomic emission detection.

10) U.S. Environmental Protection Agency (EPA): Method 1630 (1998)

Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, United States.

11) U.S. Environmental Protection Agency (EPA): Method 1631 Revision E (2002)

Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. ERA-821-R-02-019, United States.

12) K.R. Olson, and P.O. Fromm: Journal of Fishery Research Board in Canada, 30, 1575-1578 (1973) Mercury uptake and ion distribution in gills of rainbow trout (*Salmo gairdneri*): Tissue scans with an electron microprobe.

13) B.A. Bergquist and J.D. Blum: Science, 318 (5849), 417-420 (2007)

Mass-dependent and -independent fractionation of hg isotopes by photoreduction in aquatic systems.

14) S.Y. Kwon, J.D. Blum, M.J. Carvan, N. Nasu, J.A Head, C.P. Madanjian, S.R. David: Environmental Science & Technology, 46, 7527-7534 (2012)

15) F. Giblin, and E.J. Massaro: Toxicology and Applied Pharmacology, 24 (1),81-91 (1973)

Pharmacodynamics of methyl mercury in the rainbow trout (Salmo gairdneri): Tissue uptake, distribution and excretion.

16) J.G. Wiederhold, C.J. Cramer, K. Daniel, I. Infante, B. Bourdon, R. Kretzschmar: Environmental Science & Technology, 44 (11), 4191-4197 (2010)

Equilibrium Mercury Isotope Fractionation between Dissolved Hg(II) Species and Thiol-Bound Hg

17) M. Trudel, J.B. Rasmussen: Can. J. Fish. Aquat. Sci., 63 (8), 1890-1902 (2006)

Bioenergetics and mercury dynamics in fish: a modelling perspective.

18) C.R. Hammerschmidt, M.B. Finiguerra, R.L. Weller, W.F. Fitzgerald: Environ. Sci. Technol. 47 (8), 3671–3677 (2013)

Methylmercury Accumulation in Plankton on the Continental Margin of the Northwest Atlantic Ocean. 19) K.J. Gosnell, R.P. Mason: Mar. Chem. 177, 772–780 (2015)

Mercury and methylmercury incidence and bioaccumulation in plankton from the central Pacific Ocean.

Ⅱ-3 海洋における無機水銀のメチル化と生物蓄積のモデル化

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 リスク管理戦略研究室 櫻井 健郎・河合 徹 環境リスク・健康研究センター センター長 鈴木 規之

平成29(開始年度)~30年度累計予算額:11,460千円

(うち平成29年度:5,610千円、うち平成30年度:5,850千円)

累計予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

水銀に関する水俣条約の長期的な効果を定量評価するためには、将来的な人為排出量シナリオ の作成と、全球モデルを用いた将来予測が不可欠である。FATE-Hgは排出量を入力データとして用 い、水銀の生物地球化学的な循環を推定する全球多媒体モデルである。遠洋海水中におけるメチル 水銀の生成、その後の生物への移行を計算し、水産物中のメチル水銀濃度を推定できる。一方、海 水中の形態変化と生物移行に関する実測研究は限られており、モデルプロセスとモデルパラメー ターに不確実性が大きい。本課題では、海水中のメチル化と脱メチル化の速度定数についての文献 調査を実施し、また、新たな海水から粒子状有機物(POM)への生物移行モデルを導入し、FATE-Hgを改訂した。海洋(深海を含む)における水銀の滞留時間は数百年-千年程度であり、海洋に おける水銀の動熊は、少なくとも百年スケールのシミュレーションに基づいて検討する必要があ る。そこで、過去160年間(1850-2010)の長期シミュレーションを実施し、海水中の水銀濃度を 検証した。総水銀濃度については、モデル推定濃度と実測濃度の相違はおおよそ1オーダー以内で あった。海水-POM間の分配係数は、予測される海洋表層-中層の総水銀濃度の予測結果に感度 が大きい。新たにPOMへの生物移行モデルを導入することにより、百年スケールのシミュレーシ ョンにおいても、実測に近い海洋総水銀濃度を予測することができるようになった。一方、メチル 水銀濃度の予測精度は総水銀濃度の予測精度に比べて悪く、引き続き、海水中形態変化の速度定数 についての実測データの蓄積とモデル化に向けた検討が必要である。水銀に関する水俣条約の有 効性評価に向けた予備的な検討として、現在における海洋表層の総水銀の発生源寄与率を推定し た。北半球では、地中海を除く全ての海域において、東アジアからの寄与が最大であった。一方、 南半球の海域では、アフリカ、南アメリカ、オセアニアからの寄与が増加した。

[キーワード]

動態モデル、メチル水銀、形態変化、生物蓄積

1. はじめに

水銀に関する水俣条約(以降、「水銀条約」と記す)の発効(2017年8月)に伴い、人為的な排 出量の削減が見込まれる。この有効性を定量的に評価するためには、数値モデルを用いた検討が必 要である。水銀は典型的な広域多媒体物質の一つである。大気中に排出された水銀は、その後、大 気-海洋-陸域-生物圏に亘って循環する。有害なメチル水銀は水環境中で生成され、プランクト ンなど低次消費者に移行し、食物連鎖によって魚類などの高次捕食者に蓄積する。水産物の摂取は メチル水銀の人への主要な曝露経路であり、水産物中のメチル水銀濃度の将来予測が、条約の有効 性評価において求められる。そこで我々は、環境研究総合推進費5-1405(H26-28年度、以降、「前 課題」と記す)において、広域多媒体に亘る水銀の循環と、生物への移行を計算し、水産物中のメ チル水銀濃度を予測できる全球多媒体モデルFATE-Hgを構築した。広域水銀モデルの研究は、従 来、大気モデルを中心に進められてきた。一方、海洋大循環モデルを用いた水銀の海洋モデルが開 発されるようになったのはごく最近であり、モデルパラメーターの設定に不確実性が大きい。海洋 の水銀プロセスのモデル化において用いられる主なモデルパラメーターは、形態変化と生物移行 に関するパラメーターである。本課題ではこれらについての検討を進め、FATE-Hgを改訂した。

2. 研究開発目的

海水中のメチル化と脱メチル化の速度定数に関する文献調査を実施する。また、粒子状有機物 (POM; particle organic matte)への生物移行モデルを構築し、FATE-Hgに導入する。改訂したFATE-Hgを用いて、長期シミュレーションを実施し、海水中の水銀濃度を検証する。発生源寄与率解析 を行い、排出量の削減に伴う、海水中の水銀濃度の応答を検討する。

3. 研究開発方法

(1)にFATE-Hgの概要を記す。(2)、(3)に海水中の形態変化と海水からPOMへの生物移 行のモデル化に関する検討方法を記す。(4)に検証に用いたモニタリングデータを記し、(5) にシミュレーションの条件と使用したデータを記す。(6)に発生源寄与率解析の方法を記す。

(1) 全球多媒体モデルFATE-Hgの概要

FATE-Hgは、大気-海洋-陸域-生物圏に亘る水銀の生物地球化学的な物質循環を推定する全 球多媒体モデルである。大気-海洋結合化学輸送モデルを土台としており、大気と海洋において、 3次元の非定常輸送が計算される。また、衛星データを利用した低-高次生態系モデルが導入され ている。これらの生態系モデルでは、生物ポンプに伴う海洋内部の炭素循環と、プランクトンと栄 養段階毎の魚類の存在量が推定される。これらは水銀の生物移行の計算に用いられる。図(3)-1は FATE-Hgで考慮されている大気-海洋-底質における水銀プロセスをまとめた模式図である。大 気-雲水中の形態変化、沈着と拡散による媒体間の輸送、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、POMへの移行、その後の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。



図(3)-1 FATE-Hgで考慮されている大気-海洋-底質の水銀プロセス

(2) 海水中の水銀形態変化

海水中で考慮されている溶存態の水銀形態は、元素水銀(Hg⁰)、2価水銀(Hg^{II})、モノメチル水銀 (MMHg)、ジメチル水銀(DMHg)であり、これらの間の形態変化が計算される[図(3)-2]。有光層内で は無機水銀(Hg⁰、Hg^{II})の光酸化、無光酸化、光還元、生物酸化、生物還元、Hg^{II}、MMHg、DMHg 間の光脱メチル化、生物メチル化、生物脱メチル化が考慮される。無光層では、光反応を除き、有 光層内の形態変化と同様である。無機水銀の無光酸化は、日中光反応により生成された酸化物質に より、日没後に起こる一時的な反応であり、量的には大きくない¹⁾。海水中の形態変化に加え、本 課題ではDMHgの大気への拡散、大気下層における脱メチル化、その後の沈着(大気を経由する形 態変化)も考慮した。これは有光層内におけるDMHgからMMHgへの光脱メチル化と量的に同程度 であると推定されており²⁾無視できない。大気中に拡散したDMHgは即座に脱メチル化され、MMHg またはHg^{II}となる。本課題では、大気中のDMHgは全てMMHgになると仮定した。DMHgの大気への拡散は、Hg⁰の大気への拡散と同様にモデル化した。

海水中の形態変化は全て1次反応であると仮定し、連立常微分方程式を解くことにより計算した。数値解法には2次精度のRosenbrock法を用いた³⁾。モデルパラメーターは表(3)-5に記す12の速度 定数である。速度定数は実測に基づき設定、またはモデル化する必要がある。本課題では、海水中 のメチル化、脱メチル化の速度定数の実測に関する文献を調査した。調査した文献は表(3)-1にま とめた9文献である。



図(3)-2 FATE-Hgで考慮されている海水中の水銀形態と形態変化

(3) 粒子状有機物への生物移行モデル

POM中の水銀形態はMMHgとHg^{II}であるとし、生物蓄積性があるMMHgのPOM中の濃度は、 MMHgの海水-POM間の分配係数(K_D; L/kg wet)を用いて陽的に計算し、Hg^{II}のPOM中の濃度は、POM 中の総水銀(Hg^T)に占めるMMHgの割合(%MMHg; -)を用いて計算した。%MMHgはvan der Veldenら ¹¹⁾の実験モデルを用いて計算した。K_Dの計算に用いられるモデル式とモデルパラメーターは表(3)-2に記す通りである。POMは植物プランクトンと動物プランクトン由来の有機物で構成されている とし、植物プランクトンと動物プランクトンの生死を区別した。この場合、K_Dは式(3)-1で表され る。

 $K_D = F_{pa} \times BCF_{pa} + F_{pd} \times BCF_{pd} + F_{za} \times BCF_{za} + F_{zd} \times BCF_{zd}$ (3)-1 ここに、F(-)は構成割合、BCF(L/kg wet)は生物濃縮係数である。下付き文字paは生きた植物プラン クトン、pdは死んだ植物プランクトン、zaは生きた動物プランクトン、zdは死んだ動物プランクト ンを表す。Fは、植物プランクトン(B_P; mgC/m³)と動物プランクトン(B_Z; mgC/m³)のバイオマス、生 きた植物プランクトン[F_{pa}/(F_{pa}+F_{pd})]と動物プランクトン[F_{za}/(F_{za}+F_{zd})]の割合より計算した。B_P、B_Z は、Irigoienら¹²⁾による、単一モードを仮定した実験式を用いて計算した。有光層内における生き た植物プランクトンの割合は0.8と設定した。これは、実環境における実測範囲¹⁴⁾⁻¹⁶⁾である。無光 層における沈降粒子内の植物プランクトンと動物プランクトンは全て死亡していると仮定した。

BCF_{pa}は溶存有機炭素(DOC; dissolved organic carbon)濃度([DOC])と植物プランクトンの表面積一体積比(S_A/V)に依存する。すなわち、DOCによる取り込み阻害により、[DOC]の増加に伴いBCF_{pa}は 指数関数的に低下し、S_A/Vの増加に伴い、BCF_{pa}は線形に増加する。これらを実験的にモデル化したモデル式¹³⁾を用いてBCF_{pa}を計算した。植物プランクトンのサイズは生産性に依存し、生産性の高い海域程大型の植物プランクトンの構成比率が増加する。植物プランクトンをpicoplankton、nanoplankton、microplanktonの3種に分類し、これらの構成比を表層クロロフィル濃度([Chl]; μ g/L)を用いた実験式より計算した¹³⁾。BCF_{pa}を計算する際の入力パラメーターは[DOC]と[Chl]である。 [Chl]には衛星データを用いた。一方、[DOC]は衛星データから容易に推定できない。衛星データより推定できるCDOM(colored fraction of organic matter)は、遠洋では[DOC]と相関が悪い。このため、本課題では、有光層平均[DOC]の分布が、衛星データから推定可能な有光層積算基礎生産量に比例すると仮定した¹⁷⁾。この際、比例定数は、有光層平均[DOC]のモデル推定全球平均値が実測全球平均値¹⁸⁾と整合するように設定した。[DOC]プロファイルは実測全球平均プロファイル¹⁸⁾と整合するように設定した。

MMHgの植物プランクトンへの取り込みはセル表面への吸着と、細胞質内部への取り込みによる。死亡した植物プランクトンでは細胞質内部への取り込みがなくなるため、BCF_{pd}はBCF_{pa}より小さい。サブテーマ1の培養実験の結果を参照し、この低下率を0.4と設定した。

動物プランクトンのMMHg濃度の非定常変化は海水からの取り込み、捕食による摂取、排泄、成 長希釈によって決定される。しかし、これらを考慮した既存の動力学モデル¹³⁾は、モデルパラメー ターに不確実性が大きく予測精度が悪い。このため、本課題ではBCF_{za}には北西大西洋沿岸/遠洋¹⁹⁾ と赤道太平洋遠洋²⁰⁾における実測値の平均値を設定した。

上記の海水中水銀のPOMへの移行モデルを低次生態系モデルと統合し、FATE-Hgに導入した。 低次生態系モデルでは、衛星データを利用して、POC濃度と、生物ポンプによるPOC除去フラック スと再石灰化フラックスが計算される。低次生態系モデルのモデル式とモデルパラメーターは表 (3)-3にまとめられている。表層POC濃度は特定波長の反射成分と相関する²¹⁾。この実験式を用いて 表層POC濃度を計算した²¹⁾。POC濃度プロファイルは有光層下端におけるPOCの沈降速度が全水深 で一定であると仮定して計算した。この場合、POC濃度はPOC沈降フラックスと同率で水深方向に 減衰する。POCの除去フラックスは、POCの有光層からの除去フラックス²⁴⁾、POCの無次元除去フ ラックスプロファイル²⁵⁾、POCの堆積物への埋没効率に関する実験モデル²⁴⁾を統合して計算した。 POCの再石灰化フラックスは、POC除去フラックスの発散として計算した。POCからPOMへの変換 では、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。 表(3)-1 海水中のメチル化と脱メチル化の速度定数についての実測研究の一覧。◎は同位体、○は濃度変化、▲はマスバランスに基づく推定であり、 △は引用、モデル、または記述のみのものである。括弧で記したものは、手法に明らかな問題があるか、値が異常と思われるか、検出限界が大きすぎ るため検討から除外したものである。

4古マー	埠 訴	插粨	${\rm Hg^{II}}$ >	${\rm Hg^{II}}$ >	MeHg	$> \mathrm{Hg}^{\mathrm{II}}$	MeHg >	Me ₂ Hg 2	> MeHg
文脈	2001))	1里大只	MeHg	Me_2Hg	光	無光	Me_2Hg	光	無光
Mason et al., $1995^{4)}$	北大西洋	遠洋							
Mason and Sullivan, 1999 ⁵⁾	赤道~南大西洋	遠洋					(\bigcirc)	(\bigcirc)	▲ (○)
Whalin et al., $2007^{6)}$	アメリカ東海岸	沿岸	()		(@))			
Monperrus et al., $2007^{7)}$	地中海	沿岸,遠洋	\odot		\bigcirc	\odot			
Black et al., $2009^{2)}$	アメリカ西海岸	沿岸						\bigcirc	
Lehnherr et al., $2011^{8)}$	北極近海	遠洋	\odot	\bigcirc	\bigcirc	\odot	\bigcirc		
Black et al., $2012^{9)}$	アメリカ西海岸	沿岸			\bigcirc				
Sharif et al., $2014^{1)}$	フランス	河口/沿岸	\odot		\bigcirc	\bigcirc			
Schartup et al., $2015^{10)}$	カナダ	汽水湖/沿岸	\bigcirc		\bigtriangleup	\bigtriangleup			

表(3)-2 粒子状有機物への生物移行モデルのモデル式とモデルパラメーター。

	記号	単位	モデル式/モデルパラメーター	引用
MMHgの海水-POM間の分配係数。	K _D	kg wet/L	$F_{pa} \times BCF_{pa} + F_{pd} \times BCF_{pd} + F_{za} \times BCF_{za} + F_{zd} \times BCF_{zd}$	
有光層内の植物プランクトンと動物プ ランクトンのバイオマス ^b	B_P, B_Z	mgC/m ³	$\log_{10}B_{\rm Z} = -0.93 + 1.96 \times \log_{10}B_{\rm P} - 0.37 \times \log_{10}{B_{\rm P}}^2$	12)
生きた植物プランクトンの割合	$F_{pa}/(F_{pa}+F_{pd})$	0-1	有光層: 0.8 無光層: 0	
生きた動物プランクトンの割合	$F_{za}/(F_{za}+F_{zd})$	0-1	有光層:1 無光層:0	
死んだ植物プランクトンのMMHgのBCF	BCF _{pd}	kg wet/L	$0.4 \times BCF_{pa}$	
生きた植物プランクトンのMMHgのBCF (全サイズ)。	BCF _{pa}	kg wet/L	$F_{PP} \times BCF_{PP} + F_{NP} \times BCF_{NP} + F_{MP} \times BCF_{MP}$	
Picoplanktonの割合	F _{PP}	0-1	$0.1413 \times [Chl]^{-0.642}$	
Nanoplanktonの割合	F _{NP}	0-1	$0.3239 \times [Chl]^{-0.673}$	
Microplanktonの割合	F _{MP}	0-1	$1 - F_{PP} - F_{MP}$	13)
表層Chl a濃度	[Chl]	µg/L	入力パラメーター	
生きた植物プランクトンのMMHgのBCF (サイズ別)	BCF _{PP,NP,MP}	kg wet/L	$(UV/M) \times 10^{-6}$	

植物プランクトンへのMMHgの取り込み 率	U	amol μm^{-3} nM	$0.472 \times (S_A/V) \times e^{0.008 \times [DOC]}$
植物プランクトンの体積	V	μm ³	$(4/3)\pi r^3$
植物プランクトンの表面積	S _A	μm ²	3V/r
植物プランクトンの湿重量	М	g	νρ
植物プランクトンの密度	ρ	$g \mu m^{-3}$	10 ⁻¹²
溶存有機炭素濃度	$[DOC]_0$ $[DOC]_z$	μΜ	海洋面: 62.5×NPP/NPP 深度z(m): (0.4×e ^{-0.04z} +0.6)[DOC] ₀
基礎生産量(全球平均)	NPP (\overline{NPP})	mgC/m ²	入力パラメーター
生きた動物プランクトンのMMHgのBCF	BCF _{za}	kg wet/L	10 ⁵

^a F (-) は構成割合、BCF (L/kg wet) は生物濃縮係数、下付き文字 pa、pd、za、zd は、それぞれ、生きた植物プランクトン、死んだ植物プランクトン、チン、生きた動物プランクトン、死んだ動物プランクトンである。

^{b.} English channel の実測データに基づく実験モデルである。

^e PP、NP、MPは、それぞれ、picoplankton、nanoplankton、microplanktonである。

表(3)-3 低次生態系モデルのモデル式とモデルパラメーター。

	記号	単位	モデル式/モデルパラメーター	引用
混合層内のPOC濃度	[POC] ₀	mgC/m ³	$([POC]_{443} + [POC]_{490})/2$	
	[POC] ₄₄₃	mgC/m ³	$203.2[R_{rs}(443)/R_{rs}(555)]^{-1.034}$	21)
	[POC] ₄₉₀	mgC/m ³	$308.3[R_{rs}(490)/R_{rs}(555)]^{-1.639}$	21)
リモートセンシングスペクトル反射	$R_{rs}(\lambda)$	sr ⁻¹	$L_{wn}(\lambda)/F_0(\lambda)$	21)
水面反射放射輝度	$L_{wn}(\lambda)$	µW/cm²/sr	入力パラメーター	
			$F_0(443) = 190.154$	
地球圈外放射照度	$F_0(\lambda)$	μ W/cm²/nm	$F_0(490) = 196.473$	21)
			$F_0(555) = 183.010$	
POC濃度プロファイル	$[POC]_z$	mgC/m ³	$[POC]_0 \times (1.39e^{-\frac{Z}{317}} + 0.046)$	
海表面からの深度	Z	m	-	

有光層深度	Z _{eu}	m	$Z_{eu} = 568.2 \times C_{tot}^{-0.746} (Z_{eu} \le 102)$ $Z_{eu} = 200.0 \times C_{tot}^{-0.293} (Z_{eu} > 102)$	22)
有光層内総色素濃度	C _{tot}	mg/m^2	$C_{tot} = 38.0 \times [Chl]^{0.425} ([Chl] \le 1.0)$ $C_{tot} = 40.2 \times [Chl]^{0.507} ([Chl] > 1.0)$	22)
表層Ch1 a濃度 有光層下端でのPOC除去フラックス 有光層積算基礎生産量	[Chl] F _{ex} (Z _{eu}) NPP _{eu}	mg/m ³ mgC/m ² /d mgC/m ² /d	入力パラメーター NPP _{eu} ×pe _r Carbon-based production model (CbPM)	23)
基礎生産量に対するPOC除去フラックス の割合	pe _r	0-1	$-0.0081 \times T + 0.0806 \times \ln([Chl]) + 0.426$ (0.04 <per<0.72)< td=""><td>24)</td></per<0.72)<>	24)
海表面温度	Т	deg. C	入力パラメーター	
POC除去フラックスプロファイル	$F_{ex}(z)$	$mgC/m^2/d$	$F_{ex}(Z_{eu}) \times (1.39e^{-\frac{2}{317}} + 0.046)$	25)
POC再石灰化率	OCRR	mgC/m ³ /d	$\frac{\text{NPP}_{\text{eu}}}{\text{Z}_{\text{eu}}} \times (1 - \text{pe}_{\text{r}}) (z \leq \text{Z}_{\text{eu}})$ $\frac{\partial}{\partial z} F_{\text{ex}}(z) (\text{Z}_{\text{eu}} \leq z)$	26)
堆積物へのPOCの埋没フラックス 水深	F _{burial} z _b	mgC/m²/d m	F _{ex} (z _b)[0.013 + 0.53{12 · F _{ex} (z _b)}²/{7 + 12 · F _{ex} (z _b)}²] 入力パラメーター	24)

(4) 遠洋のモニタリングデータ

モデル検証に用いる、遠洋水銀濃度のモニタリングデータを整理した。海水中水銀濃度について は、地球規模のまとまったデータベースが無く、断片的なデータを取りまとめる必要がある。本課題で は、前課題で構築したデータベースに、GEOTRACESなどの近年のクルーズデータと文献データを追加 した。数値が記載されていない文献については、グラフ読み取りソフト²⁷⁾を用いてグラフより数値を読 み取った。

表(3)-4は取りまとめた文献とクルーズデータであり、図(3)-3はこれらの測定地点を図示した結果であ る。溶存態HgT濃度は広範囲で取得されているが、インド洋のクルーズデータは無く、また、南半球のデ ータは少ない。メチル水銀濃度のデータはHgT濃度のデータに比べて少なく、遠洋のデータは太平洋低 緯度と大西洋のみである。今後、データの不足している海域でのモニタリングデータの蓄積が必要であ る。

	ちょう ガタタ	八 米王 h	NIC	<u>ل</u>		
	<u> </u>	分類。	N°	华	月	5 用
カス状元素水銀濃度(海洋上))	-			-	90)
Fu et al. 2010		S	24	2007	8	20)
Gardfeldt et al. 2003		S	28	1999-2000	7, 8, 9	29)
Kuss et al. 2007		S	8	2006	2, 4, 7, 11	30)
Kuss et al. 2011	Ku11-08	S	30	2008	11	31)
	Ku11-09	S	39	2009	4, 5	22)
Soerensen et al. 2013 ^a		S	14	2008-2009	6, 9, 10	32)
Soerensen et al. 2014 ^a 溶存態総水銀濃度		S	17	2011	10	33)
	GA01	Р	533	2014	5, 6	34)
	GA02	Р	92	2011	5	35)
GEOTRACES	GA03	Р	566	2010-2011	10, 11, 12	34)
-	GP16	Р	604	2013	10, 11, 12	34)
	SR3	Р	34	2008	3, 4	36)
	IOC 2002	Р	120	2002	5	
Laurier et al. 2004	VERTEX V7	Р	99	1986	2, 4, 7, 8, 9	37)
Gill and Fitzgerald 1988		Р	63	1979-1983	3, 4, 7, 8, 9, 10	38)
Mason et al 2001		Р	38	1999-2000	5, 9, 12	39)
Mason et al 2001		S	5	1998	7, 9	39)
Mason et al. 1998	IOC 1993	Р	27	1993	8	40)
Munson et al. 2015	Metzyme	Р	231	2011	10	41)
Sunderland et al. 2009	P16N	Р	79	2006	3	42)
Cossa et al. 1997		Р	74	1990, 1992	2, 4	43)
Fu et al 2010		S	24	2007	8	28)
Horvat et al 2003		Р	29	2000	7, 8	44)
Kotnik et al 2007		Р	86	2003-2004	3, 4, 8	45)
Lamborg et al 2008		Р	35	2005	3, 4	46)
Mason and Sullivan 1999	IOC 1996	Р	65	1996	5, 6	47)
Soerensen et al 2013		S	16	2008-2010	8, 9, 10	32)
溶存態元素水銀濃度						
	SR3	Р	48	2008	3, 4	36)
GEUTRACES	GA03	Р	57	2011	11, 12	48)
Andersson et al. 2007		S	28	2003-2004	3, 4, 8, 10, 11	49)
Cossa et al. 1997		Р	22	1992	2	43)
Ferrara et al. 2003		Р	76	2000	7, 8	50)

表(3)-4 モデル検証に用いた遠洋モニタリングデータのデータソース。

Fu et al 2010		S	24	2007	8	28)
Gardfeldt et al 2003		S	29	2000	7, 8, 9	29)
Horvat et al. 2003		Р	30	2000	7, 8	44)
Kim and Fitzgerald 1986		S	24	1984	6, 7	51)
Kotnik et al. 2007		Р	81	2003-2004	3, 4, 8	45)
Kuss et al. 2007		S	8	2006	2, 4, 7, 11	30)
Kuss et al 2011	Ku11-08	S	30	2008	11	_ 31)
	Ku11-09	S	39	2009	4, 5	
Lamborg et al. 2008		Р	31	2005	3, 4	46)
Mason and Fitzgerald 1993		Р	105	1990	1, 2	52)
Mason et al. 1998	IOC 1993	Р	76	1993	8	40)
Mason and Sullivan 1999	IOC 1996	Р	88	1996	5, 6	5)
Mason et al. 2001		Р	45	1998-2000	5, 7, 9, 12	39)
Soerensen et al. 2013 ^b		S	25	2008-2010	6, 8, 9, 10	32)
Soerensen et al. 2014 ^b		S	16	2011	10	33)
Munson et al. 2015	Metzyme	Р	217	2011	10, 11	41)
溶存態モノメチル水銀濃度						
	GA03	Р	27	2011	11, 12	48)
GEOTRACES	GA03W	Р	81	2010	10, 11	35)
	GP16	Р	61	2013	11	53)
Fu et al. 2010		S	23	2007	8	28)
Horvat et al. 2003		Р	30	2000	7, 8	44)
Kotnik et al. 2007		Р	84	2003-2004	3, 8	45)
Lamborg et al. 2008		Р	37	2005	3	46)
Mason and Fitzgerald 1993		Р	36	1990	1	52)
Munson et al. 2015	Metzyme	Р	182	2011	10	41)
Hammerschmidt and Bowman 2012		Р	25	2009	5	54)
溶存態ジメチル水銀濃度						
GEOTRACES	GP16	Р	59	2013	11	53)
Cossa et al. 1997		Р	26	1992	2	43)
Horvat et al. 2003		Р	12	2000	7, 8	44)
Kotnik et al. 2007		Р	60	2003-2004	3, 4	45)
Lamborg et al. 2008		Р	35	2005	3, 4	46)
Mason and Fitzgerald 1993		Р	39	1990	1, 2	52)
Mason et al. 1998	IOC 1993	Р	72	1993	8	40)
Mason and Sullivan 1999	IOC 1996	Р	71	1996	5, 6	5)
Munson et al. 2015	Metzyme	Р	182	2011	10	41)
Hammerschmidt and Bowman 2012		Р	23	2009	9	54)

a. Ku11-08、Ku11-09 は本課題で定義したクルーズ名である

^{b.} Sは表層データ、Pはプロファイルデータである。

^{c.} Nは総データ数である。



図(3)-3 大気下層のガス状元素水銀濃度(a)、および海洋の溶存態総水銀(b)、元素水銀(c)、モノメチル 水銀(d)、ジメチル水銀濃度(e)のモニタリング地点 塗りつぶし無しのプロットは表層観測、塗りつぶし たプロットはプロファイル観測地点である

(5) 計算条件と入力データ

100年間のスピンアップ計算後、産業革命後の人為排出を考慮した160年間(1850-2010)のシミュレ ーションを実施した。海水中水銀のバックグラウンド濃度(初期濃度)は先行モデル研究^{55),35)}の結果を 参照して設定した。これらの先行研究では、人為排出が無い条件で、それぞれ、10,000年と5,000年のシ ミュレーションを行い、バックグラウンド濃度の推定が行われている。本課題では、これらの平均値を 初期濃度として設定した[図(3)-4]。

入力データは、全球の水銀排出量、気候データ、衛星データ、反応物質濃度である。人為排出量のグ リッドベースの長期インヴェントリは構築されていない。そこで、地域(オセアニア、アジア、アフリ カ/中東、旧ソビエト連邦、ヨーロッパ、南アメリカ、北アメリカ)毎に推定された長期人為排出量⁵⁶⁾を 参照し、地域内での分布が現在と同様であると仮定して、長期グリッドインヴェントリを作成した [図 (3)-5]。陸域と海底からの地質排出は、全球排出量(共に600 Mg/year)⁵⁷⁾を、それぞれ、水銀鉱山と海底 火山を代替え指標として配分し、グリッドベースのインヴェントリを作成した。水銀鉱山のデータは USGS(アメリカ地質調査所)MRDS(Mineral Resources Data System)⁵⁸⁾より取得し、海底火山のデータは NOAA(アメリカ海洋大気庁)Global Volcano Location Database⁵⁹⁾より取得した。気象データ、海洋物理 データ、衛星データ、反応物質濃度データは、それぞれ、ECMWF(ヨーロッパ中期予報センター)ERA interim⁶⁰⁾、GFDL(地球流体力学研究所)ODA (ocean data assimilation experiment)⁶¹⁾、NASA(アメリカ航 空宇宙局)SeaWiFS/MODIS-terra (~2002/2002~)⁶²⁾、ECMWF MACC (Monitoring Atmospheric Composition and Climate)⁶⁰⁾ より取得した。排出量以外の入力データは前課題と同様だが、これらのデータはシミュ レーションを行った期間を網羅していない。シミュレーション期間において使用する入力データの整合 性を保つために、長期平均値を一律用いた。



図(3)-4 海洋総水銀の初期濃度 混合層下端(a)、約1000m(b)、約3000m(c)



図(3)-5 地域毎の長期人為排出量(a)、1890(b)、1970(c)、2010年(d)の年間人為排出量

(6) 発生源寄与率解析

排出量感度法⁶³を用いた発生源寄与率解析を行い、排出量削減に対する海洋Hg^T濃度の応答を検討した。入力する排出量の変動に対し、予測される水銀濃度の変動は線形に対応しない。これを考慮し、本 手法ではソース地域からの排出量に微小な変動を与えてシミュレーションを実施し、レセプターでの水 銀濃度の変動を計算する。これをソース地域全てについて行い、各ソース地域のレセプターの水銀濃度 への寄与率を推定する。本課題では、ソース地域にヨーロッパ、北アメリカ、東アジア、南アジア、中 央アジア、アフリカ、南アメリカ、オセアニア、およびこれら以外の9地域を設定し、レセプター海域に はFAOの主要漁業海域19海域を設定した[図(3)-11]。ソース地域からの排出量に与えた変動は20%(減少) とした。

4. 結果及び考察

(1) 海水中水銀形態変化の速度定数

海水中のメチル化と脱メチル化の速度定数に関する、先行モデル研究(Soerensen et al., 2016⁶⁴⁾ - So16; Semeniuk and Dastoor³⁵⁾, 2017-SD17)における設定値と、本課題で調査した実測研究[表(3)-1]の文献値 を比較した [図(3)-6]。Hg^{II}⇔MMHgの速度定数については、近年、同位体を用いた実測研究が蓄積され つつあるが、遠洋における研究は地中海(obs.1)と北極近海(obs.2)のみである。Hg^{II}→DMHgと MMHg→DMHgの無光メチル化速度の実測は北極近海のみである。DMHg→MMHgの脱メチル化速度の実 測は、光、無光反応とも同位体希釈によるものではない。全般に、DMHgに関する速度定数の実測研究 は少なく、不確実性が極めて大きい。濾過水(Filt.)に比べて、未濾過水(Unfilt.)の速度定数は一律大 きく、何かしらの生物反応が無光メチル化、脱メチル化に関与していることが示唆される。これを考慮



図(3)-6 海水中のメチル化と脱メチル化の速度定数に関する、先行モデル研究の設定値(Sol6、 SD17)と実測値(Obs. 1-9)の比較 背景を灰色で示したものが、本課題で実施したシミュレーショ ンの設定値である。
し、本課題では、衛星データから推定可能な生物指標である基礎生産量(NPP)と再石灰化率(OCRR) を用いて無光メチル化と無光脱メチル化の速度定数をモデル化した[表(3)-5]。これは先行研究(SD17) と同様である。一方、Hg^{II}→MMHgのメチル化速度は遠洋のほうが沿岸より大きい。これはNPP、OCRR 以外の要因が速度定数の海域による相違に関与していることを示唆している。無光反応の速度定数をモ デル化するためには、現状、明らかに実測研究が不足している。今後、様々な海域、条件下でのデータ 蓄積が必要である。

	形態変化	速度定数(bulk; s ⁻¹)	速度定数(process; s ⁻¹)	引用
1	$\mathrm{Hg}^0 \rightarrow \mathrm{Hg}^{\mathrm{II}}$	$K_1 = k_{pox} + k_{dox} + k_{box}$	$k_{\rm pox}$ = 6.6 \times 10^{-6} \times $Q_{\rm S}$	17)
			$k_{\rm dox}$ = 1.0 \times 10^{-7}	17)
			k_{box} = 11.67 \times OCRR	26)
2	$\mathrm{Hg}^{\mathrm{II}} \rightarrow \mathrm{Hg}^{0}$	$K_2 = \alpha (k_{pred} + k_{dred})$	$k_{\rm pred}$ = 1.7 \times 10^{-9} \times Q_S	17)
			k_{bred} = 7.17 \times OCRR	26)
3	$\mathrm{Hg}^{\mathrm{II}} \rightarrow \mathrm{MMHg}$	$K_3 = k_{m1}$	k_{m1} = 8.64 \times 10^{3} \times NPP (z $<$ $Z_{\text{eu}})$	35)
			k_{m1} = 2.0 \times OCRR/[POC] (z \geq $Z_{eu})$	
4	$\mathrm{MMHg} \rightarrow \mathrm{Hg}^{\mathrm{II}}$	$K_4 = k_{dm1} + k_{pdm1}$	k_{dm1} = 10.0 \times k_{m1}	35)
			k_{pdm1} = 2.32 \times 10^{-6}	8)
5	$\mathrm{Hg}^{\mathrm{II}} \rightarrow \mathrm{DMHg}$	$K_5 = k_{m2}$	k_{m2} = 0.01 \times k_{m1}	35)
6	$\mathrm{MMHg} \ \rightarrow \ \mathrm{DMHg}$	$K_6 = k_{m3}$	k_{m3} = 0.1 \times k_{m1}	35)
7	$\mathrm{DMHg} \rightarrow \mathrm{MMHg}$	$K_7 = k_{dm2} + k_{pdm2}$	k_{dm2} = 0.1 \times k_{m1}	35)
			$k_{\rm pdm2}$ = 1.27 \times 10^{-7} \times $Q_{\rm S}$	2)

^a 速度定数の下付き文字は、pox-光酸化、dox-無光酸化、box-生物酸化、pred-光還元、bred-生物還元、m1-3-無光メチル化、pdm1-2-光脱メチル化、dm1-2-無光脱メチル化である。

^{b.} Qs (W m⁻²), NPP (gC m⁻² s⁻¹), OCRR (gC m⁻³ s⁻¹), and [POC] (gC m⁻³)は、それぞれ、正味短波放射 量、基礎生産量、POC の再石灰化率、POC 濃度である。OCRR の定義は表(3)-3 に記されている。

^{c.} α (= 0.4) は還元に関与する Hg^{II}の割合である。

(2) MMHgの植物プランクトンへの生物濃縮係数

POMへの生物移行モデルより計算された、MMHgの植物プランクトンへのBCFを実測データと比較した [図(3)-7]。実測データは北大西洋の沿岸と遠洋¹⁹、赤道太平洋遠洋²⁰、亜熱帯太平洋遠洋⁵⁴)で取得されたデータと、サブテーマ1で取得した釧路沖と久米島沖のデータである。実測値は海域や取得時期により最大3オーダー程度異なっている。モデル推定値と実測値の相違は、北西大西洋遠洋と釧路以外は、おおよそ1オーダー以内となった。POMへの生物移行モデルへの入力データは[Chl]と[DOC]である。この内、[DOC]の推定には不確実性が大きい。モデル推定値と実測値の相違は、一部[DOC]の推定誤差によるものと考えられる。[DOC]推定の高精度化についての検討が別途必要である。



図(3)-7 MMHgの植物プランクトンへのBCFのモデル推定値と実測値の比較

図(3)-8は海洋表層におけるMMHgの植物プランクトンへのBCFのモデル推定結果である。本課題で導入したPOMへの生物移行モデルより推定された結果(図(3)-8a)は前課題で用いた実験モデル(log10BCF = -9.12[Chl]+6.24、[Chl] < 0.2mg/m3; log10BCF = 4.42、[Chl] > 0.2 mg/m³)より推定された結果(図(3)-8b) と分布、平均値ともに異なっている。分布の相違は、中一高緯度海域で明らかである。全球平均値は、 本課題で導入した生物移行モデル(log10BCF = 5.65)の方が、前課題で用いた実験モデル(log10BCF = 4.90) より大きい。



図(3)-8 MMHgの植物プランクトンへのBCFのモデル推定結果(2010年の有光層平均値の年平均値) 本課題で導入した粒子状有機物への生物移行モデルより推定された結果(a)、前課題で用いた実験モデ ルより推定された結果(b)

(3) 海洋水銀濃度の検証

本課題で取りまとめた遠洋のモニタリングデータを用いて、モデル検証を実施した[図(3)-9]。海洋は 表層(0-70 m)、中層(70-1000 m)、深層(1000-5500 m)に分けて結果を整理した。大気下層のHg⁰ 濃度は海洋水銀濃度に比べるとはるかに均質であり、モデルと実測の相違はおおよそ0.5オーダー以内と なった。海洋Hg^T濃度は、モデル推定濃度と実測濃度のオーダーは近い結果となり、モデルと実測の相違 はおおよそ1オーダー以内であった。一方、深層では均質な濃度分布を再現できていない。これは、相関 図上で縦長のプロットとして表れている。MMHg濃度は、モデル推定濃度が実測濃度をやや過小評価し、 DMHg濃度は、MMHgと比べて、モデルと実測の相違が非常に大きい結果となった。

全般に、Hg^Tと比べて、MMHgとDMHgのモデル推定濃度には誤差が大きい。これは、メチル化、脱メ チル化の速度定数の設定、モデル化に課題があるためであると考えられる。4.(1)で述べた通り、海水中 の形態変化の速度定数に関する実測研究は不足している。今後、このモデル化を含めた検討が必要であ



図(3)-9 大気表層のHg⁰と、海洋表層(0-70m)、中層(70-1000m)、深層(1000-5500m)のHg^T、MMHg、 DMHgのモデル推定濃度と実測濃度の比較

5-1702

る。一方、海洋表層のHgT濃度については比較的良好な検証結果が得られ、長期シミュレーションにも 耐えうることが確認された。

(4) 海洋総水銀濃度の長期変化

本課題で導入したPOMへの生物移行モデルが海洋Hg^T濃度の推定結果に及ぼす影響を考察するために、 2種類の感度分析計算(SR1、SR2)を実施し、これらの結果と参照計算(REF)の結果を比較した。SR1では 死んだ植物プランクトンのMMHgのBCFの低下が考慮されない。つまり、死んだ植物プランクトンの MMHgのBCFを生きた植物プランクトンのMMHgのBCFと同一とした。SR2ではMMHgとHg^{II}のPOMへの 分配係数(K_D)に先行モデル研究で用いられている一定値(200000 L/kg wet)を設定した。図(3)-10はREF、 SR1、SR2より得られた、大気境界層(APBL)のHg⁰、海洋表層、中層、深層のHg^Tの全球含有量である。全 球年間人為排出量も併せて示されている。排出量の変化に対して、APBLのHg⁰は即座に応答するが、海 洋のHg^Tは位相差を持って応答している。この位相差は、海洋表層一中層ではおおよそ5-10年程度であ り、深層ではさらに長い。SR1、SR2では、REFと比較して、APBLのHg⁰と海洋のHg^Tの含有量が少なく なっている。これは、SR1、SR2におけるK_Dが大き過ぎて、生物ポンプに伴う深層輸送量が過大に計算さ れ、環境中から水銀が枯渇するためである。K_Dは、予測される大気、海洋表層一中層の水銀濃度に感度 が大きい。本課題でPOMへの生物移行モデルを導入することにより、長期シミュレーションにおいても、 実測に近いHg^T濃度を推定することができるようになった。





年間全球排出量も併せて示されている。感度分析計算の定義は本文に記されている

(5) 海洋総水銀の発生源寄与率

水銀条約の有効性評価に向けた予備的な検討として、長期シミュレーションに基づき、現在(2010年) の海洋表層Hg^Tの発生源寄与率を推定した[図(3)-11]。海洋混合層の海域平均Hg^T濃度は北西部太平洋が 最も高く(15.7 pg Hg/m²)、次いで北東部太平洋(9.1 pg Hg/m²)が高い。人為排出量(2010年)は東 アジアからの排出量が最も多く、これは全球排出量の32%、過去主要な排出源であったヨーロッパー北ア メリカ[図(3)-5a]からの排出量の2.6倍である。一方、全海域でヨーロッパー北アメリカからの寄与(31-49%)は東アジアからの寄与(12-29%)よりも大きくなっている。これは、現在の混合層内の総水銀の相当 量は過去排出されたものが起源になっていることを意味している。東アジアからの寄与が大きい海域は、 北極海(29%)と、偏西風の風下となる北西部太平洋(26%)と北東部太平洋(23%)である。大気中の主 要な水銀形態である元素水銀の大気中での滞留時間は0.5-1年程度である。これは半球内で均質に拡散 するのに十分な時間スケールである。このため、半球内では遠隔地の排出源からの寄与も大きくなる。 一方、大気大循環の構造上、半球内で輸送に比べて半球間での輸送は制限される。このため、南半球の 海域では、東アジアからの寄与はと北半球の海域に比べて小さくなり、逆に南アメリカ、アフリカ、オ セアニアからの寄与が全般に大きくなっている。水銀条約の発効に伴う排出量の削減により、水産物中 の水銀濃度がどの程度減少するのかを予測するためには、排出インヴェントリの将来シナリオの作成と、 FATE-Hgを用いた将来予測が必要である。これらは今後の課題である。



図(3)-11 海洋表層総水銀の発生源寄与率の推定結果(2010年)

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

海水-POM間の分配係数は、予測される海洋表層-中層の総水銀濃度の予測結果に感度が大きい。本 課題で新たなPOMへの生物移行モデルを導入したことにより、百年スケールのシミュレーションにおい ても、実測に近い海洋総水銀濃度を予測することができるようになった。一方、メチル水銀濃度の予測 精度は総水銀濃度の予測精度に比べて悪く、これを改善するためには、海水中のメチル化、脱メチル化 の速度定数についての実測データの蓄積とモデル化に向けた検討が必要である。モデル改良に向けた今 後の実験的な検討課題を明確にした。

(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>

水銀条約の長期的な効果を定量評価するためには、排出インヴェントリの将来シナリオの作成と、全 球モデルを用いた将来予測が不可欠である。FATE-Hgは、条約の有効性評価のエンドポイントの一つで ある水産物中のメチル水銀濃度まで予測できる。形態別水銀濃度の予測精度には課題があるが、引き続

⁽⁾はソース地域からの年間の人為排出量(Mg)、[]はレセプター海域混合層内の総水銀(全形態)含有量 (Mg)を表している。

き改定を進めることにより、環境政策に貢献できるツールになると考える。

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)

- 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」
- T. Kawai, T. Sakurai, N. Suzuki: 13th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP2017), Providence, USA, 2017.

"Assessing mercury biogeochemical cycles in the global ocean using a 3D dynamic multimedia model"

- T. Kawai, T. Sakurai, N. Suzuki: SETAC North America 38th Annual Meeting, Minneapolis, USA, 2017.
 "Mercury sources and budgets in the upper ocean: Results from the global multimedia model FATE-Hg"
- 4) 河合徹、櫻井健郎、鈴木規之:平成29年度メチル水銀研究ミーティング(2017)
 「全球モデルを用いた水産物中メチル水銀の起源推定に関する研究」
- 5) T. Kawai: Joint Symposium between Korea and Japan on Mercury Movement in Northeast Asian Countries, Tsukuba, Japan, 2018.

"Global-scale modeling on mercury biogeochemical cycles in the ocean"

T. Kawai: International Workshop on Mercury Science and Minamata Convention, Tsukuba, Japan, 2019.
 "Global-scale modeling on mercury biogeochemical cycles in the ocean"

(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) 国立環境研究所夏の大公開(2018年7月21日、観客数5,320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)」を実施

(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

- A. Sharif, M. Monperrus, E. Tessier, S. Bouchet, H. Pinaly, P. Rodriguez-Gonzalez, P. Maron, D. Amouroux, Fate of mercury species in the coastal plume of the Adour River estuary (Bay of Biscay, SW France), Sci. Tot. Environ., 2014, 496, 701-713.
- F. J. Black, C. H. Conaway, A. R. Flegal, Stability of Dimethyl Mercury in Seawater and Its Conversion to Monomethyl Mercury, Environ. Sci. Technol., 2009, 43(11), 4056–4062.
- 3) A. Sandu and R. Sander, Technical note: Simulating chemical systems in Fortran90 and Matlab with the Kinetic PreProcessor KPP-2.1, Atmos. Chem. Phys., 2006, 6, 187-195.
- 4) R. P. Mason, K. R. Rolfhus, W. F. Fitzgerald, Methylated and Elemental Mercury Cycling in Surface and Deep Ocean Waters of the North Atlantic, Water, Air, Soil pollut., 1995, 80(1), 665-677.
- 5) R. P. Mason, K. A. Sullivan, The distribution and speciation of mercury in the South and equatorial Atlantic, Deep-Sea Res. II, 1999, 46, 937-356.
- 6) L. Whalin, E.H. Kim, R. Mason, Factors influencing the oxidation, reduction, methylation and demethylation of mercury species in coastal waters, Mar. Chem., 2007, 107, 278-294.
- M. Monperrus, E. Tessier, D. Amouroux, A. Leynaert, P. Huonnic, O.F.X. Donard, Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface water of the Mediterranean Sea, Mar. Chem., 2007, 107, 49-63.
- I. Lehnherr, V. L. St. Louis, H. Hintelmann and J. L. Kirk, Methylation of inorganic mercury in polar marine waters, Nat. Geosci., 2011, 4, 298–302.
- 9) F. J. Black, B. A. Poulin, A. R. Flegal, Facotrs controlling the abiotic photo-degradation of monomethylmercury in surface waters, Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 84, 492-507.
- A. T. Schartup, P. H. Balcom, A. L. Soerensen, K. J. Gosnell, R. S. D. Calder, R. P. Mason, E. M. Sunderland, Freshwater discharges drive high levels of methylmercury in Arctic marine biota, PNAS, 2015, 22, 11789-11794.
- 11) S. van der Velden, J. B. Dempson, M. S. Evans, D. C. Muir and M. Power, Basal mercury concentrations and biomagnification rates in freshwater and marine food webs: Effects on Arctic charr (Salvelinus alpinus) from eastern Canada, Sci. Total Environ., 2013, 444, 531-542.
- 12) X. Irigoien, J. Huisman and R. P. Harris, Global biodiversity patterns of marine phytoplankton and zooplankton, Nature, 2004, 429, 863-867.
- A. T. Schartup, A. Qureshi, C. Dassuncao, C. P. Thackray, G. Harding, E. M. Sunderland, A Model for Methylmercury Uptake and Trophic Transfer by Marine Plankton, Environ. Sci. Technol., 2018, 52(2), 654– 662.
- 14) S. Agustí and M. C. Sánchez, Cell viability in natural phytoplankton communities quantified by a membrane permeability probe, Limnol. Oceanogr., 2002, 47(3), 818–828.
- 15) P. Alonso-Laita and S. Agustí, Contrasting patterns of phytoplankton viability in the subtropical NE Atlantic Ocean, Aquat. Microb. Ecol., 2006, 43, 67–78.
- 16) M. Hayakawa, K. Suzuki, H. Saito, K. Takahashi, S. Ito, Differences in cell viabilities of phytoplankton between spring and late summer in the northwest Pacific Ocean, J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 2008, 360, 63–70.
- A. L. Soerensen, E. M. Sunderland, C. D. Holmes, D. J. Jacob, R. M. Yantosca, H. Skov, J. H. Christensen, S. A. Strode and R. P. Mason, An Improved Global Model for Air-Sea Exchange of Mercury: High Concentrations over the North Atlantic, Environ. Sci. Technol., 2010, 44(22), 8574-8580.
- Lønborg C, Álvarez–Salgado XA, Letscher RT and Hansell DA (2018) Large Stimulation of Recalcitrant Dissolved Organic Carbon Degradation by Increasing Ocean Temperatures. Front. Mar. Sci. 4:436. doi: 10.3389/fmars.2017.00436
- 19) C. R. Hammerschmidt, M. B. Finiguerra, R. L. Weller, W. F. Fitzgerald, Methylmercury accumulation in plankton on the continental margin of the northwest Atlantic Ocean, Environ. Sci. Technol., 2013, 47(8),

3671-3677.

- 20) K. J. Gosnell and R. P. Mason, Mercury and methylmercury incidence and bioaccumulation in plankton from the central Pacific Ocean, Mar. Chem., 2015, 177(5), 772-780.
- 21) D. Stramski, R. A. Reynolds, M. Babin, S. Kaczmarek, M. R. Lewis, R. Röttgers, A. Sciandra, M. Stramska, M. S. Twardowski, B. A. Franz, M. Claustre, Relationships between the surface concentration of particulate organic carbon and optical properties in the eastern South Pacific and eastern Atlantic Oceans, Biogeosciences, 2008, 5, 171-201.
- 22) A. Morel, J. F. Berthon, Surface pigment, algal biomass profiles, and potential production of the euphotic layer: Relationships reinvestigated in view of remote-sensing applications, Limnol. Oceanogr., 1989, 34(8), 1545-1562.
- 23) T. Westberry, M. J. Behrenfeld, D. A. Siegel, E. Boss, Carbon-based primary productivity modeling with vertically resolved photoacclimation, Global Biogeochem. Cycles, 2008, 22, GB2024.
- 24) J. P. Dunne, R. A. Armstrong, A. Gnanadesikan, J. L. Sarmiento, Empirical and mechanistic models for the particle export ratio, Global Biogeochem. Cycles, 2005, 19, GB4024.
- 25) M. Lutz, R. Dunbar, K. Caldeira, Regional variability in the vertical flux of particulate organic carbon in the ocean interior, Global Biogeochem. Cycles, 2002, 16(3), 1037.
- 26) Y. Zhang, L. Jaeglé and L. Thompson, Natural biogeochemical cycle of mercury in a global threedimensional ocean tracer model, Global Biogeochem. Cycles, 2014, 28, 553-570.
- 27) Graph Digitizing System, https://www.jcprg.org/gsys/, (accessed March, 2019)
- 28) X. Fu, X. Feng, G. Zhang, W. Xu, X. Li, H. Yao, P. Liang, J. Li, J. Sommar, R. Yin, N. Liu, 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., 2010, 115, D06303.
- 29) K. Gårdfeldt, J. Sommar, R. Ferrara, C. Ceccarini, E. Lanzillotta, J. Munthe, I. Wängberg, O. Lindqvist, N. Pirrone, F. Sprovieri, E. Pesenti, D. Strömberg, Evasion of mercury from coastal and open waters of the Atlantic Ocean and Mediterranean Sea, Atmos. Environ., 2003, 37 (Supplement 1), S73–S84.
- J. Kuss and B. Schneider, Variability of the Gaseous Elemental Mercury Sea-Air Flux of the Baltic Sea, Environ. Sci. Technol., 2007, 41, 8018–8023.
- 31) J. Kuss, C. Zülicke, C. Pohl, B. Schneider, 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. Cycles, 2011, 25, GB3021.
- 32) A. L. Soerensen, R. P. Mason, P. H. Balcom, E. M. Sunderland, Drivers of Surface Ocean Mercury Concentrations and Air–Sea Exchange in the West Atlantic Ocean, Environ. Sci. Technol., 2013, 47, 7757–7765.
- 33) A. L. Soerensen, R. P. Mason, P. H. Balcom, D. J. Jacob, Y. Zhang, J. Kuss, E. M. Sunderland, Elemental Mercury Concentrations and Fluxes in the Tropical Atmosphere and Ocean, Environ. Sci. Technol., 2014, 48, 11312–11319.
- 34) GEOTRACES, http://www.geotraces.org/, (accessed March, 2019)
- 35) K. Semeniuk and A. Dastoor, Development of a global ocean mercury model with a methylation cycle: Outstanding issues, Global Biogeochem. Cycles, 2017, 31, 400-433.
- 36) D. Cossa, L.-E. Heimbürger, D. Lannuzel, S. R. Rintoul, E. C.V. Butler, A. R. Bowie, B. Averty, R. J. Watson, T. Remenyi, Mercury in the Southern Ocean, Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75, 4037-4052.
- 37) F. J. G. Laurier, R. P. Mason, G. A. Gill, L. Whalin, Mercury distributions in the North Pacific Ocean: 20 years of observations, Mar. Chem., 2004, 90, 3–19.
- 38) G. A. Gill and W. F. Fitzgerald, Vertical mercury distributions in the oceans, Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52, 1719-1728.

- 39) R. P. Mason, N. M. Lawson, G. R. Sheu, 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., 2001, 48, 2829–2853.
- 40) R. P. Mason, K. R. Rolfhus, W. F. Fitzgerald, Mercury in the North Atlantic, Mar. Chem., 1998, 61, 37–53.
- 41) K. M. Munson, C. H. Lamborg, G. J. Swarr, M. A. Saito, Mercury species concentrations and fluxes in the Central Tropical Pacific Ocean, Global Biogeochem. Cycles, 2015, 29, 656-676.
- 42) E. M. Sunderland, D. P. Krabbenhoft, J. W. Moreau, S. A. Strode, W. M. Landing, Mercury sources, distribution, and bioavailability in the North Pacific Ocean: Insights from data and models, Global Biogeochem. Cycles, 2009, 23, GB2010.
- 43) D. Cossa, J. M. Martin, K. Takayanagi, J. Sanjuan, The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean, Deep-Sea Res. Pt. II, 1997, 44(3–4), 721–740.
- 44) M. Horvat, J. Kotnik, M. Logar, V. Fajon, T. Zvonaric, N. Pirrone, Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea, Atmos. Environ., 2003, 37(S1), S93–S108.
- 45) J. Kotnik, M. Horvat, E. Tessier, N. Ogrinc, M. Monperrus, D. Amouroux, V. Fajon, D. Gibičar, S. Žižek, F. Sprovieri, N. Pirrone, Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean Sea, Mar. Chem., 2007, 107, 13–30.
- 46) C. H. Lamborg, O. Yigiterhan, W. F. Fitzgerald, P. H. Balcom, C. R. Hammerschmidt, J. Murray, Vertical distribution of mercury species at two sites in the Western Black Sea, Mar. Chem., 2008, 111, 77–89.
- 47) R. P. Mason and K. A. Sullivan, The distribution and speciation of mercury in the South and equatorial Atlantic, Deep-Sea Res. II, 1999, 46, 937-356.
- 48) K. L. Bowman, C. R.Hammerschmidt, C. H. Lamborg, G. Swarr, Mercury in the North Atlantic Ocean:The U.S. GEOTRACES zonal and meridional sections, Deep-Sea Res. II, 2015, 116, 251-261.
- 49) M. E. Andersson, K. Gårdfeldt, I. Wängberg, F. Sprovieri, N. Pirrone, O. Lindqvist, Seasonal and daily variation of mercury evasion at coastal and off shore sites from the Mediterranean Sea, Mar. Chem., 2007, 104, 214–226.
- R. Ferrara, C. Ceccarini, E. Lanzillotta, K. Gardfeldt, J. Sommar, M. Horvat, M. Logar, V. Fajon, J. Kotnik, Profiles of dissolved gaseous mercury concentration in Mediterranean Sea water, Atmos. Environ., 2003, 37(S1), S82-S92.
- 51) J. P. Kim and W. F. Fitzgerald, Sea-Air Partitioning of Mercury in the Equatorial Pacific Ocean, Science, 1986, 231, 1131-1133.
- 52) R. P. Mason and W. R. Fitzgerald, The distribution and cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean, Deep Sea Res., Part I, 1993, 40, 1897–1924.
- 53) K. L. Bowman, C. R. Hammerschmidt, C. H. Lamborg, G. J. Swarr, A. M. Agather, Distribution of mercury species across a zonal section of the eastern tropical South Pacific Ocean (U.S. GEOTRACES GP16), Mar. Chem., 2016, 186, 156-166.
- 54) C. R. Hammerschmidt and K. L. Bowman, Vertical methylmercury distribution in the subtropical North Pacific Ocean, Mar. Chem., 2012, 132-133, 77-82.
- 55) Y. Zhang, L. Jaeglé and L. Thompson, Natural biogeochemical cycle of mercury in a global threedimensional ocean tracer model, Global Biogeochem. Cycles, 2014, 28, 553-570.
- 56) D. G. Streets, H. M. Horowitz, D. J. Jacob, Z. Lu, L. Levin, A. F. H. ter Schure and E. M. Sunderland, Total Mercury Released to the Environment by Human Activities, Environ. Sci. Technol., 2017, 51, 5969–5977.
- 57) AMAP/UNEP, Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013, Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 2013.
- G. T. Mason and R. E. Arndt, Mineral Resources Data System (MRDS), USGS Numbered Series, Data Series 20, 1996.
- 59) National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Global Volcano Location Database,

https://www.ngdc.noaa.gov/metaview/page?xml=NOAA/NESDIS/NGDC/MGG/Hazards/iso/xml/G02135.x ml&view=getDataView&header=none, (accessed October, 2017)

- 60) European Centre for Medium-Range Weather Forecasting (ECMWF) Public Datasets, http://apps.ecmwf.int/datasets/, (accessed October, 2017)
- 61) S. Zhang, M. J. Harrison, A. Rosati and A. Wittenberg, System design and evaluation of coupled ensemble data assimilation for global oceanic climate studies, Mon. Weather Rev., 2007, 135(10), 3541-3564.
- 62) National Aeronautics and Space Administration (NASA) Goddard Space Flight Center, Ocean Ecology Laboratory, Ocean Biology Processing Group: Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor (SeaWiFS) and Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) Ocean Color Data, https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/, (accessed October, 2017)
- 63) A. M. Fiore, F. J. Dentener, O. Wild, C. Cuvelier, M. G. Schultz, P. Hess, C. Textor, M. Schulz, R. M. Doherty, L. W. Horowitz, I. A. MacKenzie, M. G. Sanderson, D. T. Shindell, D. S. Stevenson, S. Szopa, R. Van Dingenen, G. Zeng, C. Atherton, D. Bergmann, I. Bey, G. Carmichael, W. J. Collins, B. N. Duncan, G. Faluvegi, G. Folberth, M. Gauss, S. Gong, D. Hauglustaine, T. Holloway, I. S. A. Isaksen, D. J. Jacob, J. E. Jonson, J. W. Kaminski, T. J. Keating, A. Lupu, E. Marmer, V. Montanaro, R. J. Park, G. Pitari, K. J. Pringle, J. A. Pyle, S. Schroeder, M. G. Vivanco, P. Wind, G. Wojcik, S. Wu and A. Zuber, Multimodel estimates of intercontinental source receptor relationships for ozone pollution, J. Geophys. Res., 2009, 114(D4), D04301.
- 64) A. L. Soerensen, D. J. Jacob, A. T. Schartup, J. A. Fisher, I. Lehnherr, V. L. St. Louis, L.-E. Heimbürger, J. E. Sonke, D. P. Krabbenhoft, E. M. Sunderland, A mass budget for mercury and methylmercury in the Arctic Ocean, Global Biogeochem. Cycles, 2016, 30, doi:10.1002/2015GB005280.

III. 英文Abstract

Understanding and modeling on methylation and bioaccumulation of mercury in marine ecosystems

Principal Investigator: Kohji MARUMOTO Institution: National Institute for Minamata Disease (NIMD) 4058-18 Hama, Minamata-City, Kumamoto 867-0008, JAPAN Tel: +81-966-63-7822 / Fax: +81-966-63-3111 E-mail: marumoto@nimd.go.jp Cooperated by: National Institute for Environmental Studies (NIES)

[Abstract]

Key Words: Methyl mercury, Ocean, Speciation, Bioaccumulation, Hg isotope ratios, multimedia modeling

The aim of this research project was to study mercury methylation and uptake and bioaccumulation of methyl mercury (MeHg) in marine ecosystems. We conducted field surveys in the subarctic region of the North Pacific Ocean and in the regions of the Kuroshio Current and the Oyashio Current. We also performed incubation experiments to assess MeHg production via abiotic and biotic processes and its uptake by phytoplankton. Additionally, by using a new technology for measuring Hg isotope ratios, we investigated the origin and distribution of MeHg in marine organisms. Based on the data obtained, we also accurately modifed the finely-advanced-transboundary-environmental-model for mercury, FATE-Hg, which comprehensively considers the mercury processes in the atmosphere–ocean–sediment and biosphere.

The MeHg concentrations were higher in the North Pacific Intermediate Water, which circulates throughout the North Pacific Ocean and in which di-methyl mercury (DMHg) and elemental Hg could be the dominant species. In the regions of the Kuroshio Current, MeHg concentrations were higher in the mesopelagic zones along with *hgcA*, a key gene for mercury methylators, indicating that MeHg could be produced through biotic processes in this sea area. Our incubation experiments revealed that the uptake of MeHg by phytoplankton varied between living and dead diatom cells. This new information is important when considering the MeHg transport from seawater to phytoplankton.

Natural Hg isotope compositions in the gills and muscles of predatory fish, Hg bioaccumulation factors in their trophic interaction, and relationships between environmental parameters and zooplankton were determined, and we found that they had the same Hg source in their different organs. Additionally, the determined Hg-species concentrations in zooplankton revealed a decreasing trend in the proportion of their MeHg for their total Hg with increasing the seawater chlorophyll concentrations. These findings are useful to evaluate the impacts of anthropogenic Hg on the future biosphere.

We improved FATE-Hg by implementing a new model for predicting the partitioning

coefficient between seawater Hg and marine particle organic matter. We performed centurial (1850-2010) simulation and evaluated modeled concentrations by using compiled monitoring data from recent cruises and the literature. The validation results showed that we are able to simulate the dissolved total mercury concentrations in the surface ocean (0-70 m) with model data differences at a maximum of one order of magnitude. However, poor results were obtained for methylated mercury concentrations because factors related to the rate constant of MeHg production still remain unknown.