

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

SII-6-3 全球モデルを利用した水銀の生物蓄積及び
生物曝露評価手法に関する研究
(JPMEERF20S20630)

令和2年度～令和4年度

英文課題名

Investigation of mercury bioaccumulation in marine biota using a global model

〈研究代表機関〉

国立研究開発法人国立環境研究所

〈研究分担機関〉

環境省国立水俣病総合研究センター

令和5年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	15
II-1 水銀のメチル化速度定数を付加した全球モデルの高度化と中長期予測 （国立研究開発法人国立環境研究所）	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II-2 海洋環境での形態別水銀の分布と分配に関する研究 （環境省国立水俣病総合研究センター）	29
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	50
IV. 英文Abstract	53

I. 成果の概要

課題名 SII-6-3 全球モデルを利用した水銀の生物蓄積及び生物曝露評価手法に関する研究
 課題代表者名 武内 章記 (国立研究開発法人国立環境研究所環境リスク・研究領域
 リスク管理戦略研究室主任研究員)

研究実施期間 令和2年度～令和4年度

研究経費

94,608千円(合計額)

(各年度の内訳：令和2年度：31,537千円、令和3年度：31,534千円、令和4年度：31,537千円)

研究体制

(1) 水銀のメチル化速度定数を付加した全球モデルの高度化と中長期予測

(国立研究開発法人国立環境研究所)

(2) 海洋環境での形態別水銀の分布と分配に関する研究(環境省国立水俣病総合研究センター)

研究協力機関

研究協力機関はない。

本研究のキーワード 水銀に関する水俣条約、環境動態解析、モデリング、将来予測、海水中形態別水銀、プランクトン、大気-海洋間、反応速度、分配係数

1. はじめに(研究背景等)

水銀は地球環境汚染物質としてその対策と研究が進められている。2017年に発効された「水銀に関する水俣条約」は、ライフサイクル全体で使用されている水銀量を削減し、ヒトや野生生物の健康と環境を守ることを目的とした国際条約である。水俣条約には、条約の有効性評価を2023年以降に定期的実施する必要があることが明記されており、2022年3月に開催された第4回締約国会議(COP)において、条約の有効性評価のための環境モニタリングは、大気中水銀濃度、生物、主に魚類、鳥類、そして哺乳類中の水銀濃度、そしてヒト中水銀濃度を監視していくことが提案され、2023年には、こうした媒体中の水銀濃度のグローバルデータの収集や管理方法について議論が進められており、最初の条約の有効性評価に向けて取り組みが進められている。

今後の条約の有効性評価を進めていく上で重要になるのが、条約に基づく水銀対策の評価である。人為的に排出される水銀は、陸域よりも海洋環境への影響が大きいと考えられていることから、様々な脱水銀社会形成にむけた取組が、どの程度、大気と海洋環境の水銀濃度と海洋生物のメチル水銀濃度に影響を与えるかを予測できるモデルは、有効性評価のツールの1つとして期待されている。こうした期待に応えるように、複数の全球規模の水銀の多媒体モデルの開発が進められているが、いずれも不確実性が高く、海水-生物間のメチル水銀濃度の分布や全球含有量の現状を再現できておらず、検証用の観測データの蓄積、全球モデルの精緻化のための実験的なデータの蓄積、そして変動因子の特定が求められている。また、水銀は炭素や窒素と同様に地球環境を循環している元素の一つであり、その挙動や動態は気候変動や富栄養化などの地球環境変動の影響を受けているが、こうした影響に関するモデルの入力データも不足している。これらのことから、環境中水銀の実態把握と動態に関するデータを蓄積し、条約の有効性評価に資するための将来予測が可能なモデルを構築して、精緻化を図る必要がある。

2. 研究開発目的

本研究は、水俣条約の有効性評価に資する生物蓄積及び生物曝露評価手法を提示することを目的に、海洋環境中のメチル水銀濃度分布と全球含有量の予測が可能なモデルの開発と、それに必要な検証用データの蓄積、そしてメチル水銀動態に関するパラメーターを実験的に明らかにすると同時に、知見の集約を図った。こうした目的を達成するために、サブテーマ1では、開発を進めてきた化学形態別水銀全球モデルの精緻化のために、メチル水銀の形態変化速度に関する実験的研究と情報整理を実施し、日本近海の水産物中メチル水銀濃度に関する情報整理を行う。また、将来の環境中の形態別水銀濃度予測のために、将来の気候や海流データ等のモデル入力データの整理を行い、モデルの推定値の誤差が実測値と比較して10倍未満を目標に開発を行う。サブテーマ2では、地球規模で俯瞰してデータが不足している北太平洋西部海域における海水中のpmolレベルの化学形態別水銀濃度分布を把握するために約300のサンプルの分析を行い、モデル推定値と比較を行い、全球モデルの精緻化に貢献する。また将来の水産物中メチル水銀濃度予測と関連して、海水—生物間のメチル水銀の分配に関する知見を得るために、北太平洋西部海域での実態把握と3種類の植物プランクトンを用いたメチル水銀の取込み実験を行う。

これらに加えて、本研究は、戦略的研究課題SII-6の「水俣条約の有効性評価に資するグローバル水銀挙動のモデル化及び介入シナリオ策定」のテーマ3に位置づけられおり、テーマ2で構築される人為的活動下でのグローバル・シナリオモデルと介入シナリオの結果を活用し、複数のシナリオ下での将来の環境中と水産物中の水銀濃度を予測し、脱水銀社会形成にむけた取組による評価を行うのと同時に、テーマ1へ、ヒトへのメチル水銀曝露量とその推移予測のための将来の水産物中メチル水銀濃度予測に関するデータを提供することを目的とした（図0-1）。

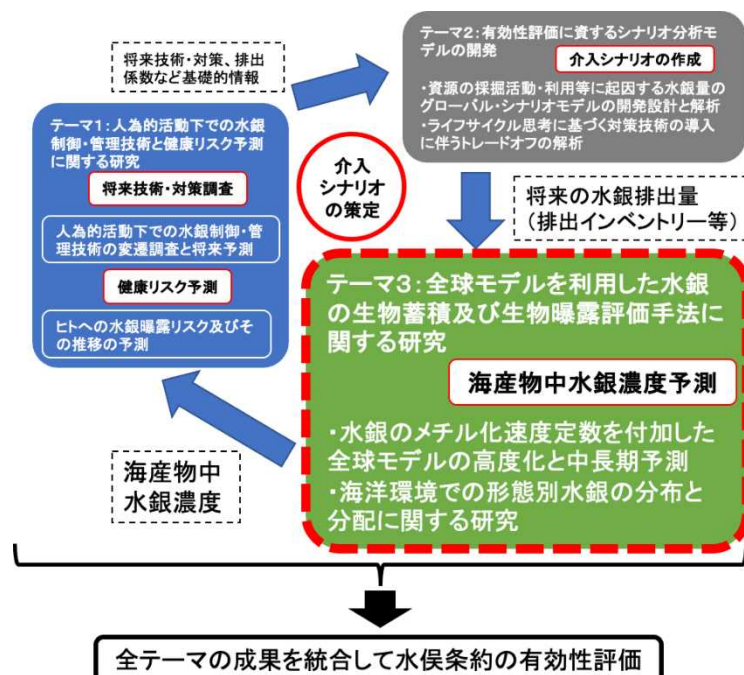


図0-1 戦略的研究課題SII-6でのテーマ3の位置付け

3. 研究目標

<p>全体目標</p>	<p>戦略的研究開発課題SII-6の研究テーマ1とテーマ2と連携し、将来の複数の水銀排出シナリオから、海洋環境中におけるメチル水銀濃度分布と全球含有量、そして将来の水産物中のメチル水銀濃度を予測し、地球規模の水銀汚染問題解決のために発効された水俣条約の有効性評価に資する生物蓄積及び生物曝露評価手法を提示する。</p>
-------------	---

サブテーマ1	水銀のメチル化速度定数を付加した全球モデルの高度化と中長期予測
実施機関	国立研究開発法人国立環境研究所
目標	研究全体を総括し、水銀の安定同位体を用いて実験的に西部北太平洋海域における約50海水サンプル中のメチル化速度定数の実測を図ると同時に、化学形態別水銀全球モデルの誤差を10倍未満になるように高度化・精緻化させる。そして複数シナリオから推計された水銀排出量を用いて、2050年までの栄養段階毎の海産物中メチル水銀濃度を推定し、ヒトへのメチル水銀曝露量とその推移予測に資するデータを提供する。

サブテーマ2	海洋環境での形態別水銀の分布と分配に関する研究
実施機関	国立水俣病総合研究センター
目標	地球規模で俯瞰してデータが不足している西部北太平洋海域における海水中のpmolレベルの化学形態別水銀濃度分布を把握するため約300サンプルの分析、そして、その分布を決定している環境因子の検討を行うのと同時に、150サンプル程度の海水中の溶存成分及び懸濁態成分のメチル水銀分配係数を明らかにして、化学形態別水銀全球モデルの精緻化に貢献する。さらに、実験的に3種類の優占植物プランクトンによる水銀の取込速度と機構に関して知見を取得し、サブテーマ1に海産物中メチル水銀濃度の将来予測に必要な情報を提供する。

4. 研究開発内容

将来の大気と海水中の水銀濃度と、生物に蓄積するメチル水銀濃度を予測するために、観測的、実験的、そしてモデル研究を実施した。観測的な研究では、人為的に排出される水銀量が比較的大きいとされているアジアの風下に位置していながら、地球規模で俯瞰してデータが不足している北太平洋西部海域を調査対象域と設定し（図0-2）、海水中の形態別水銀濃度分布とプランクトン中のメチル水銀濃度分布を明らかにした（サブテーマ2）。プランクトン中のメチル水銀濃度分布については、北海道東部の釧路沖親潮海域でも調査を実施した。海水中の形態別水銀濃度の分布を明らかにするために、3回の海洋調査に参加して、クリーン採水技術を用いて採取された海水中の形態別水銀濃度を、作業環境や実験器具等からの汚染を可能な限り皆無にした微量元素分析手法で定量を行なった。定量対象とした水銀の化学形態は、ガス状の金属水銀とジメチル水銀、そして溶存態の無機水銀とモノメチル水銀とした。プランクトン中のメチル水銀濃度分布に関しては、海水中で生成されるモノメチル水銀の生物移行に関する知見を得ることを目的とし、異なる目合いのネットとフィルターを使用して、サイズ別の試料を採取した。プランクトン中のモノメチル水銀分析も、作業環境等からの汚染に細心の注意を払い、微量元素分析手法を用いて定量を行なった。なお、海水中のモノメチル水銀濃度とプランクトン中のモノメチル水銀濃度を比較することによって、実環境での分配係数の算出を図った。

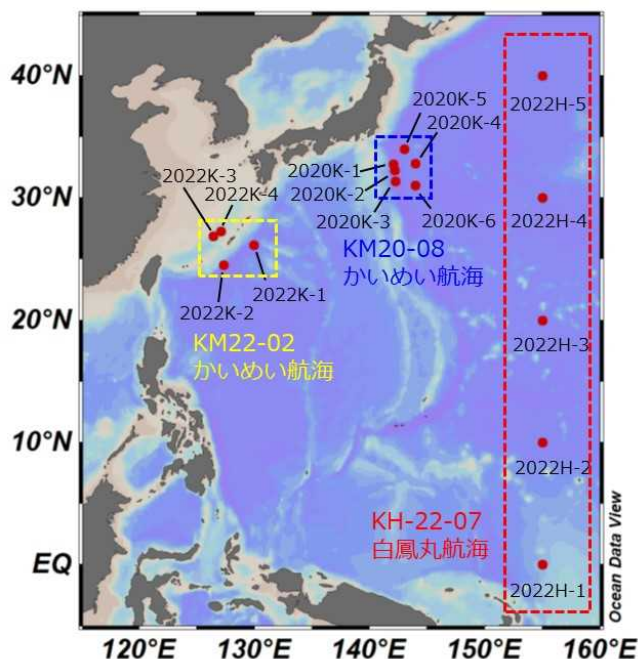


図0-2 海水中の形態別水銀濃度分布とプランクトン中のメチル水銀濃度分布の調査対象海域

実験的研究では、海水中のメチル水銀と個別のプランクトン間でのモノメチル水銀の分配に関する知見と、それへの気候変動の影響に関する知見を取得するために、3種類のプランクトン（珪藻、緑藻、クリプト藻）を用いて、モノメチル水銀の取込み量に関する温度依存性について実験を行なった（図0-3）（サブテーマ2）。また海水中に存在する形態別水銀量を予測するために必要な反応速度に関しては、採取した西部北太平洋海水に、洋上で質量数が199の水銀同位体で濃縮されたモノメチル水銀安定同位体トレーサー（ $MM^{199}HgCl$ ）と、質量数が201の水銀同位体で濃縮された無機水銀安定同位体トレーサー（ $^{201}HgCl$ ）を添加して、反応培養後に、それらの形態変化量を追跡する実験を行なった（図0-3）（サブテーマ1）。プランクトンによるモノメチル水銀の取込み量の分析は、異なる取込み時間経過後に、フィルターに各種プランクトンを回収し、作業環境や実験器具等からの汚染を可能な限り皆無にした微量元素分析手法で定量を行なった。海水中での水銀の化学形態変化量を追跡する実験では、反応培養後に洋上でガス状の水銀形態である金属状水銀とジメチル水銀を捕集管に回収し、溶存態の無機水銀とモノメチル水銀は硫酸で固定後に、陸上の実験室にて微量元素質量分析手法で各形態の生成量を計測した。



図0-3 プランクトンによるメチル水銀の取込み実験と形態変化量の追跡実験の概況

モデル研究では、新たに将来予測のための気候データや海流データ、生物データ、そして大気反応物質濃度データの整備を行い、大気-海洋における3次元物理輸送（移流拡散）、海洋におけるメチル水銀の生成を含む形態変化、沈着、拡散等による媒体間の輸送、海洋粒子状有機物（POM）への生物濃縮などを計算し、大気-海洋-底質における形態別の水銀濃度と媒体間の輸送量、POM中の2価水銀とモノメ

チル水銀濃度を計算した。将来の大気と海洋環境中の水銀濃度予測については、人為的に排出される水銀量を一定値にして、異なる4つの社会経済シナリオに基づく気候データや海流データを使用して、2100年まで予測した。将来の異なる水銀排出シナリオによる大気と海洋環境中の水銀濃度予測については、ssp246の社会経済シナリオを用いてシミュレーションを実施した。得られた複数のシナリオ下での将来の海洋環境中のモノメチル水銀濃度から、異なる栄養段階の海産物中のメチル水銀濃度を、栄養段階毎に魚中のメチル水銀濃度が上昇する食物網蓄積係数（TMF）を用いて予測し、脱水銀社会形成にむけた取組の効果を評価すると同時に、テーマ1へ、ヒトへのメチル水銀曝露量とその推移予測のための将来の海産物中メチル水銀濃度予測データを提供した。モデル推定値の検証は、サブテーマ2で得られた北太平洋西部海域の海水中の形態別水銀濃度結果と、2010年の全球海産物中メチル水銀濃度と比較をした。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

<観測的研究の成果の概要>

本研究開発を通じて、比較的人為的に排出される水銀量が多いと考えられている東アジア地域の風下に位置する北太平洋西部海域を調査対象域として、海水中に存在する主要な4つの水銀の化学形態を高感度に定量する分析技術を確立し、目標としていた300個以上のサンプルを分析して、海水中の化学形態別水銀濃度分布に関する知見を得た。例えば、図0-4で示した東経155度の海域で赤道から北緯40度までの海水中の形態別水銀濃度分布では、いずれの化学形態も表層ではその濃度は低く、概ね、水深が深い海水の方がそれらの濃度が高くなる傾向があった（図0-4）。

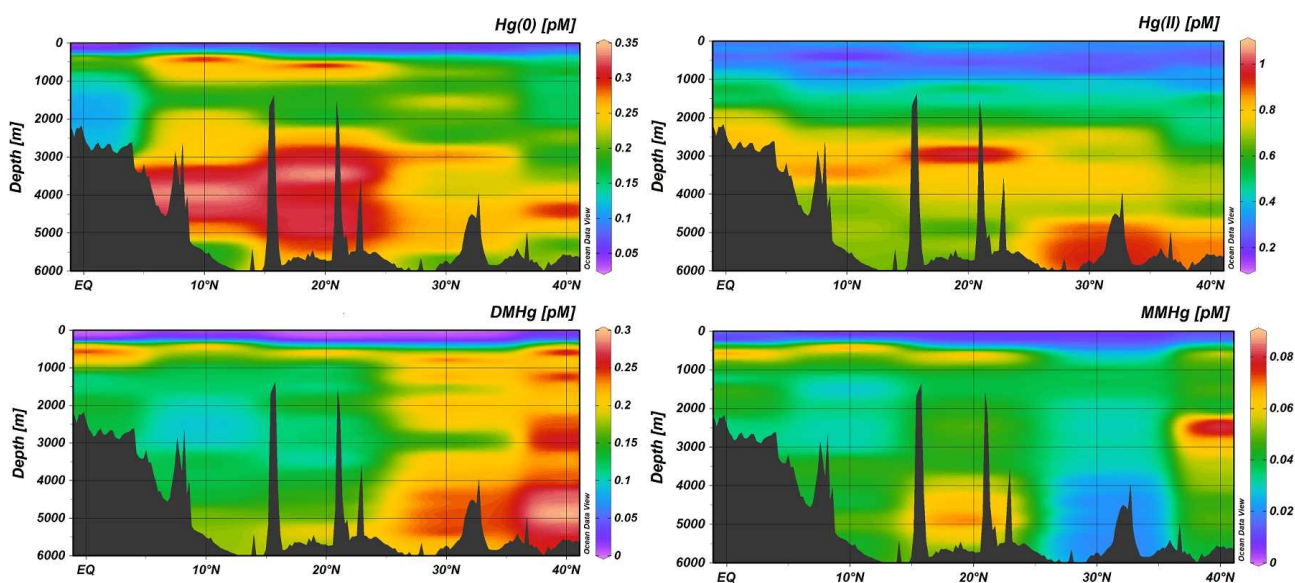


図0-4 東経155度の海域で赤道から北緯40度までのガス状の金属水銀（左上：Hg⁰）、溶存態無機水銀（右上：Hg(II)）、ガス状のジメチル水銀（左下：DMHg）、そして溶存態のモノメチル水銀（右下：MMHg）の鉛直分布

濃度範囲は、平均で約0.01 pMから0.76 pMの範囲であり、これまでに他の海域で調査されて報告されている水銀濃度と類似していた。本研究で調査した北太平洋西部海域の特徴としては、一番多く存在している水銀の形態は溶存態の無機水銀で、その次に多く存在しているのがガス状の金属水銀であった。一方、異なる形態のメチル水銀では、溶存態で生物に蓄積することが知られており、そして水俣病の原因物質であるモノメチル水銀よりも、海水中にはガス状のジメチル水銀の方が多く分布しているという知見を得た（表0-1）。

表0-1 北太平洋西部海域東経155度線における海水中形態別水銀の存在割合（平均値±標準偏差）

Site	Depth	N	%MMHg	%DMHg	%Hg(0)	%Hg(II)	%DMHg/MeHg
North Pacific 155°E line	Subsurface (10-100 m)	18	2.4 ± 1.8	1.9 ± 2.1	12.7 ± 3.0	83.1 ± 4.9	38.5 ± 29.3
	Upper Intermediate (100-1000 m)	36	5.1 ± 2.1	18.0 ± 11.2	25.2 ± 8.0	51.7 ± 18.2	69.5 ± 18.6
	Lower Intermediate (1000-3000 m)	25	4.2 ± 1.3	17.0 ± 6.4	19.9 ± 4.4	58.9 ± 8.0	79.1 ± 5.1
	Deep (Below 3000 m)	23	3.4 ± 1.3	15.7 ± 3.8	21.1 ± 4.5	59.8 ± 4.1	81.4 ± 7.9
All depths	102	4.0 ± 2.0	14.4 ± 9.6	20.8 ± 7.2	60.8 ± 16.0	69.1 ± 22.6	

また、本研究の調査対象海域は、人為由来水銀の汚染度が比較的高いと考えられている海域であることから、海水中の水銀濃度分布と非汚染海水の指標の相関関係について解析を行なった。一般的に、海水中水銀濃度と非汚染海水の指標となる再無機化リン酸濃度の直線関係からの乖離具合によって評価されるが、本研究で分析した海水には人為由来水銀による際立った汚染は検出されなかった（図0-5）。例えば、中深層上部海水は直線と重なるようにプロットされ、中深層下部海水も変動範囲内に直線が重なるようにプロットされた（図0-5）。一方、深層水は直線より少し離れた位置にプロットされていることから幾分汚染が進行していることが示唆された（図0-5）。一般的に深層水中の水銀の滞留時間は100年以上と推定されており、近年の人為由来水銀の影響ではないと考えられる。

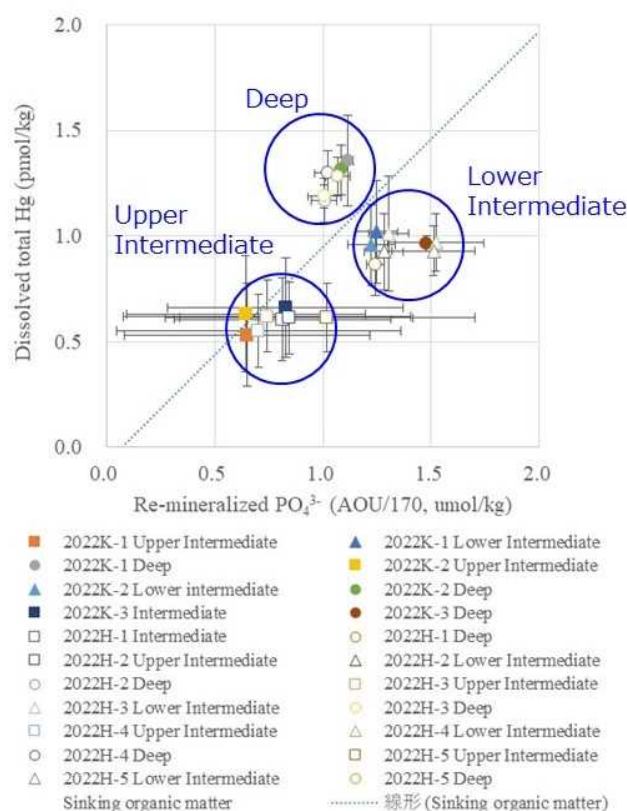


図0-5 再無機化リン酸を指標とした海水中T-Hgの人為的な汚染度の評価（本研究における調査海域）*
図中の直線は先行研究による評価軸

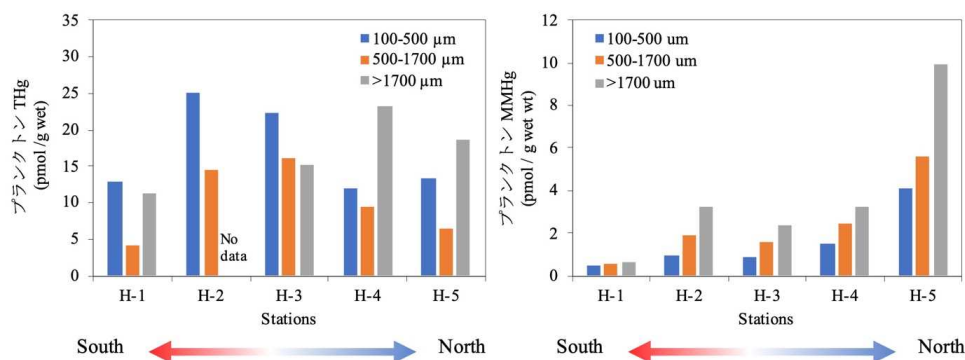


図0-6 北太平洋西部海域における東経155度線におけるプランクトン中総水銀濃度(左図)とメチル水銀濃度の緯度分布(右図)

本研究課題では、北太平洋西部海域の海水中の化学形態別水銀濃度分布に加えて、プランクトン中のメチル水銀濃度分布に関する知見も取得した。海水中のプランクトンは海洋生態系の食物網の底辺に位置しており、海洋環境における水銀循環においては、海水中で生成されたメチル水銀の生物移行の入り口と考えられている。そのために、プランクトンを摂食する小魚や頭足類、さらに上位の捕食生物がメチル水銀を蓄積する過程において、プランクトン中のメチル水銀濃度分布は生態系の汚染状況を把握する指標となる。本調査地域のプランクトンの分布は、サイズが大きくなるにつれてメチル水銀濃度の増加する知見が得られた(図0-6)。これはプランクトン群集に、サイズが小さい植物プランクトンと、サイズが大きい動物プランクトンとの間の食物連鎖でメチル水銀濃度が増加していることが考えられる。また地域分布については、より高緯度のプランクトンの方が、メチル水銀濃度が高いという知見を得た。これは海水中に存在しているメチル水銀濃度が、低緯度よりも高緯度の方が多いことと、高緯度に生息している植物プランクトンの方が、低緯度に生息している植物プランクトンよりもメチル水銀を蓄積していることを示唆しており、海洋表層の海水中のメチル水銀濃度分布と関係がある可能性がある(図0-4)。

北太平洋西部海域の海水とプランクトン中のメチル水銀濃度分布を明らかにしたことにより、目標としていた研究対象地域のメチル水銀の生物移行量のモデル推定値と実測値を比較するデータ蓄積ができた。海水とプランクトン中のメチル水銀濃度比は共存する2相間の分配を示唆しており、プランクトンの方がより多くメチル水銀を蓄積していることが確認できた。その分配係数は $\text{Log}_{10}4.5-5.9$ であり、プランクトン中メチル水銀濃度の方が、海水中メチル水銀濃度よりも約32,000倍から79万倍程度高くなることを意味しており、海水中に存在する極微量のメチル水銀の多くが生物に移行していることを示唆している。北大西洋と太平洋の赤道周辺で同様の海水とプランクトン間のメチル水銀の分配についての先行研究が報告されており、比較的近似値が報告されている。

表0-2 プランクトン中総水銀およびメチル水銀濃度の平均値、MMHg Log分配係数

海域	プランクトンサイズ	T-Hg (pmol/g wet wt)		MMHg (pmol/g wet wt)		MMHg Log 分配係数 (L/kg)
		Ave	SD	Ave	SD	
North Pacific Ocean	100-500 μm	17.15	6.03	1.57	1.45	4.5-5.5
	500-1700 μm	10.15	5.19	2.43	1.91	4.6-5.6
	>1700 μm	17.12	5.1	3.88	3.54	4.7-5.9

<実験的研究の成果の概要>

実験的研究では、目標としていた外洋海洋環境に生息する3種類のプランクトン(珪藻、緑藻、クリプト藻)へのメチル水銀の取込み量に関する室内実験で、種によって取込み量が異なるという知見を得たのと同時に、珪藻のように生息海水温の違いによってメチル水銀の取込み量が変化する種と、クリプト藻のように取込み量に海水温依存がない種が存在するという知見を得た(図0-7)。珪藻では、メチル水銀分配係数は海水温が2℃から5℃に上昇した場合1.1~1.7倍に、2℃から10℃に上昇した場合

1.6~2.1倍となったが、クリプト藻や緑藻では、水温変化に対するメチル水銀分配係数の変化は、珪藻に比べて小さいことが明らかとなった。これらの結果から、それぞれの藻類種の分布域を考慮すると、珪藻種が優占する高緯度域においては、海洋生態系内の水銀循環に対する気候変動の影響が大きくなるため、水俣条約の有効性評価を行う海域としては、中緯度~低緯度域が有効である可能性が示唆された。

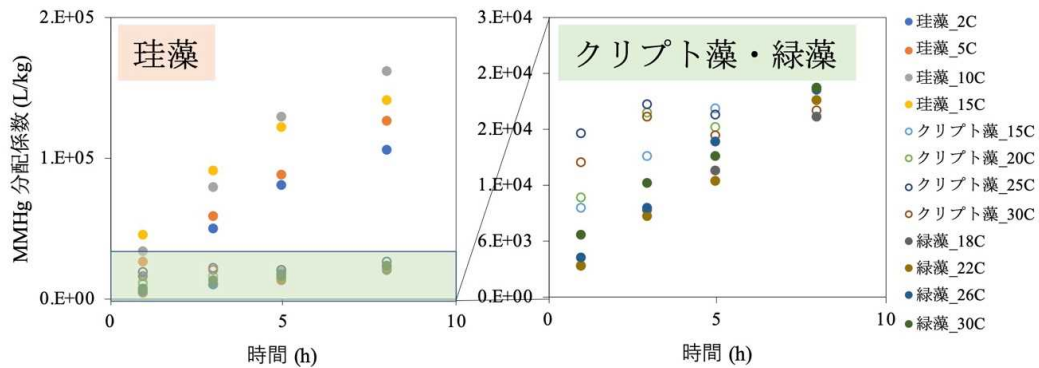


図0-7 異なる海水温でのMMHg分配係数の変化(培養開始8時間までのデータで比較)

プランクトンによるメチル水銀の取込み実験に加えて、海水中的の水銀の形態変化に関する反応培養実験では、目標としていた50以上の海水サンプルを用いて洋上実験を行い、北太平洋西部海域の溶存酸素濃度極小層でジメチル水銀の生成率が高いという知見を得たり、海水中で共存する粒子態の存在によって溶存態メチル水銀から金属水銀が生成される知見を得たり、溶存態の無機水銀から全層で光化学反応を伴わない金属水銀の生成される知見を得たりした(図0-8)。こうした実験的に明らかにした分配係数の温度依存性や、水銀の形態変化に関する割合は、今後のモデルの高度化および精緻化に活用することができる。

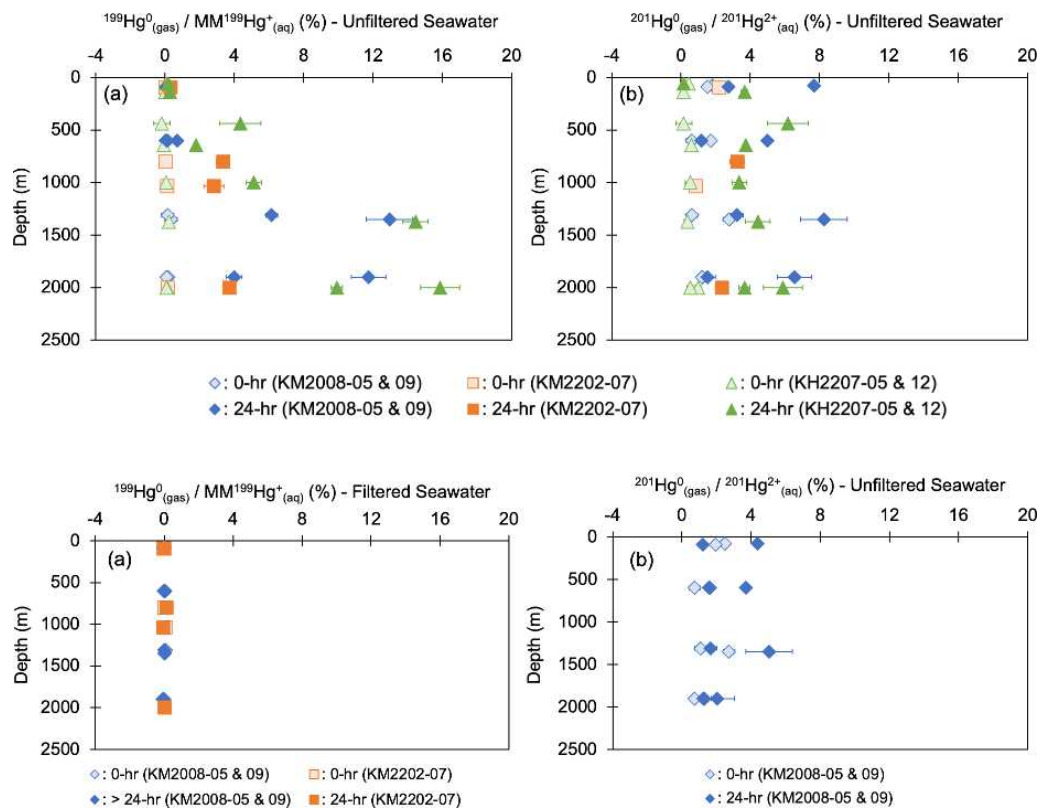


図0-8 研究対象海域で採取した未ろ過(上部)とろ過(下部)海水に水銀安定同位体トレーサー (a) : MMHg、(b) : Hg^{2+} を添加し、24時間の反応後に生成された Hg^0 の割合の鉛直分布

＜モデル研究の成果の概要＞

これまで開発を継続してきた水銀の全球モデルを、将来の環境中および生物中の形態別水銀濃度を予測するためのモデルへの高度化をすることができた。将来の気候変動による水銀循環への影響を評価するために、2010年から2100年までの間、毎年2010年の水銀の人為的排出量を設定し、気候変動枠組条約で示されている4つの社会経済経路（SSP）における入力データを用いたシミュレーションを実施し、将来の大気境界層のガス状総水銀と、海洋表層（水深：0-70m）、海洋中層（水深：70-1000m）、海洋深層（水深：1000-5500m）の溶存態総水銀の全球存在量の結果を検討し、本研究課題の検討期間である2050年における気候シナリオの影響（総水銀の全球存在量の変動幅）は、大気境界層、海洋表層、海洋中層、海洋深層で、それぞれ、2010年の総水銀存在量の3%、5%、4%、1%であり、2050年までは気候変動による水銀循環への影響は比較的小さくなる可能性が高いと予測した（図0-9）。

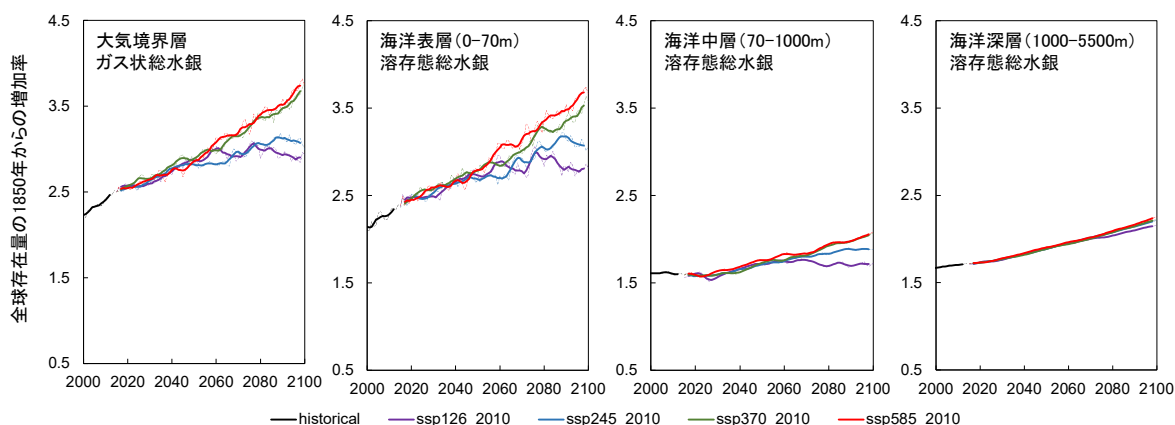


図0-9 大気境界層のガス状総水銀と、海洋表層（0-70m）、海洋中層（70-1000m）、海洋深層（1000-5500m）の溶存態総水銀の全球存在量のシミュレーション結果。2015年以降、気候シナリオ（ssp126、ssp245、ssp370、ssp585）を使用し、2010年以降の人為排出に2010年の値を繰り返し使用した。予測結果は1850年からの増加率とし、実線は5年間移動平均。

将来のシミュレーションが可能となった全球モデルの将来気候シナリオを中庸（ssp245）に固定し、目標としていた戦略的研究開発課題テーマ2で作成された将来の人為的に排出される水銀シナリオデータを使用して、将来の環境中水銀濃度のシミュレーションを実施した（図0-10）。削減対策を実施しない場合のリファレンスシナリオでは、大気と海洋表層環境で2050年まで増加する可能性が高いことを示す（図0-10）。2050年の総水銀存在量は、大気境界層で2010年の212%で、海洋表層は184%であった。削減対策を実施する場合の3つのシナリオでは、対策の程度によって異なる大気境界層と海洋表層の総水銀存在量の傾向を示す可能性がある。究極削減と2050年最大削減達成シナリオでは、2050年には2010年の総水銀存在量と比較して、減少する可能性が高い一方、緩やかに削減対策を実施する段階的削減シナリオでは、2050年に総水銀存在量の増加が止まる程度になる可能性を予測した。これは大気と海洋表層の滞留時間が約6ヶ月と比較的短いため、地表に存在する水銀が減少するために比較的長い時間を要することを示唆している。モデルの検証では、本研究課題で分布を明らかにした北太平洋西部の海水中の形態別水銀濃度と比較し、目標としたモデル推定値の誤差を、実測値の10倍未満になっている事を確認した。

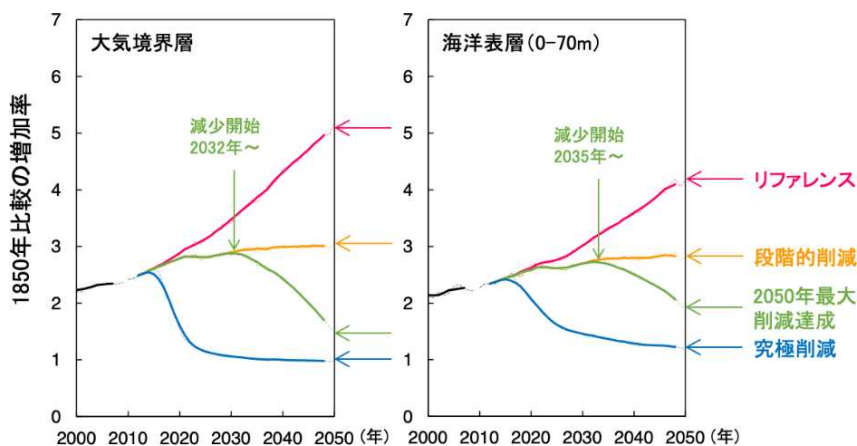


図0-10 大気境界層のガス状総水銀と海洋表層（0-70m）の溶存態総水銀の全球存在量のシミュレーション結果。2010年以降の水銀排出シナリオはテーマ2で作成されたシナリオを使用し、2015年以降の気候シナリオにssp245を使用した。予測結果は1850年からの増加率と、実線は5年間移動平均。

水俣条約の有効性評価には、大気、生物そしてヒト試料の水銀モニタリング結果を1つの指標として評価する予定である。しかしながら、本研究で得られた段階的削減シナリオ下での大気中の全球総水銀濃度は、2050年時でも減少をしないという結果を予測したことから、より戦略的なモニタリング計画の検討に資する解析として、排出削減対策による水銀濃度の減少率の詳細な地理分布を明らかにした（図0-11）。段階的削減シナリオと、2050年最大削減達成シナリオでの、大気中の金属水銀濃度と海洋上層の粒子態有機物中のメチル水銀濃度のシミュレーション結果を比較して、濃度の差を段階的削減シナリオの結果を基準に減少率として算出し、減少率の地域分布を明らかにした（図0-11 左図）。これらの結果から、大気の水銀モニタリングでは、図0-11に示した濃度の減少率が高い暖色系の色の地域が、排出削減量の比較的多い地域（アフリカ、南米、東アジア、南アジア、西アジアと中東）となる可能性が高く、これらの地域が有効性評価における大気水銀モニタリングの重要地域であることが示唆された。また、海域では、大西洋とインド洋の赤道周辺と北極海で、削減対策を強化して人為由来水銀の排出量を削減することによって濃度減少幅が大きくなるシミュレーション結果を示した（図0-11 右図）。濃度減少率の比較的大きい海域は、条約の対策によってプランクトン中のメチル水銀濃度が低下する可能性があることから、それらを食べる魚の水銀モニタリングの重要海域であると考えられる。

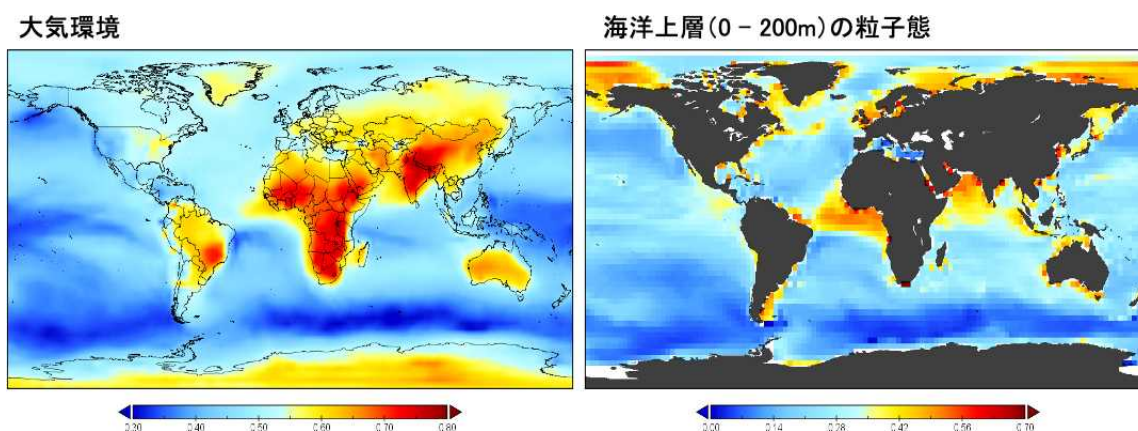


図0-11 2050年の大気境界層の平均ガス状金属水銀濃度と、海洋上層（0-200m）の粒子状有機物中モノメチル水銀濃度の段階的削減シナリオと2050年最大削減達成シナリオを比較した場合の減少率分布

全球モデルによる異なる人為由来水銀の排出シナリオ毎の海水中の粒子態有機物中のモノメチル水

銀濃度のシミュレーション結果と、食物網蓄積係数（TMF）を掛け合わせて、各栄養段階に分類される魚類中のメチル水銀濃度を予測し、海洋動植物の国際標準統計分類（ISSCAAP）に従って、異なる海域での分類毎の海産物中メチル水銀濃度の推移を予測した。その中で、比較的一般的な浮魚、底生魚、そして外洋回遊魚の将来予測を図0-12に示し、ヒラメやオヒョウが含まれる底生魚のモデル予測濃度は実測値に対して課題となっているが、目標としていた実測値との誤差が10倍未満になる事が確認できた。魚類中の水銀濃度は条約の有効性評価の水銀モニタリングの指標の1つとして位置付けられているが、魚類中のメチル水銀濃度変動は体長や年齢的な生物学的な影響と、エサの種類や生息域の違いなどの生態学的な影響を受けるために、実測値の誤差が比較的大きく、考慮した4つのシナリオで予測された各魚類のメチル水銀濃度変動の範囲内に収まる可能性が高い結果を得た。これは中長期的に比較可能な魚類を採取して水銀モニタリングをする必要がある事を示唆すると同時に、より削減効果が現れやすい地域の魚類をモニタリングするなどの検討が必要である事を示唆している。テーマ3では、図0-12で示したような将来の海産物中メチル水銀濃度予測の結果を、テーマ1のヒトへのメチル水銀曝露量とその推移予測に関する研究に提供し、目標を達成した。

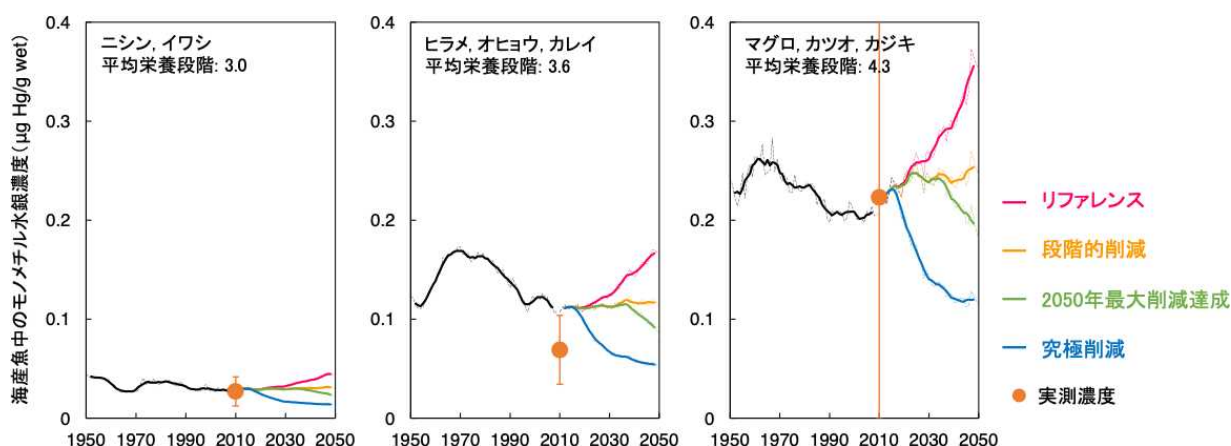


図0-12 海洋動植物の国際標準統計分類（ISSCAAP）の海水魚分類で、浮魚（ニシン、イワシ）、底生魚（ヒラメ、オヒョウ、カレイ）、外洋回遊魚（マグロ、カツオ、カジキ）中の平均モノメチル水銀濃度予測の推移と、2010年の実測濃度との比較結果。将来の予測濃度は中庸な気候シナリオ（ssp245）を用いてシミュレーションした。

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

環境省の水銀大気排出抑制対策調査検討会において、本研究成果である全球モデルによる将来の全球大気環境等の水銀量のシミュレーション結果を提示し、今後の水銀大気排出に関する測定方法の見直し等などの検討に活用された。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

開発した水銀の全球モデルによる将来シミュレーション結果は、中長期的な人為的水銀の排出量変動と環境中水銀量を関連付けた結果であり、水俣条約の有効性評価の枠組み設計と指標を議論する情報として活用が見込まれる。また、開発した将来の水銀排出シナリオ間での将来の環境中水銀濃度の地理的差異の分布は、水銀の排出削減効果の高い地域を示したのと同時に、条約の有効性を評価するための戦略的な全球水銀モニタリング指針について議論する情報として活用が見込まれる。

5-3. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
<p>戦略的研究開発課題SII-6の研究テーマ1とテーマ2と連携し、将来の複数の水銀排出シナリオから、海洋環境中におけるメチル水銀濃度分布と全球含有量、そして将来の海産物中のメチル水銀濃度を予測し、地球規模の水銀汚染問題解決のために発効された水俣条約の有効性評価に資する生物蓄積及び生物曝露評価手法を提示する。</p>	<p>目標どおりの成果をあげた。将来の気候変動シナリオとテーマ2で作成された4つの将来の人為由来水銀の排出シナリオの合計8つのシナリオを用いて、将来の大気と海水中の全球水銀量を予測し（図0-9 & 0-10）、海洋魚の水銀濃度の予測ができた（図0-12）。海洋魚のメチル水銀濃度予測を海産物中のメチル水銀濃度予測として、テーマ1のヒトへのメチル水銀曝露量とその推移予測に資する課題へデータ提供をする事ができた。これらに加えて、将来の環境及び生物中の水銀濃度の分布を提示することによって、条約の有効性評価に資する環境モニタリング計画の立案に向けての科学的知見を提供することができた（図0-11）。</p>
サブテーマ1目標	目標の達成状況
<p>研究全体を総括し、水銀の安定同位体を用いて実験的に西部北太平洋海域における約50海水サンプル中のメチル化速度定数の実測を図ると同時に、化学形態別水銀全球モデルの誤差を10倍未満になるように高度化・精緻化させる。そして複数シナリオから推計された水銀排出量を用いて、2050年までの栄養段階毎の海産物中メチル水銀濃度を推定し、ヒトへのメチル水銀曝露量とその推移予測に資するデータを提供する。</p>	<p>本研究は目標どおりの成果をあげることができた。例えば、海水中での水銀の形態変化に関する知見の蓄積については、2種類の水銀の安定同位体トレーサーを使い、その形態変化を追跡する分析技術を確立させた（図0-8）。さらに、コロナ禍で、多人数での調査に制約がある期間に、3年間で3度の北太平洋西部海域の調査に参加し、144サンプルの分析を行なった。また、将来の環境中の化学形態別水銀濃度の予測のために、将来の気候データ等の入力データセットを整備し、異なる気候変動シナリオと、テーマ2の成果である複数の将来の水銀排出量シナリオを利用し、シミュレーションを行なった（図0-9 & 0-10）。全球モデルによる推定値の誤差が10倍未満であることを、サブテーマ2の海水中の化学形態別水銀濃度の結果と比較したのと同時に、全球レベルで、海産物中水銀濃度の予測推定値の誤差が10倍未満であることを確認できた（図0-12）。こうした研究によって、将来の海産物中水銀濃度を推定し、テーマ1のサブテーマ2のヒトへのメチル水銀曝露量とその推移予測に資するデータを提供することができた。</p>

サブテーマ2 目標	目標の達成状況
<p>地球規模で俯瞰してデータが不足している西部北太平洋海域における海水中のpmolレベルの化学形態別水銀濃度分布を把握するため約300サンプルの分析、そして、その分布を決定している環境因子の検討を行うのと同時に、150サンプル程度の海水中の溶存成分及び懸濁態成分のメチル水銀分配係数を明らかにして、化学形態別水銀全球モデルの精緻化に貢献する。さらに、実験的に3種類の優占植物プランクトンによる水銀の取込速度と機構に関して知見を取得し、サブテーマ1に海産物中メチル水銀濃度の将来予測に必要な情報を提供する。</p>	<p>目標どおりの成果をあげた。西部北太平洋における3つの海域において海洋観測を実施し、形態別水銀分析用に329個の海水試料を得て、分析を行った(図0-4 & 表0-1)。また、同時にプランクトン試料をサイズ別に分画して採取し、メチル水銀の分配係数を明らかにした(表0-2)。これらの実測値は海洋中水銀の動態解明において極めて貴重な情報となり、モデルの高精度化の検証データとしても有用であった。また、室内実験により北太平洋に優占する3種類のプランクトンへのメチル水銀取込に対する水温の影響を調べ、種によってその応答性が異なることを初めて明らかにした(図0-7)。この結果は、モデルによる気候変動を考慮した海産物中メチル水銀濃度の将来予測に大きく貢献した。</p>

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

2件

<主な査読付き論文>

- 1) 丸本幸治、武内章記、多田雄哉：地球化学会誌、印刷中、(総説) 海洋における水銀の濃度分布と動態
- 2) 多田雄哉、丸本幸治：地球化学会誌、印刷中、(総説) 海洋における水銀の形態変化と微生物群の関わり

6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表(査読なし)	3件
口頭発表(学会等)	16件
「国民との科学・技術対話」の実施	6件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究費の研究成果による受賞	0件
その他の成果発表	0件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

武内 章記

米国ワシントン州立大学理学部卒業、Ph. D、現在国立環境研究所環境リスク・健康領域主任研究員

研究分担者

【サブテーマ1】

1) 河合 徹

東京工業大学理工学研究科卒業、現在、国立環境研究所環境リスク健康領域主任研究員

2) 櫻井 健郎

東京大学工学部卒業、国立環境研究所研究員、現在、同環境リスク・健康領域リスク管理戦略研究室長

3) 近都 浩之

東京大学農学部卒業、現在、国立環境研究所環境リスク・健康領域リスク研究員

4) 鈴木 規之

東京大学工学部卒業、国立環境研究所環境リスク・健康領域フェロー

【サブテーマ2】

5) 丸本 幸治

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

6) 多田 雄哉

広島大学生物生産学部卒業、現在、環境省国立水俣病総合研究センター主任研究員

II. 成果の詳細

II-1 水銀のメチル化速度定数を付加した全球モデルの高度化と中長期予測

国立研究開発法人国立環境研究所

環境リスク・健康領域	リスク管理戦略研究室	武内 章記
環境リスク・健康領域	リスク管理戦略研究室	河合 徹
環境リスク・健康領域	リスク管理戦略研究室	櫻井 健郎
環境リスク・健康領域	生態系影響評価研究室	近都 浩之
環境リスク・健康領域		鈴木 規之

[要旨]

2017年に発効された水銀に関する水俣条約は、2023年中に条約の有効性評価を開始しなければならない。環境動態解析の観点から、有効性評価の指標の1つである大気および生物中の水銀モニタリングと関連し、条約の有効性評価に資する全球の水銀モデルの構築と、生物に蓄積される海水中のメチル水銀の生物地球化学的循環に関する知見の取得を図った。全球モデルは過去から現在までを再現するモデルとして構築していたものを、将来の大気と海洋環境、そしてメチル水銀の生物移行をシミュレーションし、大気中の形態別水銀濃度、海水中の形態別水銀濃度、そしてプランクトンを示唆する粒子態の形態別水銀濃度を予測できるモデルへ高度化させた。将来の海産物中メチル水銀濃度を予測するためには、栄養段階毎に生物中の水銀濃度が増加する情報を整理し、海域と栄養段階毎のメチル水銀濃度を予測可能とした。より詳細な海水中のメチル水銀の動態把握については、2種類の水銀安定同位体トレーサーを使った水銀の形態変化を追跡する手法を確立し、北太平洋西部の海洋調査で採取した海水を用いて実施した。気候変動の影響による将来の大気と海洋環境中の水銀量のシミュレーションでは、2050年までは人為的に排出される水銀量に変化がなくても増加する予測となり、異なる社会経済シナリオでの差異は検出できなかった。異なる人為的な水銀排出シナリオでは、条約に基づく水銀対策によって環境中の水銀濃度が減少することを予測した。しかしながら、排出削減量の程度によっては、2050年までに環境中水銀量の増加を止める程度にしかならないと予測された。条約の有効性評価に資する環境モニタリング計画の立案を支援することを目的に、感度分析の結果、アフリカや南米、さらには東アジアの大気環境、そして赤道と北極周辺の海域で、削減効果が比較的大きいことを予想した。また、海水中のメチル水銀の動態については、深海のアルカリ環境で共存する粒子態の存在によって、メチル水銀が低毒化するプロセスを確認すると同時に、メチル水銀に形態変化する可能性のある溶存態の無機水銀もガス状の金属水銀に還元するプロセスを検出した。これらに加えて、将来の海産物中メチル水銀濃度予測を、全球の栄養段階毎の水銀濃度増加係数を用いて行い、異なる排出シナリオ毎のシミュレーションを実施したが、どのシナリオでも、基準とした2010年の海産物中メチル水銀濃度の標準偏差が比較的大きく、いずれの予測もその誤差範囲内に収まることから、魚類を用いた水銀モニタリングによる条約の有効性を評価することは難しいことを示唆する結果となった。目標としていた分析するサンプル数および、全球モデルの精度を達成し、テーマ1とテーマ2と連携し、研究目標を予定通り達成した。

1. 研究開発目的

本研究は、水俣条約の有効性評価に資する生物蓄積及び生物暴露評価手法を提示することを目的に、開発を進めている水銀の全球モデル(FATE-Hg)を、将来の環境中の化学形態別水銀量の予測が可能なモデルに高度化を図り、異なる気候変動シナリオと水銀排出シナリオを利用して、人為由来水銀の影響を比較的に受ける大気と海洋環境について将来予測を行う。また、水銀の形態変化速度に関する知見が不足している北太平洋西部を調査対象海域とし、メチル水銀の形態変化に関する生物地球化学的な知見の取得を図り、モデルの精緻化に貢献する。これらに加えて、将来の海産物中メチル水銀濃度を予測するために、生物濃縮係数に関する海産物中メチル水銀濃度情報を整理すると同時に、将来の海産物中メチル水銀濃度を算出する。これらの結果から、脱水銀社会形成にむけた取組の評価を行うのと同時に、テーマ1へ、ヒトへのメチル水銀曝露量とその推移予測のための将来の海産物中メチル水銀濃度予測に関するデータを提供することを目的とした。

2. 研究目標

研究全体を総括し、水銀の安定同位体を用いて実験的に西部北太平洋海域における約50海水サンプル中のメチル化速度定数の実測を図ると同時に、化学形態別水銀全球モデルの誤差を10倍未満になるように高度化・精緻化させる。そして複数シナリオから推計された水銀排出量を用いて、2050年までの栄養段階毎の海産物中メチル水銀濃度を推定し、ヒトへのメチル水銀曝露量とその推移予測に資するデータを提供する。

3. 研究開発内容

水銀の形態変化速度に関する知見を得ることは、海水中に存在し、生物に移行するメチル水銀量を予測する上で、重要な情報である。本研究では、海水中での水銀の形態変化速度に関する情報を整理するために既往研究のレビューを行うのと同時に、質量数が199の水銀同位体で濃縮されたメチル水銀安定同位体トレーサー ($MM^{199}HgCl$) と質量数が201の水銀同位体で濃縮された無機水銀安定同位体トレーサー ($^{201}HgCl$) を用いた同位体逆希釈分析手法を確立し、図1-1の6地点で採取した実海水を用いた反応培養実験で、海水中の水銀の形態変化ポテンシャルを計測した。具体的には、異なる水深で採取した250mLの海水に、マイクロシリンジを用いて $MM^{199}HgCl$ を30pg、そして、 $^{201}HgCl$ を120pg添加し、12時間以上、冷蔵庫で反応培養させた。この実験は、未ろ過海水に加えて、ろ過海水でも実施した。さらに、冷蔵庫での反応とは異なり、温暖化を想定した室温での反応培養と、海水では枯渇している栄養分として、コハク酸を海水に加えて、富栄養化を想定した反応培養実験を実施した。設定した反応時間に到達した海水試料は、水銀が含まれていない高純度窒素ガスによって、ガス状の金属水銀とジメチル水銀を異なるガス捕集管にそれぞれ採取し、パージ後の海水には硫酸を添加し、反応を停止させた。採取したガス状の水銀捕集管は、国立環境研究所で確立した加熱脱着炉付ICP-QQQで質量分析を行なった。

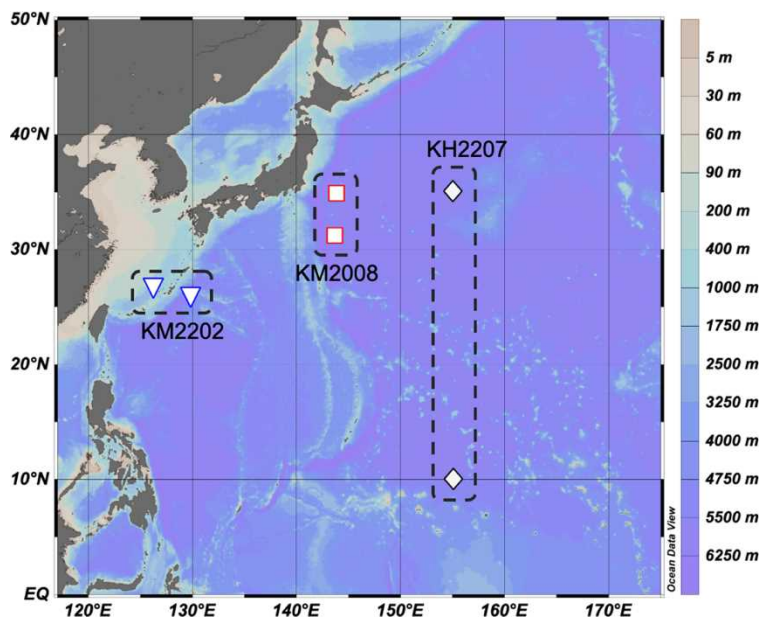


図1-1 水銀の形態変化ポテンシャルを調査した海水の採取地点

水銀の全球モデル (FATE-Hg) では、水銀排出量、気候データ、生物データ、大気反応物質濃度を入力データとして用い、大気-海洋における3次元物理輸送 (移流拡散)、海洋におけるメチル水銀の生成を含む形態変化、沈着、拡散等による媒体間の輸送、海洋粒子状有機物 (POM) への生物濃縮などを計算し、大気-海洋-底質における形態別の水銀濃度と媒体間の輸送量、POM中の2価水銀とモノメチル水銀濃度などが結果として出力される。詳細は発表論文に記されている¹⁾。モデル解像度は、大気は水平 $3^{\circ} \times 3^{\circ}$ 、鉛直 (対流圏) $\sigma 35$ 層、海洋は水平 $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ または $3^{\circ} \times 3^{\circ}$ 、鉛直 (0-5500m) 50層である。FATE-Hgの高度化では、将来予測を実施するために、将来の気候データ、生物データ、大気反応物

質濃度のデータを、第6期結合モデル相互比較プロジェクト（CMIP6）の公開データより取得し、全球モデルで利用可能な入力ファイルを作成した。気候データにはMIROC-ES2Lのr1i1p1f1、生物データにはUKESM1-0-LLのr1i1p1f2、大気反応物質濃度のデータにはMRI-ESM2のr1i1p1f1の結果を採用した。主要な入力データのの一つである海水中の溶存態有機炭素濃度については、上記の地球システムモデル

（ESM）のデータが利用できないため、データが利用可能な複数のESMs（NorESM2-LM、IPSL-CM6A-LR、GFDL-ESM4、CNRM-ESM2-1）の結果の平均を利用した。CMIP6の公開データと全球モデルの解像度が異なるため、取得した全データを全球モデルの解像度に内挿した。データの内挿では、3極グリッドのデータについてはバイリニア法、直行グリッドのデータについては修正秋間法を用いた。気候変動の影響を検討するために、2015年以降の将来予測では、表1-1に記す持続可能（ssp1）、中庸（ssp2）、地域分断（ssp3）、化石燃料依存（ssp5）の4つの気候シナリオを考慮した。

表1-1 水銀の全球モデルの入力ファイルの作成に用いたCMIP6のシミュレーション名と対応する活動名、期間、共通社会経済経路、2100年の放射強制の一覧

シミュレーション名	活動名	期間	共通社会経済経路 (SSP)	2100年の放射強制 (W/m ²)
piControl	CMIP	-1849	-	-
historical		1850-2014	-	-
ssp126	ScenarioMIP	2015-2100	1（持続可能）	2.6
ssp245			2（中庸）	4.5
ssp370			3（地域分断）	7.0
ssp585			5（化石燃料依存）	8.5

図1-2と表1-2に記した大気への総水銀の排出量を入力データとして用い、1200年から2050年または2100年までの長期シミュレーションを実施した。この結果を用い、大気-海洋-海洋生物中の水銀量の予測における将来の気候変動と排出削減対策の複合的な影響を検討した。全球モデルより推定された海洋における総水銀の滞留時間が約300年であることから、1200年から1550年までの350年間はスピニアップ期間とし、この期間では地質排出のみを考慮した。1550年から1850年までは地質排出に加え植民地時代の金銀採掘による人為的な排出を考慮し、1850年から2010年までは人為的な排出量に各年の文献値を使用した³⁾。2010年以降の将来予測では、現状維持のシナリオ（2010）、排出ゼロのシナリオ（abr0）、およびSII-6-2の成果である対策無しシナリオと対策有りのシナリオを用いた。SII-6-2の成果については、中間評価報告書で用いた暫定的なインベントリをアップデートし、3種類の対策無しシナリオ（Hg-EPS、Hg-EPM、Hg-EPU）を考慮した。本稿ではこのアップデートした結果のみを記す。また、SII-6-2で推計された地域（計32地域）毎の排出量データをモデルグリッドに配分し、全球モデルの入力データとした。この際、2010年の排出インベントリを地域内の排出量の分布の代替指標とした。abr0シナリオを用いたシミュレーションは、水銀濃度の下がりうる極限についての参照値を得る目的で実施した。排出以外の入力データは、上記CMIP6の公開データとした。1200年から1849年までのシミュレーションでは、piControlシミュレーションの最終10年間の各年のデータをランダムに使用した。

全球モデルより予測されたPOM中のモノメチル水銀（MMHg）濃度を用いて、MMHgの摂取量の計算に用いられる海洋生物中のMMHg濃度を、国際連合食糧農業機関（FAO）主要漁業海域（計19海域）毎、水棲動物国際標準統計分類（ISSCAAP）による魚種分類（計50分類）毎に計算し、結果をSII-6-1に提供した。また、海水魚中のMMHgの平均予測濃度を実測濃度の文献値²⁾と比較した。分類iの海洋生物中のMMHg濃度（C_i）はMMHgの食物網蓄積係数（TMF）を用い、

$$\log_{10}C_i = \log_{10}TMF \times (TL_i - TL_p) + \log_{10}C_p$$

より計算した。ここに、C_pは全球モデルで予測されたPOM中のMMHg濃度、TL_iは分類iの海洋生物の平均栄養段階、TL_p (=1.4) はPOMの栄養段階である。TL_iには文献値²⁾を使用した。TMFは栄養段階が1増加する際の濃度増加率を表す。TMFには文献値の平均（5.18）を一律用いた。

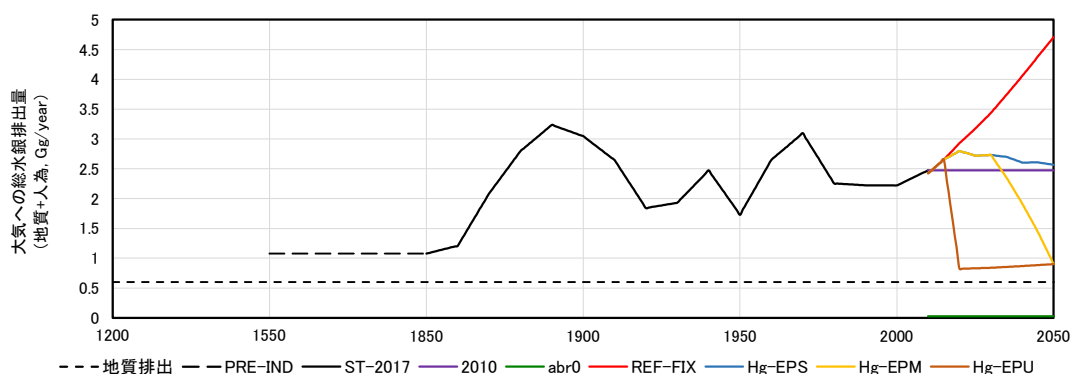


図1-2 シミュレーションに用いた大気への総水銀の全球排出量。

表1-2 シミュレーションに用いた人為的な水銀排出シナリオの一覧

シナリオ名	期間	人為的水銀排出シナリオ (推定)
PRE-IND	1550-1849	植民地時代の金銀採掘による推定水銀排出量
ST-2017	1850-2009	各年の推定水銀排出量 ³⁾
2010	2010-2100	2010年の推定排出量 ⁽³⁾ 、2278 Mg Hg)
abr0		0
REF-FIX	2010-2050	対策無しの場合の推定排出量 (SII-6-2の成果)
Hg-EPS		段階的削減の推定排出量 (SII-6-2の成果)
Hg-EPM		2050年最大削減の推定排出量 (SII-6-2の成果)
Hg-EPU		究極削減の推定排出量 (SII-6-2の成果)

最後に、将来の海産物中のメチル水銀濃度を推定するために、日本近海に生息する海産物を対象とした情報整理を行った。東京都食品汚染調査（魚介類等の水銀汚染調査：1991～2019）⁴⁾から魚介類等の水銀濃度データを収集し、各魚類の生態データをFishBase (www.fishbase.org) から収集し、栄養段階毎の海産物を整理した。得られた海産物を沿岸に生息する浮魚、沿岸底生魚、そして外洋回遊魚の生物濃縮係数を算出した。さらに1991年から比較的サンプル数が多い魚種の中で、水銀濃度が増加している魚種を特定した。

4. 結果及び考察

(1) 海水中のメチル化速度に関する観測的・実験的研究

海水中のメチル水銀濃度を予測するために必要なメチル化速度定数に関する文献調査で得られた速度定数の鉛直分布を図1-3に示す。西部北大西洋の結果で一部高い数値が見られるが、概ね $8-9 \times 10^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$ であり、表層から中深層までの鉛直分布に有意な差は見られなかった。また異なる海域で多少の違いが見られるが、各調査海域内の地点間での差が有意であった。

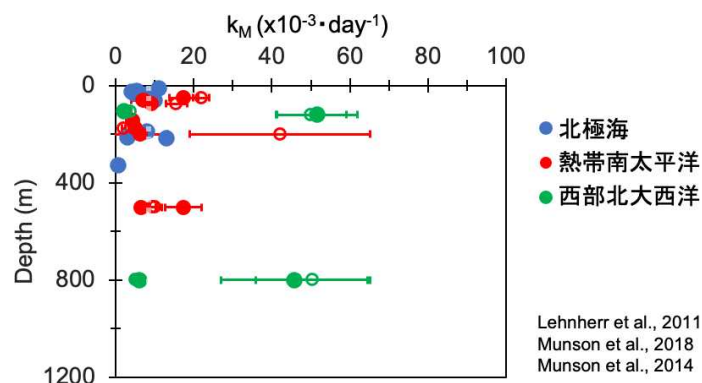


図1-3 既往研究の海水中のメチル化速度定数の鉛直分布

黒潮域の異なる深度で採取した海水のメチル化速度定数の実測については、添加した $\text{MM}^{199}\text{Hg}^+$ と $^{201}\text{Hg}^{2+}$ から異なる反応培養時間で生成されたジメチル水銀 ($\text{DM}^{199\text{ or }201}\text{Hg}$) 量の割合を計測した (図1-4)。調査対象海域の海水中では、24時間の反応培養実験で、 MM^{199}Hg から最大で0.6%の DM^{199}Hg が生成されたのに対して、添加した $^{201}\text{Hg}^{2+}$ からの DM^{201}Hg は、最大でも0.15%の生成割合であった。先行研究では、地中海沿岸のクロロフィル最大層の海水試料に MMHg^+ と Hg^{2+} を添加し、24時間の反応培養実験後に、約0.3~1.5%の DMHg が回収されたという報告がある⁵⁾。また北極海の海水では、 MMHg^+ からの回収率は0.02~0.16%、そして Hg^{2+} からの回収率は0.0005~0.0025%だったと報告があり⁶⁾、本研究結果と同程度であった。海水中で DMHg の生成経路は Hg^{2+} が MMHg^+ を経て DMHg にメチル化される経路と、 Hg^{2+} が直接 DMHg にメチル化される経路の2通りが考えられているが、本研究と既往研究の結果から、 MMHg^+ から DMHg が生成される割合の方は大きいことが示唆された。

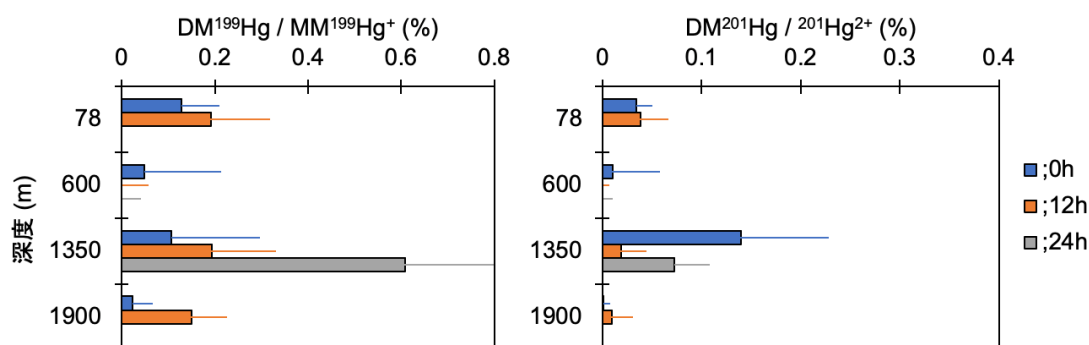


図1-4 KM2008地点で採取した未ろ過海水に添加した水銀安定同位体トレーサー (左: MMHg 、右: Hg^{2+}) から生成された DMHg 量の割合の鉛直分布

DMHg の生成量の実測値に加えて、未ろ過海水に添加した2種類の水銀安定同位体トレーサーから24時間の反応培養で生成されたガス状の金属水銀 (Hg^0) 量の割合も計測した (図1-5)。海洋表層には過去に人為的に排出された水銀が蓄積しており、海水中でおこる生物地球化学反応によって Hg^0 が生成され、大気へ再放出されるプロセスが知られている。本研究の調査対象海域では、比較的深海の水塊で、 MMHg から Hg^0 が生成される現象、そして表層から深海までの全層で、 Hg^{2+} から Hg^0 が生成される事が明らかになった (図1-4a)。いずれの反応過程も、メチル水銀の毒性が高い水銀の化学形態、もしくは毒性が高いメチル水銀になり得る無機水銀の形態から、化学的に比較的安定な Hg^0 の化学形態に変化することによる低毒化プロセスが起きていることを示唆している。

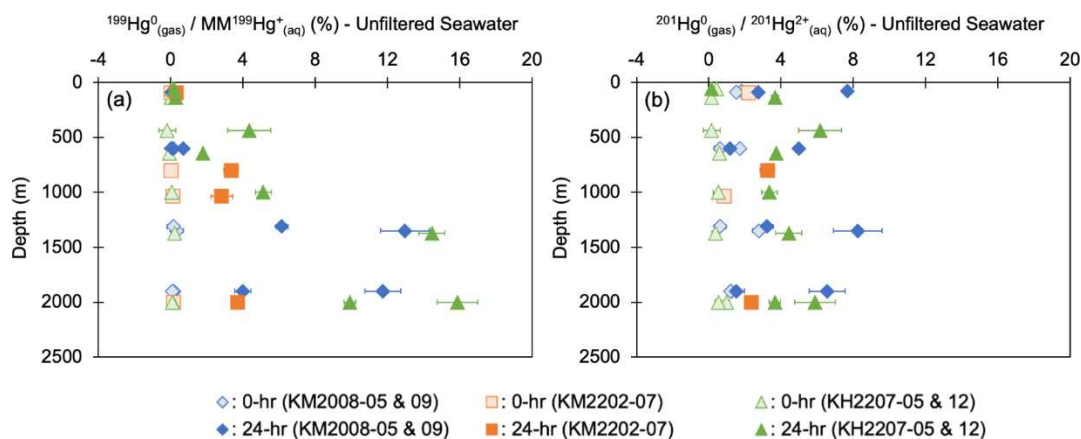


図1-5 研究対象海域で採取した未ろ過海水に水銀安定同位体トレーサー (a) : MMHg 、(b) : Hg^{2+} を添加し、24時間の反応後に生成された Hg^0 の割合の鉛直分布

調査対象海域の海水で Hg^0 が生成される要因についての知見を取得するために、ろ過海水を用いた同

様の反応培養実験も実施した。添加した $MM^{199}Hg$ から生成された $^{199}Hg^0$ の鉛直分布(a)と、添加した $^{201}Hg^{2+}$ から生成された $^{201}Hg^0$ の鉛直分布(b)を図1-6に示す。ろ過海水では、より長い時間反応培養させたが、すべての海水試料で添加した $MM^{199}Hg$ から生成された $^{199}Hg^0$ は検出されなかった。添加した $^{201}Hg^{2+}$ の場合は、未ろ過海水と比較して、 $^{201}Hg^0$ の生成量は小さくなり、 $MM^{199}Hg$ と異なり、少量は生成された(図1-6)。これらのことから、深海中での $MMHg$ の低毒化には微生物を含む粒子態の存在が関与している可能性が高いことを示唆すると同時に、 Hg^{2+} の化学還元反応については、粒子態の関与に加えて、非生物学的な化学還元反応も起きていることが示唆された。

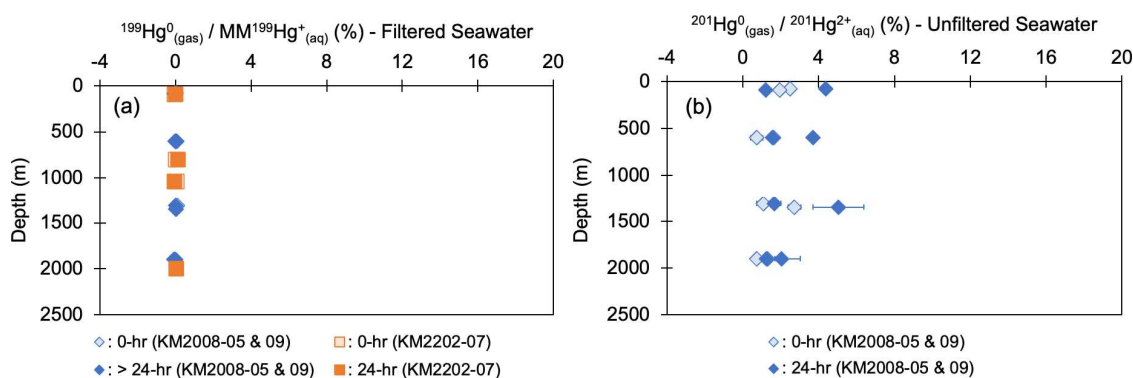


図1-6 研究対象海域で採取したろ過海水に水銀安定同位体トレーサー (a) : $MMHg$ 、(b) : Hg^{2+} を添加し、24時間以上の反応後に生成された Hg^0 の割合の鉛直分布

溶存態の水銀の形態変化では、採取した海水に添加した $^{201}HgCl$ トレーサーから生成されるメチル水銀量、そして $MM^{199}HgCl$ トレーサーから生成される無機水銀量について計測行なった。KM2008海域で採取した海水を用いて行なったメチル水銀の生成量を計る分析では、脱気を行なった海水でも、添加直後に反応が急激に進行し、その後24時間程度まで同量が検出されて反応が進まないことを示唆する結果を示した(図1-7)。これはメチル水銀の生成に関して反応時間の経過とともに反応速度が遅くなる1次反応を示しておらず、同様の結果が先行研究でも示唆されている⁷⁾。また実験方法についても検討の余地が残されている。例えば、使用したトレーサー溶液は海水中の豊富な塩化物イオンと水銀が結合していると想定したトレーサーを使用したがる、実際にその形態が適切である検証が必要である。

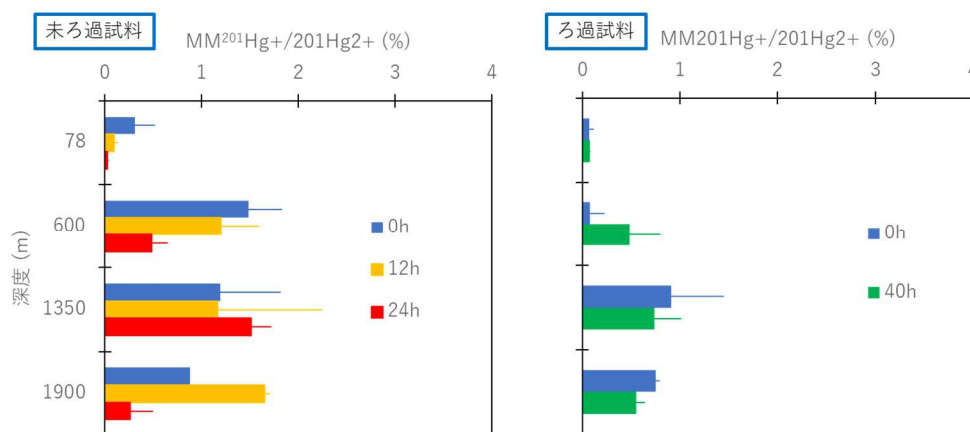


図1-7 KM2008海域で採取した未ろ過とろ過海水に水銀安定同位体トレーサー Hg^{2+} を添加し、およそ0時間、12時間、そして24時間の反応後に生成された質量数201で濃縮されたメチル水銀量 ($MM^{201}Hg$) の割合の鉛直分布

(2) 水銀の全球モデルを用いた環境中の水銀濃度予測に関する研究

将来の大気-海洋-海洋生物中の水銀量の変動は気候変動と排出量の変動の複合的な影響を受ける。

排出削減対策の効果を把握するためには、まず将来の気候変動による水銀循環への影響を評価する必要がある。そこで、2010年から2100年までの間、毎年2010年の水銀の人為的排出量（表1-2の2010シナリオ）を設定し、表1-1の4つの社会経済経路（SSP）における入力データを用いたシミュレーションを実施し、将来の大気境界層のガス状総水銀（ Hg^T ）と、海洋表層（水深：0-70m）、海洋中層（水深：70-1000m）、海洋深層（水深：1000-5500m）の溶存態 Hg^T の全球存在量の結果を検討した（図1-8）。

2050年までは、大気境界層と海洋表層の Hg^T 存在量は、水銀排出量に変化が無くとも、いずれの気候シナリオでも増加傾向であった。2050年以降、持続可能（ssp126）と中庸（ssp245）の気候シナリオでは、 Hg^T の増加傾向が緩やかになり、2080年以降、持続可能なシナリオでは減少する傾向が予測された。一方、地域分断（ssp370）と化石燃料依存（ssp585）の気候変動シナリオでは、2050年以降も2100年まで引き続き Hg^T の存在量は増加する結果となった（図1-8）。この結果、2100年では気候シナリオによる相違は明確であり、大気境界層と海洋表層ともに、 Hg^T の存在量はssp585で最大、ssp126で最小となった。大気境界層と海洋表層のssp585とssp126の差は、それぞれ、2010年の Hg^T 存在量の33%、37%であった。海洋中層の Hg^T の存在量は、海洋表層と同様の経年的な傾向であったが、海洋表層よりも変動は小さく、深層では気候シナリオによる差はほとんど見られず、いずれのシナリオでも Hg^T の存在量は2100年まで増加する結果となった。全球モデルの海洋部分の計算方法とも関連しているが、全球モデルより推定された海洋中層と深層の滞留時間は表層よりも長く、深層では約300年と推定された。これは産業革命から現在までの期間よりも長い。そのことから、海洋深層では気候シナリオの影響を受けづらく、過去に排出された水銀が継続的に蓄積していると考えられる。大気境界層、海洋表層、海洋中層で2050年以降に見られた気候シナリオの影響は、排出以外を入力データ（海水温、降雨量、基礎生産量など）の気候シナリオによる違いによると考えられる。

本課題の検討期間である2050年における気候シナリオの影響（ Hg^T の全球存在量の変動幅）は、大気境界層、海洋表層、海洋中層、海洋深層で、それぞれ、2010年の Hg^T 存在量の3%、5%、4%、1%であった（図1-8）。また、中間評価とアドバイザーボード会合での助言を受けて、Schaeferらのパラメーター値を参照し⁸⁾、永久凍土等の陸域からの水銀放出に関する気候変動の影響を考慮した解析を実施した。この結果、2050年における気候シナリオの影響は、大気境界層、海洋表層、海洋中層、海洋深層で、それぞれ、2010年の Hg^T 存在量の7%、4%、3%、1%であった。これらの結果から、2050年における気候変動の影響は、後述の排出シナリオの影響に比べて比較的小さいことが確認された。

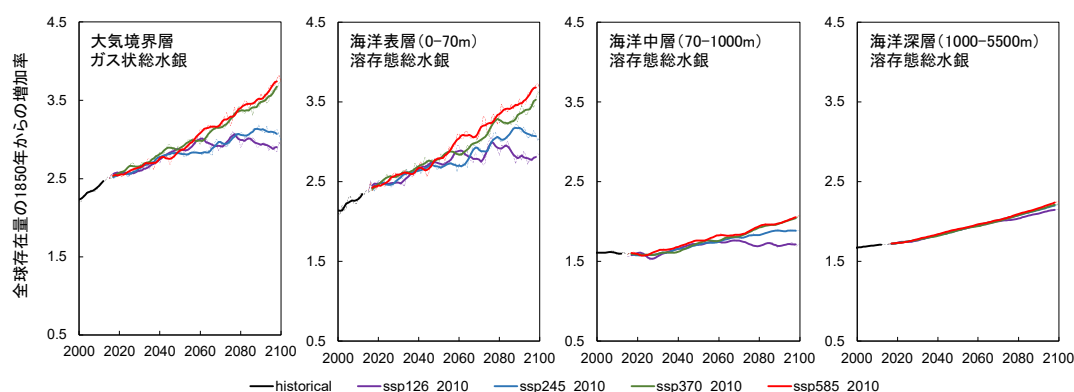


図1-8 大気境界層のガス状総水銀と、海洋表層（0-70m）、海洋中層（70-1000m）、海洋深層（1000-5500m）の溶存態総水銀の全球存在量のシミュレーション結果。2015年以降、表1-1に示した気候シナリオ（ssp126、ssp245、ssp370、ssp585）を使用し、2010年以降の人為排出に2010年の値（表1-2の2010シナリオ）を使用した。予測結果は1850年からの増加率とし、実線は5年間移動平均を示す。

2050年の気候シナリオによる水銀循環の影響が比較的小さいことから、気候シナリオを中庸（ssp245）に固定し、表1-2の排出シナリオを考慮したシミュレーションを実施した。図1-9は将来の大気境界層のガス状 Hg^T 、海洋表層、海洋中層、海洋深層の溶存態 Hg^T の全球存在量の結果である。SII-6-

2の成果の排出シナリオの内、削減対策を実施しない場合のシナリオ（REF-FIX）では、いずれの環境でも2050年まで増加することが示された（図1-9）。2050年のHg^T存在量は、大気境界層で2010年の212 %、海洋表層、中層、深層で、それぞれ、2010年の184 %、137 %、123 %であった。削減対策を実施する場合のシナリオ（Hg-EPS、Hg-EPM、Hg-EPU）では、対策によるHg^T存在量の減少は大気境界層と海洋表層で顕著であった。一方、海洋中層、海洋深層では大気境界層と海洋表層と比べてHg^T存在量の減少率は小さく、排出削減対策の効果は限定的であった（図1-9）。これは、海洋深層ほど水銀の滞留時間が長く、排出削減によるHg^T存在量の減少に時間を要し、また、過去の水銀排出の履歴をより受けるためと考えられる。

2015年以降水銀排出量が大幅に減少するHg-EPU（究極削減）シナリオでは、大気境界層のHg^T存在量は2015年以降に減少し、2030年ころ以降は産業革命以前（1850年）と同程度であった。海洋表層のHg^T存在量も2015年以降減少したが、この減少は大気境界層と比べて穏やかであった。2050年のHg^T存在量は大気境界層と海洋表層で、それぞれ、2010年の40 %、52 %であった。

2020年以降水銀排出量が緩やかに減少するHg-EPS（段階的削減）シナリオでは、2020年以降に排出量が減少しても、大気境界層と海洋表層のHg^T存在量は緩やかに増加し、2010-2050年の期間で常に現状維持のシナリオ（2010）よりもHg^Tの存在量は多くなった。2050年のHg^T存在量は大気境界層と海洋表層で、それぞれ、2010年の125 %、123 %であった。

水銀排出量が2020年以降緩やかに減少し、2030年以降大幅に減少するHg-EPM（2050年最大削減）シナリオでは、大気境界層と海洋表層のHg^T存在量は、ともに2030年ころから減少に転じ、大気境界層では2036年、海洋表層では2038年以降に現状維持のシナリオ（2010）の結果を下回った。2050年の排出量はHg-EPUシナリオと同等であるが、Hg^T存在量は過去の排出の履歴によりHg-EPUシナリオほど減少せず、2050年のHg^T存在量は大気境界層と海洋表層で、それぞれ、2010年の61 %、83 %であった。

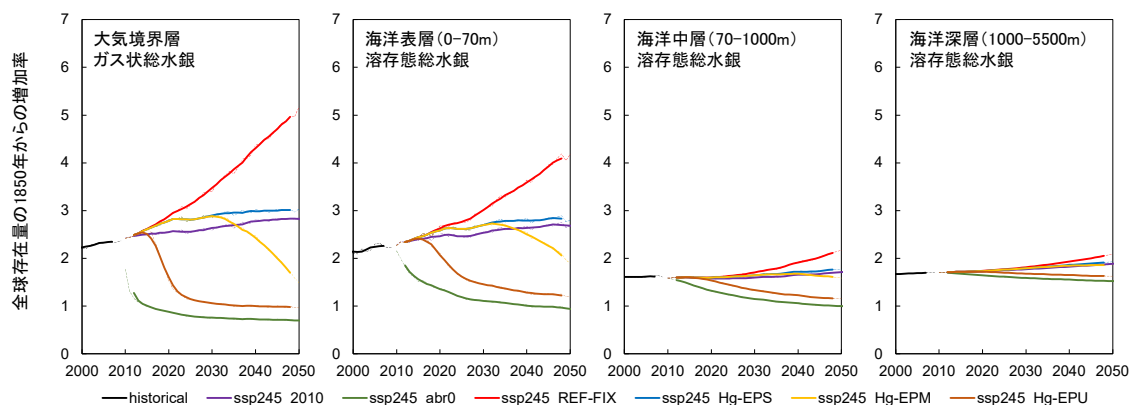


図1-9 大気境界層のガス状総水銀と、海洋表層（0-70m）、海洋中層（70-1000m）、海洋深層（1000-5500m）の溶存態総水銀の全球存在量のシミュレーション結果。2010年以降、表1-2に示した人為排出シナリオ（2010、abr0、REF-FIX、Hg-EPS、Hg-EPM、Hg-EPU）を使用し、2015年以降の気候シナリオにssp245を使用した。予測結果は1850年からの増加率とし、実線は5年間移動平均を示す。

続いて、水銀排出量の感度分析を実施し、この結果から、2050年の排出削減対策による水銀減少量に占める、排出セクターと排出地域の寄与を推定した。排出セクターには小規模金生産、非鉄金属生産、発電、大規模金生産、鉄鋼生産、セメント生産、水銀生産の7セクター、排出地域には東アジアと東南アジアの2地域を考慮した。図1-10は、大気境界層のガス状総水銀（GEM）と、海洋食物網の起点となる海洋上層（0-200m）POMのモノメチル水銀の全球存在量についてのシミュレーション結果である。

大気境界層GEMの全球存在量の排出対策による減少量は、Hg-EPS、Hg-EPM、Hg-EPUシナリオで、それぞれ、420 Mg Hg、722 Mg Hg、823 Mg Hgであり、海洋上層POM中MMHgの全球存在量の排出対策による減少量は、Hg-EPS、Hg-EPM、Hg-EPUシナリオで、それぞれ、20 Mg Hg、33 Mg Hg、46 Mg Hgであった。これらの減少量に占める排出セクター毎の対策の寄与はいずれも小規模金生産が最大であり、大気

境界層GEMの全球存在量では34-37%、海洋上層POM中MMHgの全球存在量では32-37%と推定された。ついで非鉄金属生産、発電、セメント生産の削減対策の寄与が大きく、これらの主要4セクターの削減対策で全排出セクターの削減対策による減少量の大半（大気境界層GEMは74-77%、海洋上層POM中MMHgは73-77%）を説明する結果となった。地域毎の結果では、東アジアにおける対策の寄与が東南アジアに比べて大きく（大気境界層GEMは25-46%、海洋上層POM中MMHgは25-50%）、東アジアにおける対策の重要性が示唆された。

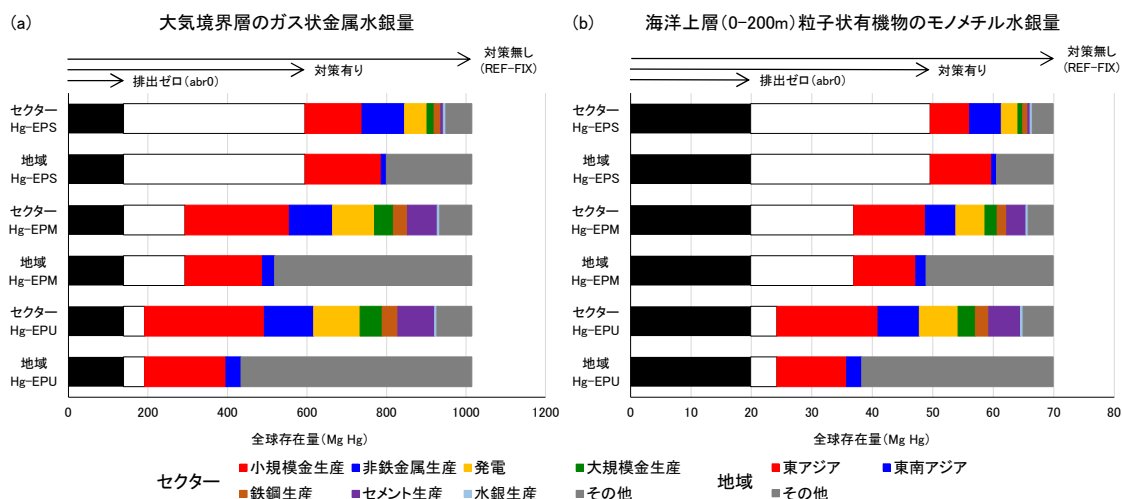


図1-10 2050年の大気境界層のガス状総水銀と、海洋上層（0-200m）粒子状有機物のモノメチル水銀の全球存在量のシミュレーション結果。排出ゼロシナリオ（abr0）、対策有りシナリオ（Hg-EPG、Hg-EPM、Hg-EPU）、および対策無しシナリオ（REF-FIX）と対策有りシナリオの差に占める排出セクターと排出地域の対策の寄与を示している。

水銀条約の有効性評価における水銀モニタリング計画の検討に資する解析として、排出削減対策による水銀濃度の減少率の詳細な地理分布の把握を行った。図1-11、図1-12は、それぞれ、大気境界層のGEMと海洋上層POM中のMMHgの、2050年のREF-FIXシナリオの平均濃度と、排出削減対策の効果が比較的大きい主要排出セクター（小規模金生産、非鉄金属生産、発電、セメント生産）と東アジアにおけるHg-EPMシナリオの削減対策による2050年の平均濃度減少率の結果である。濃度減少率は（ R_{rdc} ）

$$R_{rdc} = (C_{ref} - C_{rdc})/C_{ref}$$

と定義した。ここに、 C_{ref} は排出削減対策無し（REF-FIXシナリオ）の場合の予測濃度、 C_{rdc} は対象の排出セクターまたは排出地域のみ排出削減対策を実施した場合の予測濃度である。排出セクター、排出地域毎の濃度減少率の分布はHg-EPG、Hg-EPM、Hg-EPUシナリオで定性的に類似していたため、図1-11、図1-12では中庸なHg-EPMシナリオの結果のみ示している。また、図1-13はFAOの主要漁業海域毎に整理した、2050年の海洋上層POM中のMMHgの平均濃度と、主要排出セクターと東アジアの排出削減対策による平均濃度減少率の結果である。

図1-11に示した大気境界層GEM濃度の減少率の結果では、排出削減量の比較的多い地域（すなわち、小規模金生産ではアフリカと南米、非鉄金属生産では中国、発電ではインドと南アフリカ、セメント生産では西アジアと中東、東アジアでは中国）の近傍の陸上大気において濃度減少率が大きくなる結果が得られ、これらの地域が有効性評価における大気水銀モニタリングの重要地域であることが示唆された。ただし、GEMは全球大気に広く輸送されることから、海洋上を含む遠隔地においても一定の濃度減少が期待される結果となった。このような遠隔地における濃度減少率は、小規模金生産では北半球に比べて南半球でやや大きく、他の排出セクターおよび東アジアの結果では南半球に比べて北半球でやや大きくなった。

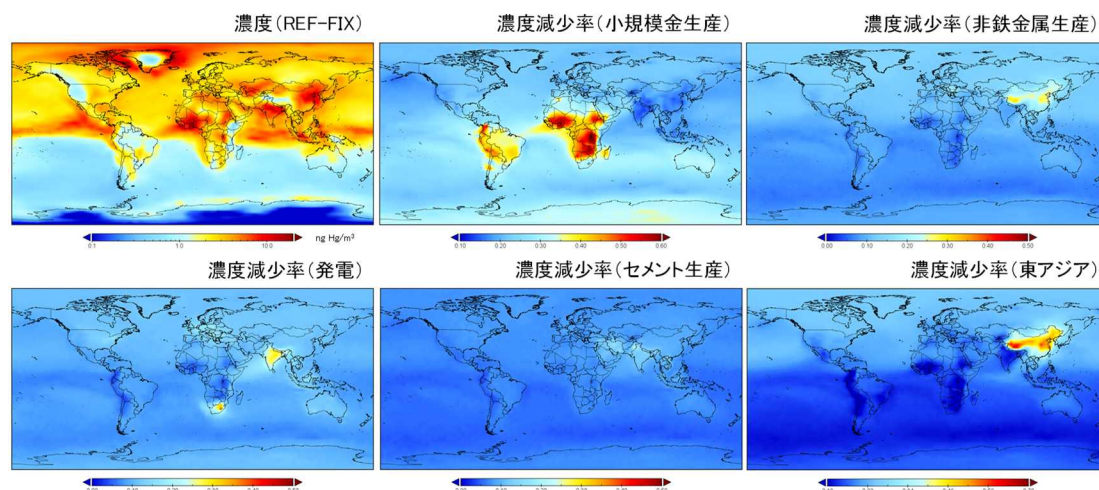


図1-11 2050年の大気境界層の平均ガス状金属水銀濃度 (ng Hg/m³) と主要セクター (小規模金生産、非鉄金属生産、発電、セメント生産) および東アジアの排出削減対策による濃度減少率 (-)。濃度はREF-FIXシナリオの結果、濃度減少率はHg-EPMシナリオの結果。

図1-12、図1-13に示した海洋上層POM中のMMHgの結果では、非鉄金属生産、発電、セメント生産の濃度減少率の分布は定性的に近く、北極海と北大西洋の濃度減少率が比較的大きくなった。また、非鉄金属生産では中西大西洋、西インド洋、北太平洋、中太平洋、発電では中西大西洋、インド洋、中西太平洋、セメント生産ではインド洋、中西太平洋でも、全ての排出削減対策有りのシナリオにおいて濃度減少率が全球平均を上回った。排出削減対策の影響の最も大きい小規模金生産の濃度減少率の分布は、他の主要排出セクターの結果と異なる傾向を示した。小規模金採掘の濃度減少率はアフリカの排出地域から貿易風によって輸送される海域である中東大西洋で最も大きく、全球平均の1.6-1.9倍であった。他、中西大西洋、南大西洋、西インド洋、中東太平洋、南太平洋も、全ての排出削減対策有りのシナリオにおいて、濃度減少率が全球平均を上回った。東アジアの結果は、小規模金生産以外の主要排出セクターの結果同様、北極海と北大西洋の濃度減少率が比較的大きくなった。上記の濃度減少率の比較的大きい海域はプランクトン食の魚の水銀モニタリングの重要海域であると考えられる。一方、南極海極海流近傍の海域では排出削減対策の影響が比較的小さく、主要排出セクターと東アジアの濃度減少率の結果は南極海でともに最小となった。

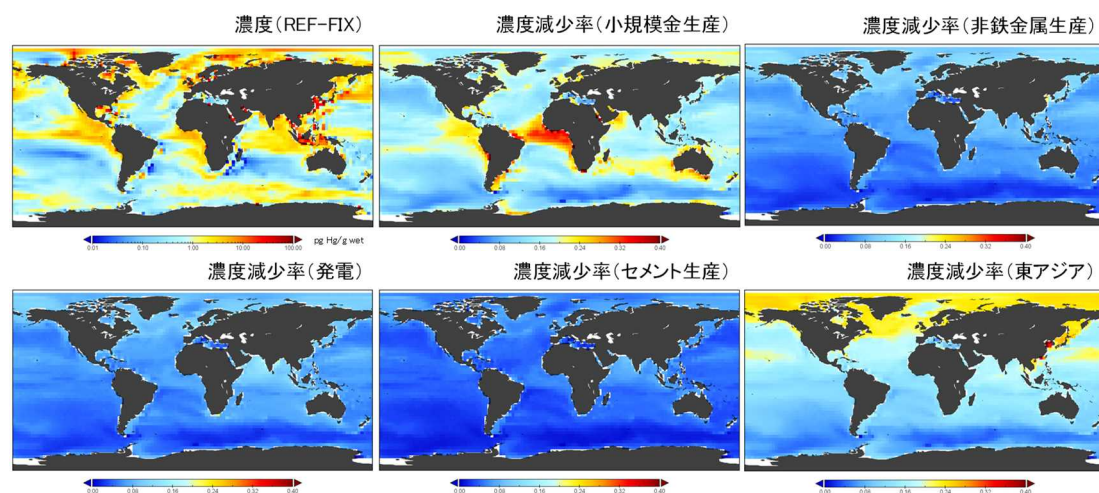


図1-12 2050年の海洋上層 (0-200m) の粒子状有機物中平均モノメチル水銀濃度 (pg Hg/g wet) と主要排出セクター (小規模金生産、非鉄金属生産、発電、セメント生産) および東アジアの排出削減対策による濃度減少率 (-)。濃度はREF-FIXシナリオの結果、濃度減少率はHg-EPMシナリオの結果。

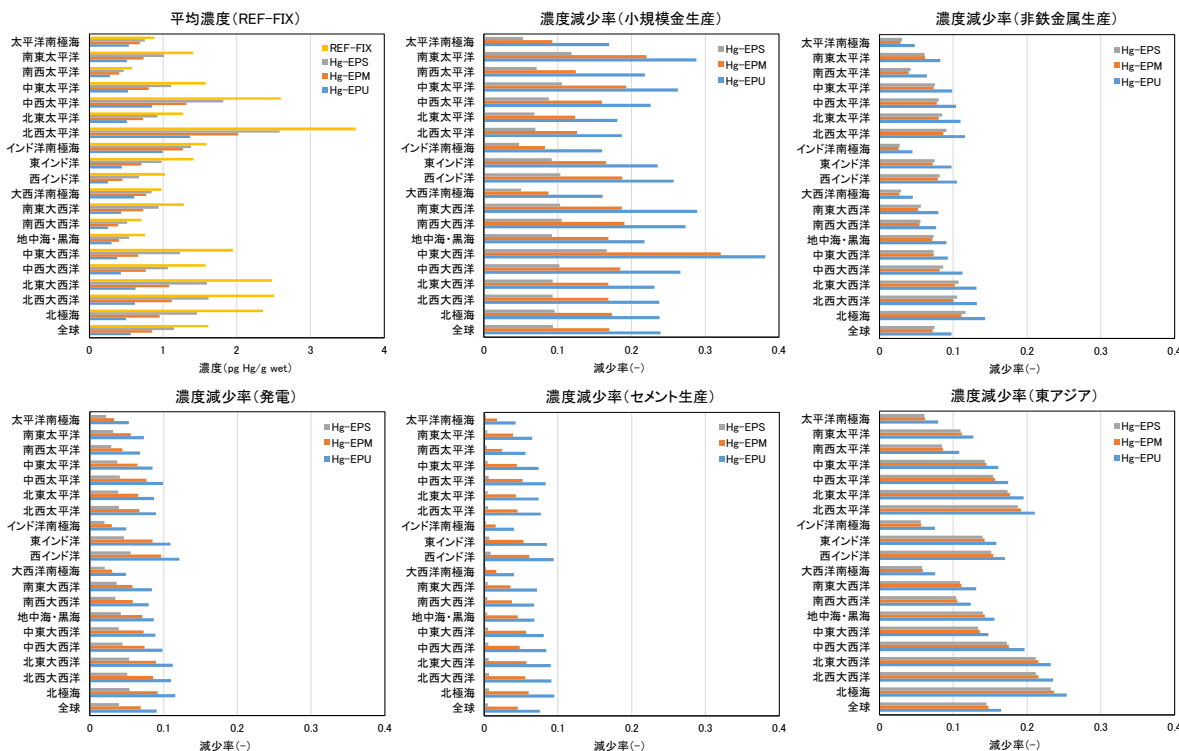


図1-13 2050年のFAO主要漁業海域毎の海洋上層（0-200m）の粒子状有機物中平均モノメチル水銀濃度（pg Hg/g wet）と主要排出セクター（小規模金生産、非鉄金属生産、発電、セメント生産）および東アジアの排出削減対策による濃度減少率（-）。

図1-14はテーマ1に提供した魚類中MMHgの予測濃度の内、MMHgの摂取量における寄与の大きい海水魚について、海洋動植物の国際標準統計分類（ISSCAAP）毎の平均予測濃度と実測濃度²⁾を比較した結果である。2010年の平均予測濃度と実測濃度の中央値の相違は全魚種分類の結果で1オーダー以内であった。個別魚種の分類では、分類31（ヒラメ、オヒョウ、カレイ）、分類32（タラ、メルルーサ）、分類38（サメ、エイ）の実測濃度と予測濃度の中央値の相違が比較的大きくなったが、分類35（ニシン、イワシ）と分類36（マグロ、カツオ、カジキ）では比較的良く一致した。本課題では、食物網蓄積係数（TMF）に平均値を一律使用した。このため、個別の魚種に対応した食物網の予測精度にはばらつきがある。雑多の魚種分類とその他の海産魚の結果は、複数魚種混合の平均的なMMHg濃度の予測精度を表すと考えられる。これらの分類では、沿岸魚（分類33）、底生魚（分類34）、遠洋魚（分類37）、その他の海産魚（分類39）で、2010年の予測濃度は実測濃度の中央値の、それぞれ、1.05倍、2.54倍、0.76倍、0.87倍であった。底生魚（分類31、分類34）は、現状モデル予測濃度が実測濃度に対し過大となっており、予測精度が比較的悪い。FAOの統計データより計算した、2010年の海洋動植物の全球総生産量（漁獲量+養殖量）にしめる底生魚の割合は21.6%であり、これは遠洋魚（35.4%）に次いで大きい。このため、底生魚のMMHg濃度の予測誤差が、テーマ1で計算されるMMHgの摂取量の主な誤差要因の一つとなり得る。沿岸堆積物の水銀プロセスのモデル化や底生魚のTMFの設定に課題がある可能性があり、改善に向けた今後の検討が必要である。

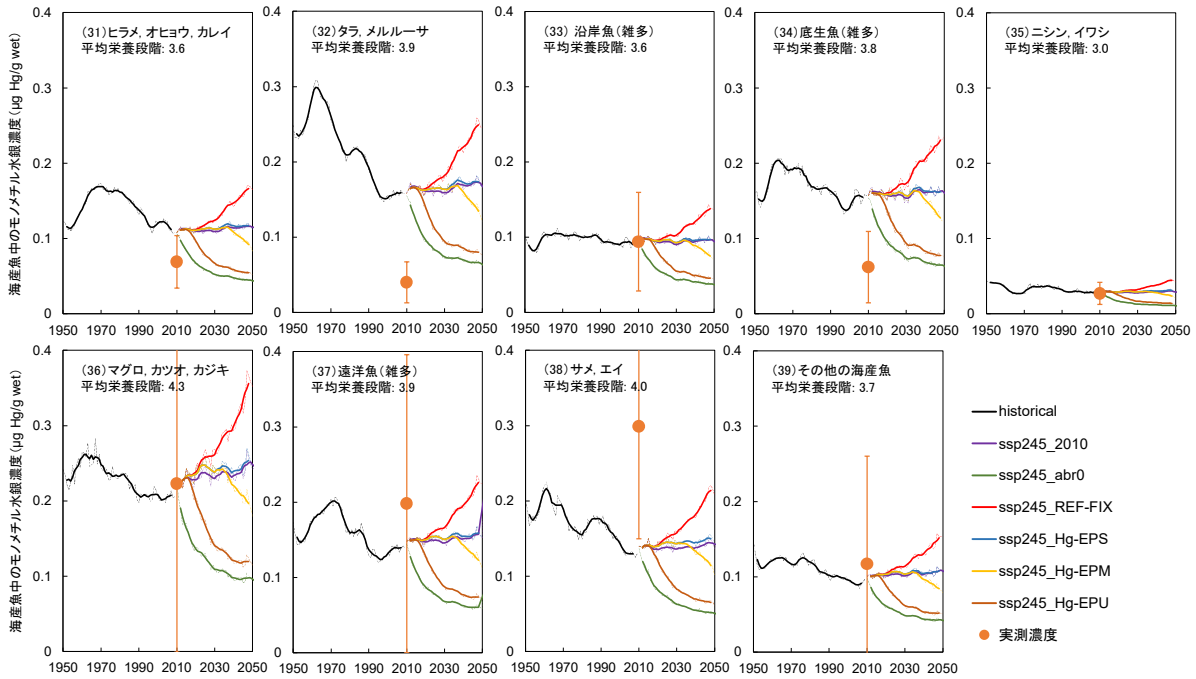


図1-14 海洋動植物の国際標準統計分類 (ISSCAAP) の海水魚分類 (分類31-39) 毎の魚類中モノメチル水銀の平均予測濃度と実測濃度 (文献値) の比較結果。将来の予測濃度は中庸な気候シナリオ (ssp245) の結果。

(3) 海産物中メチル水銀濃度予測に関する情報整理

構築した海産物データベースから、外洋回遊魚の総水銀濃度の対数値と推定された栄養段階にはかなり相関があることが知られており、同様の高い相関関係を示す結果を得た ($r^2 = 0.60$) (図1-15)。その線形近似式の傾きから、栄養段階が1つ上がるごとに、総水銀濃度が約4.9倍増加するということが示唆される。これは、これまでに報告されている栄養段階毎の水銀の濃縮係数の範囲内であった⁹⁾。

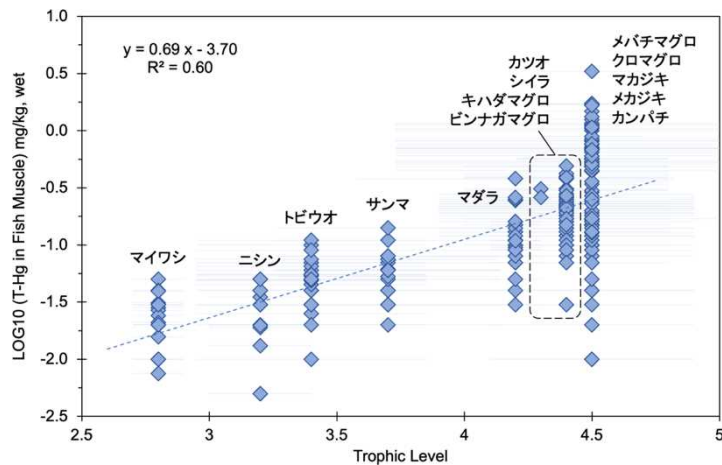


図1-15 LOG (総水銀濃度) と推定栄養段階の比較

サブテーマ1-2に提供した海産物中のMMHg濃度を計算では、食物網蓄積係数 (TMS) を用い、TMSには文献データの全球平均値 (0.21) を設定した。これは栄養段階が1つ上がるごとに、海産物中のMMHg濃度が5.18倍増加する値に相当し、上記外洋回遊魚の総水銀についての結果よりやや大きい値である。実測全球平均濃度と比較した結果、栄養段階の比較的大きい海産魚のグループにおいて、モデル予測濃度が実測濃度を過小評価する傾向がみられた。

全球海域面積の約7.4%のエリアに生息する沿岸魚についても、本研究で利用した栄養段階と総水銀

濃度の相関関係について検討した。その結果、沿岸魚の浮魚と、沿岸底生魚の栄養段階と、その総水銀濃度との相関関係は、外洋回遊魚ほど高い相関関係を示さなかった（図1-16）。魚類中の水銀濃度は栄養段階の他に、その年齢や排出効率などの生物学的影響や、エサ生物の水銀濃度や生息深度などの生態学的な影響をも受けることが知られており⁹⁾、全球モデルで予測するのは空間分解度と計算資源に関して検討をしていく必要がある。

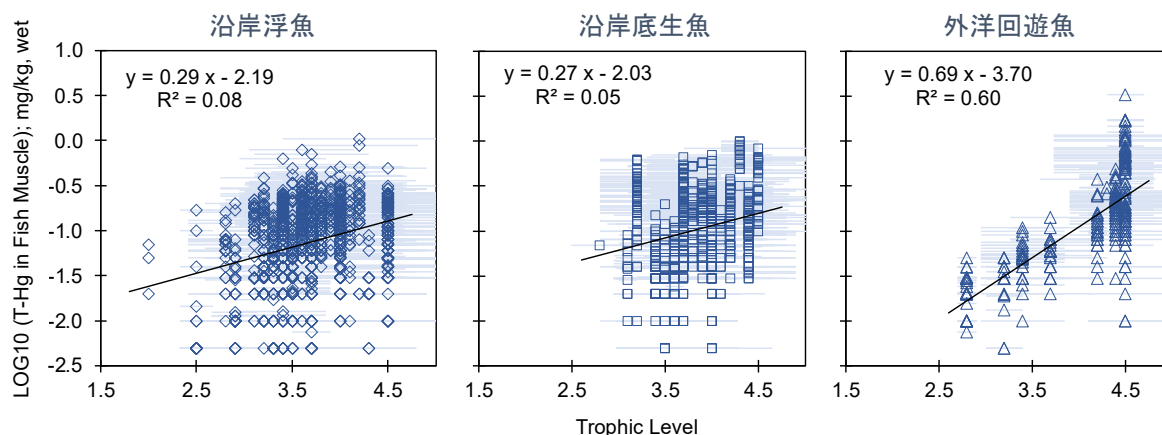


図1-16 沿岸に生息する魚類中総水銀濃度と推定栄養段階の比較

国連環境計画の評価レポートでは、北極域や高緯度地域に生息している生物中の水銀濃度は、長期的には減少していることが示された⁹⁾。我が国においては、1960年代からの高度経済成長期に悲惨な水銀汚染が発生して以後、ライフサイクル内での水銀の使用量を削減してきた。その有効性を環境試料中の水銀モニタリング結果から評価することは、今後の水俣条約の有効性を評価する上でも重要となる。そこで構築したデータベースを用いて、比較的検体数が多い5種の日本近海で採取された海産物（アイナメ、スズキ、マダイ、クロムツ、ユメカサゴ）について可能な範囲で経年変化を図1-17に示す。その結果、これらの魚種は、1990年から1993年の平均値と比較して、2019年に極わずかだが、統計学的に増加していることが示された（図1-17）。しかしながら、暫定的な食品規制値の範囲内の増加であることと、魚類中の水銀濃度変動要因は複数存在するために、この要因は今後調査していく必要がある。

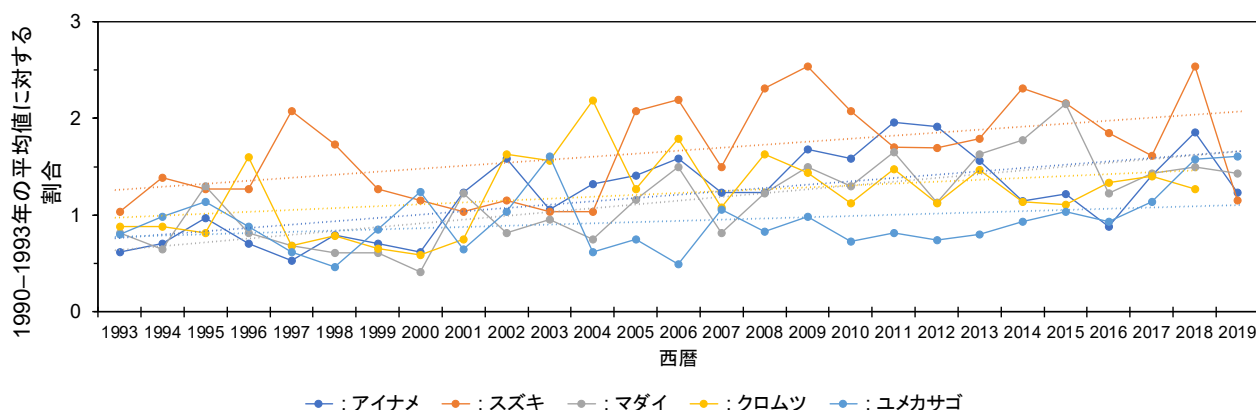


図1-17 日本近海の5種の海産物中総水銀濃度の1990年から1993年の平均値に対する割合の経年変化

5. 研究目標の達成状況

本研究は目標どおりの成果をあげることができた。例えば、海水中での水銀の形態変化に関する知見の蓄積については、2種類の水銀の安定同位体トレーサーを使い、その形態変化を追跡する分析技術を確認させた。さらに、コロナ禍で、多人数での調査に制約がある期間に、3年間で3度の西部北太平洋海域の調査に参加し、144サンプルの分析を行なった。また、将来の環境中の化学形態別水銀濃度の予測のために、将来の気候データ等の入力データセットを整備し、異なる気候変動シナリオと、テーマ2

の成果である複数の将来の水銀排出量シナリオを利用し、シミュレーションを行なった。サブテーマ2の海水中の化学形態別水銀濃度の結果と比較したのと同時に、全球レベルで、海産物中メチル水銀濃度の予測推定値の誤差が10倍未満であることも確認できた。こうした研究によって、将来の海産物中メチル水銀濃度を推定し、テーマ1のサブテーマ2のヒトへのメチル水銀曝露量とその推移予測に資するデータを提供することができた。

6. 引用文献

- 1) Kawai T. et al. (2020) Application of a new dynamic 3-D model to investigate human impacts on the fate of mercury in the global ocean. *Environ. Model. Soft.*, 124, 104599.
- 2) Lavoie R.A. et al. (2018) Mercury transport and human exposure from global marine fisheries. *Scientific Reports*, 8, 6705.
- 3) Streets D.G. et al. (2017) Total Mercury Released to the Environment by Human Activities, *Environ. Sci. Technol.*, 51, 5969-5977
- 4) 魚介類等の水銀汚染調査：1991～2019 東京都福祉保健局
- 5) 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. *Mar. Chem.* 107, 49-63.
- 6) Lehnherr, I., St. Louis, V.L., Hintelmann, H., Kirk, J.L., 2011. Methylation of inorganic mercury in polar marine waters. *Nat. Geosci.* 4, 298-302.
- 7) Munson, K.M., Lamborg, C.H., Boiteau, R.M., Saito, M.A., 2018. Dynamic mercury methylation and demethylation in oligotrophic marine water. *Biogeosciences* 15, 6451-6460.
- 8) Schaefer K. et al. (2020) Potential impacts of mercury released from thawing permafrost. *Nature Communications*, 11:4650.
- 9) Trudel, Marc & Rasmussen, Joseph. (2006). Bioenergetics and Mercury Dynamics in Fish: A Modelling Perspective. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 63. 1890-1902. 10.1139/F06-081.
- 10) UNEP, 2019. Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals. UN Environ. Program. Chem. Heal. Branch Geneva.

II-2 海洋環境での形態別水銀の分布と分配に関する研究

環境省国立水俣病総合研究センター

環境化学研究室

環境化学研究室

丸本 幸治

多田 雄哉

[要旨]

化学形態別水銀全球モデルの精緻化に資するため、地球規模で俯瞰してデータが不足している北太平洋西部海域における海水中のpmolレベルの化学形態別水銀濃度分布を把握し、その分布を決定している環境因子の検索を行った。同時に、プランクトンのメチル水銀分配係数の実測値を得ることを目的とした。さらに、全球モデルによる気候変動を考慮した海産物中メチル水銀濃度の将来予測を支援するために、気候変動による水温変化を想定して実験的に3種類の優占植物プランクトン（珪藻、ブラシノ藻、クリプト藻）による水銀の取込速度と機構に関する知見を取得した。海水中水銀の形態別分布を把握するため、はじめにジメチル水銀（DMHg）の定量法を確立し、DMHgとモノメチル水銀（MMHg）の分別定量が可能となった。次に、北太平洋西部における3つの研究航海にて海水中のMMHg、DMHg、金属水銀（Hg(0)）及び総水銀（T-Hg）の濃度を実測し、T-Hg濃度から上記3形態の濃度を差し引くことにより二価水銀化合物（Hg(II)）の濃度を算出して、海水中の主要な4つの水銀の形態の濃度とT-Hgに対する存在割合に関する情報を得た。調査海域における海水中水銀はどの形態も水深が深くなるにつれて濃度が高くなっており、MMHg及びDMHgは表層ではほとんど検出されなかった。そのため、MMHgとDMHgはリサイクル型、Hg(0)、Hg(II)はリサイクル型とスキヤベンジング型の混合型の鉛直分布であると判断される。調査海域ではMMHg濃度よりDMHg濃度の方が高く、中深層と深層における総メチル水銀に対するDMHgの割合は70～80%であった。この割合は他の海域に比べて高い傾向にあるが、その要因は明らかでない。MMHg、DMHg、Hg(0)は、海水中の溶存酸素濃度が低下している水塊において高濃度となる傾向がみられ、還元的な環境下における生成の可能性が示唆された。また、同海域における海水—プランクトン間のメチル水銀分配係数は $10^{4.5} \sim 10^6$ 程度であり、他の海域における値と同程度であったが、分配係数は南から北にかけて、またサイズが大きくなるにつれて高くなるという知見を得た。本研究で得られた海水中水銀の形態別濃度の実測値をモデル推定値と比較し、深層のMMHg濃度及び中深層・深層のDMHg濃度を除いて両者は1/2～2倍の範囲内で一致していた。プランクトン中の総水銀濃度及びMMHg濃度についても両者の値はオーダーが一致しており、モデル推定値の有用性が証明された。一方、気候変動による生息水温の上昇を想定した植物プランクトンへのメチル水銀取込実験の結果から、珪藻は緑藻及びクリプト藻に比べてメチル水銀の分配係数が大きく、温度に対する変化も大きい知見を得た。このことから、植物プランクトン系統群によって水温変化に対するメチル水銀取込量が異なることが明らかとなり、緑藻やクリプト藻が優占する低緯度の海域では気候変動に対する応答性が小さいことが予想された。また、取込速度は細胞サイズが小さい緑藻で大きく、サイズに依存することもわかった。これらの結果は、モデルによる将来予測に資する貴重なデータであると共に、水俣条約の有効性評価を実施していく上で長期的なモニタリング地点として適切な地域を選定するための有益な情報となり得る。

1. 研究開発目的

水銀データが不足している北太平洋西部を調査対象海域とし、海水中のモノメチル水銀（MMHg）、ジメチル水銀（DMHg）及び無機水銀（金属水銀（Hg(0)）及び二価水銀化合物（Hg(II)）の濃度及び総水銀に対する存在割合を水平・鉛直方向について明らかにする。また、モデル計算により海産物中メチル水銀濃度を推定するとき重要となる海水—プランクトン間の分配係数の実測値を得る。さらに、植物プランクトン培養株を用いたメチル水銀及び無機水銀（二価水銀）の添加培養実験を行い、それらの取込速度と分配係数を調べる。この培養実験では気候変動を想定した環境条件を設定し、取込速度や分配係数の変動を追跡する。これらの観測と室内実験により水銀の全球モデル（FATE-Hg）の高精度化、水俣条約における人為起源排出の削減対策の有効性評価に資する情報を得る。

2. 研究目標

地球規模で俯瞰してデータが不足している北太平洋西部海域における海水中のpmolレベルの化学形態別水銀濃度分布を把握するため約300サンプルの分析、そして、その分布を決定している環境因子の検討を行うのと同時に、150サンプル程度の海水中の溶存成分及び懸濁態成分のメチル水銀分配係数を明らかにして、化学形態別水銀全球モデルの精緻化に貢献する。さらに、実験的に3種類の優占植物プランクトンによる水銀の取込速度と機構に関して知見を取得し、サブテーマ1に海産物中メチル水銀濃度の将来予測に必要な情報を提供する。

3. 研究開発内容

海水中のMMHg及びDMHgの分別定量法を確立した。この方法では、MMHgの分析は従来の環境省水銀分析マニュアル及び誘導体化-原子蛍光検出法を組み合わせたハイブリッド法により測定するが、その前に海水試料を窒素ガスパージしてガス態のDMHgを炭素系樹脂に吸着させることにより両者を分別定量している。日本近海でこれまで実施した海洋観測結果から、メチル水銀 (MeHg; MMHgとDMHgの両方を含む) は沿岸表層にはほとんど含まれず、外洋域の水深200m以深に豊富に存在するため、上記分別定量法の妥当性評価のために外洋の中深層海水を採取する海洋観測を実施した (図2-1のKM20-08航海及びKM22-02航海)。また、北太平洋西部海域の東経155度線において実施されたKH-22-07航海に参加し、クリーン採水によって得られた海水中のガス状のHg(0)とDMHgを採取後直ちに適切な捕集管に捕集し、船上で分析を行った。MMHg分析用及び総水銀 (T-Hg) 分析用の試料も適切な保存試薬を添加して冷蔵保存し、航海終了後に実験室に輸送して分析を行った。表2-1に本研究における海洋観測地点情報をまとめた。なお、緯度と経度は10進法で記載している。

海水-プランクトン間のMMHg分配係数を求めるため、気候変動の影響を受けやすいとされている親潮海流域においてプランクトン試料の採取を行い、さらに、データが極めて希薄な西部北太平洋亜熱帯-亜寒帯域においても試料採取を行った。親潮海流域では水産研究・教育機構の北光丸を用いた調査航海 (2021年5月) によって、北海道釧路沖から三陸沖までの5測点3深度 (水深10m、クロロフィル極大、60m) から採取した (図2-2)。ケブラー樹脂ケーブルとテフロンコートニスキンを使用してクリーン採水した後、海水中のプランクトンを異なる目合いのメッシュまたはメンブレンフィルター (0.2 μ m、3 μ m、20 μ m、180 μ m) を用いて多連濾過し、サイズ別に分画してプランクトン試料を得た。また、孔径0.2 μ mのフィルターを通過した濾液を溶存態水銀分析用試料とした。試料採取は各深度から実施したが、プランクトン中MMHg濃度が非常に微量 (検出限界濃度付近) であったため、分析は3深度の試料を混合して実施した。プランクトン中MMHg濃度の算出に関しては、プランクトン中含水率を95% (主に植物プランクトンを対象に用いられる値) と仮定して湿重量換算で算出した。またMMHg分配係数を求める際、海水中MMHg濃度は3深度の平均値を用いて算出した。一方、北太平洋西部亜熱帯-亜寒帯域の試料については学術研究船白鳳丸KH-22-7次研究航海 (2022年7月~8月) において、東経155度線の赤道から北緯40度までの5測点から採取した (図2-1参照)。100 μ m以上のプランクトンに関しては、NORPACネットを用いた鉛直曳き (表層から水深80~175mまで) により採取した後、さらに異なる目合いのテフロンメッシュを用いてサイズ分画し (100-500 μ m、500-1,700 μ m、>1,700 μ m)、これらの試料に対してT-Hg並びにMMHg分析を実施した。小型 (180 μ m以下) のプランクトンについても詳細なデータを得るため、海水を採取後、孔径0.2 μ m、3 μ m、20 μ m、180 μ mのフィルターを用いて濾過することで試料を採取したが、使用したフィルターにMMHgのコンタミネーションがみられたため、解析結果からは除外した。MMHg分配係数を求める際、海水中MMHg濃度は水深200 m以浅の平均値を用いて算出し、プランクトン中含水率を90% (主に動物プランクトンを対象に用いられる値) と仮定して湿重量換算で算出した。得られたプランクトン中T-Hg並びにMMHg濃度と、モデルを用いて算出した粒子態有機物中 (ピコプランクトン、ナノプランクトン、マイクロプランクトン、動物プランクトン、デトリタスの総和) のT-Hg・MMHg濃度との比較を行った。この際、粒子態有機物中 (モデル値) の値に関しては0 - 200mの平均値を用いた。また、プランクトン中含水率は粒子態有機物中含水率である94%に統一して再計算した値を用いた。

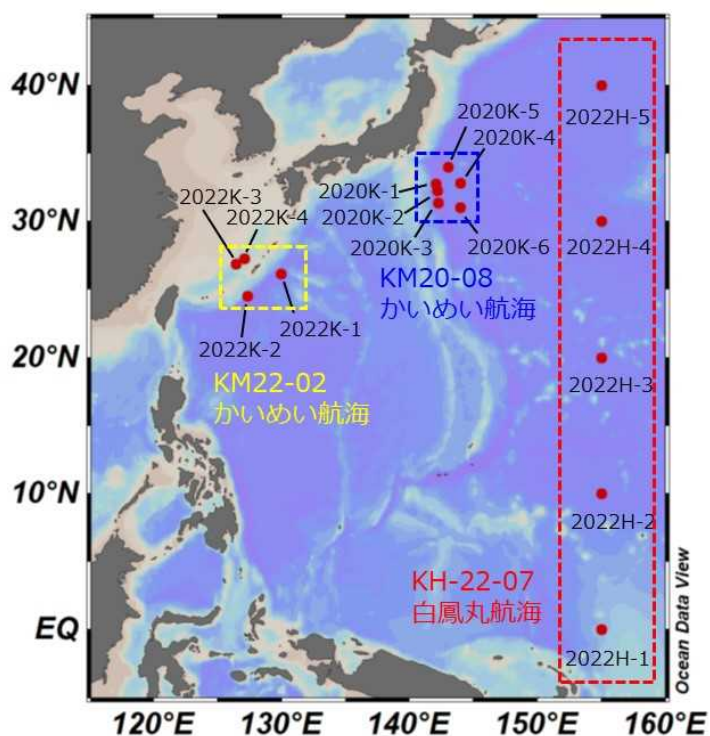


図2-1 本研究で参加した研究航海と海洋観測地点

表2-1 研究航海による海洋観測地点情報

研究航海	観測地点	緯度 (北緯)	経度 (東経)	水深 (m)	試料採取日 (JST)	備考 (航海時地点名など)
KM20-08	2020 K-1	32.886	141.991	8,548	2020/10/27	T3
	2020 K-2	32.244	142.165	9,447	2020/10/28	KM2008-2
	2020 K-3	31.322	142.222	9,642	2020/10/29	G1
	2020 K-4	32.833	144.000	5,874	2020/10/30	KM2008-07
	2020 K-5	34.000	143.000	5,145	2020/10/31	KM2008-09
	2020 K-6	31.000	144.000	5,812	2020/11/3	KM2008-05
KM22-02	2022 K-1	26.135	129.949	5,393	2022/2/3	
	2022 K-2	24.485	127.351	7,325	2022/2/6	
	2022 K-3	26.848	126.440	1,861	2022/2/5	
	2022 K-4	27.267	127.067	1,630	2022/2/8	
KH-22-07	2022 H-1	0.000	155.000	2,519	2022/7/7	OP-2
	2022 H-2	10.000	155.000	5,515	2022/7/12	OP-5
	2022 H-3	20.000	155.000	5,714	2022/7/15	OP-7
	2022 H-4	30.000	155.000	5,687	2022/7/19	OP-9
	2022 H-5	40.000	155.000	5,567	2022/8/15	OP-14

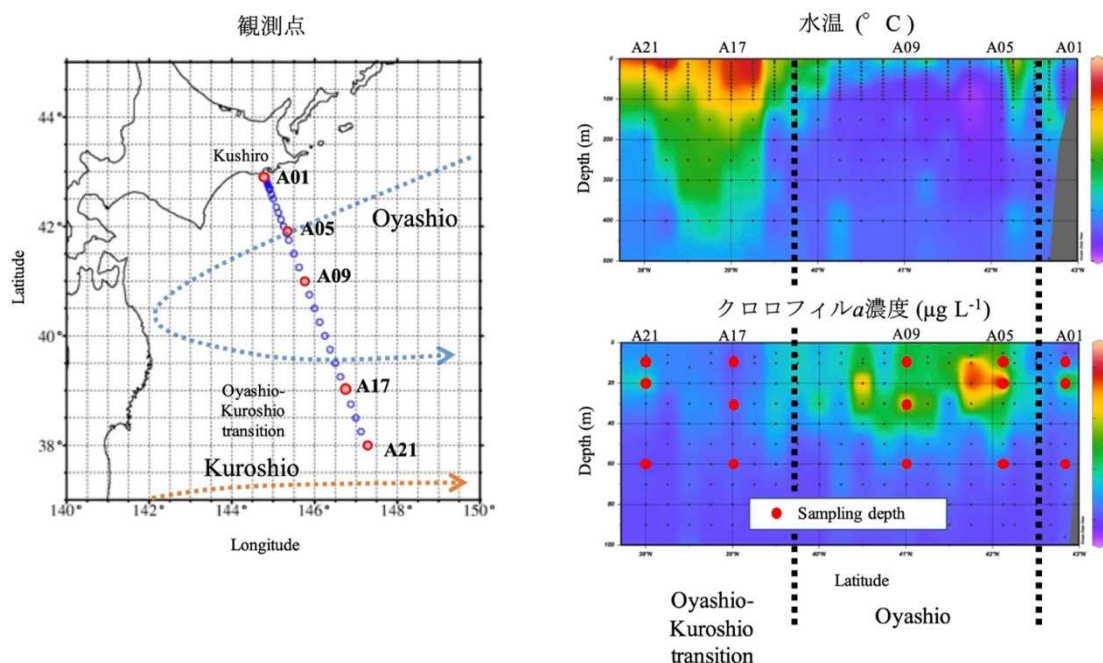


図2-2 親潮海流域における観測点と水温並びにクロロフィルa濃度の深度分布、試料採取深度

一方、気候変動に伴う水温変化による海水-植物プランクトン間MMHg分配係数の応答性を評価するため、北太平洋に優占して生息するプランクトン種である珪藻、クリプト藻、緑藻(それぞれ *Thalassiosira nordenskiöldii*, *Rhodomonas salina*, *Pycnococcus provasolii*)を用いたMMHg添加培養実験を実施した。本研究で用いた藻類の特徴及び実験条件を表2-2に示した。珪藻は比較的細胞サイズが大きく、低温を好み、主に西部北太平洋の高緯度域で優占する。一方でクリプト藻、緑藻は珪藻に比べて細胞サイズが小さく、生息可能な温度も15~30°Cと高いため、中緯度~低緯度に生息する。なお、実験を開始する前にこれらの藻類を培養するL1培地に含まれる元素がMMHg分析に影響を及ぼさないことも確認した。これらの外洋性植物プランクトンを無菌的に培養し、システイン結合型MMHg (CH₃Hg-Cysteine)を既知濃度(終濃度 1,000pg/L)となるように添加後、培養温度を変化させて一定時間培養した(それぞれn=4)。MMHg添加前及び1、3、5、8、24時間経過後に、孔径0.2µmのフィルターを用いて濾過し、溶存及び細胞画分の試料を取得した。溶存画分並びに細胞画分に対してMMHg分析を行った。また、培養実験におけるMMHg分配係数の算出に関しては、プランクトンの含水率を95%(主に植物プランクトンを対象に用いられる値)と仮定して湿重量換算で算出した。

表2-2 培養株の特徴とそれぞれの培養実験条件(温度勾配と培養時間)

培養株	細胞サイズ	生息可能温度	培養温度勾配	培養時間
珪藻	15-25 µm	2-15°C	2、5、10、15°C	1、3、5、8h
クリプト藻	5-13 µm	15-30°C	15、20、25、30°C	1、3、5、8、24h
緑藻	2-4 µm	22-26°C	18、22、26、30°C	1、3、5、8、24h

4. 結果及び考察

(1) 海水中のDMHgとMMHgの分別定量法の確立

はじめに文献調査を行い、DMHgに対する捕集効率が100%であることが確認されたカーボン系樹脂 Bond Elut ENV¹⁾を用いた捕集管(以下、BE Trap)を作成した。また、先行研究²⁾では、BE Trapを加熱してDMHgを脱着した後、700°Cの加熱炉でHg(0)に変換し、それを金アマルガム捕集管に捕集して

保存する方法が記載されていたため、この方法を採用した。しかしながら、ここで使用するBE TrapにHg(0)が少しでも吸着すると、DMHgの測定値に正の誤差を与える可能性があると思われたが、それに関する検討が記載された文献は見当たらなかった。また、他の揮発性Hgの影響も考慮する必要があるため、それらの検討を行った。なお、DMHgは毒性が強く、取扱が困難なため、代わりに標準溶液として塩化メチル水銀(CH₃HgCl)を使用し、エチル化ホウ素ナトリウムで誘導体化してガス化したエチルメチル水銀(CH₃HgC₂H₅; EtMeHg)をBE Trapに捕集した。その後金アマルガム捕集管に移送して検量線を作成した。その傾きは、Hg(0)の標準ガスで作成した検量線の傾きとほぼ一致した。一方、BE Trapと金アマルガム捕集管を連結し、ポンプで0.5 L/minで吸引しながらBE Trapの上流側から既知量のHg(0)の標準ガスを添加してBE Trapへの吸着を調べた。その結果、添加したHg(0)は金アマルガム捕集管にほぼ100%捕集されることを確認した(表2-3)。すなわち、海水中においてガス態として存在し、窒素パージによって海水から放出されるHg(0)はBE Trapには吸着しないことがわかった。一方、これまでDMHgの捕集剤にも使用されてきたTenax捕集管をBE Trapの代わりに取り付けたときのHg(0)の回収率は85%程度あり、添加したHg(0)の約15%がTenax捕集管に吸着することもわかった。そのため、DMHgの分析にTenax捕集管を使用している過去の報告値は一部Hg(0)が含まれている可能性があり、注意を要する。

表2-3 水銀標準ガスを添加した時のBE TrapとTenax捕集管のガス透過率比較

		BE Trap (n = 6)	Tenax Trap (n = 6)
Hg(0)透過率 (%)	Ave. ± SD	103.9 ± 1.2	87.1 ± 3.8
	(Min. - Max)	102.6 - 105.6	81.5 - 90.9

実際の海水試料の分析に適用するにあたり、MMHgが窒素パージにより揮発してDMHgとして定量されることがないかを確認するため、MMHg及びDMHgをほとんど含まない外洋表層海水に塩化メチル水銀、水酸化メチル水銀(CH₃HgOH)、システイン態メチル水銀(CH₃Hg-Cysteine)の標準溶液を既知量添加し、窒素パージしたガスを金アマルガム捕集管に捕集したところ、捕集管にHgは検出されなかった。窒素パージ後の海水も回収してMMHgを分析したところ、いずれの形態のMMHgもほぼ100%が海水中に残留することを確認した(表2-4)。これらに加えて、無機水銀の影響も調べるため、既知量の塩化第二水銀HgCl₂を外洋表層海水に添加し、窒素パージして捕集管に吸着したHgを調べたところ、水銀は検出されなかった。これらのことから、海水を窒素パージしてBE Trapに捕集される水銀はDMHgのみであることが示唆され、それをHg(0)の標準ガスで作成した検量線により定量可能であることがわかった。本研究で確立したDMHg分析法の妥当性を評価するため、従来法であるMeHgとMMHgの分析値の差から求めたDMHg濃度と比較した。KH-22-07航海の2022H-1地点で採取した海水中のDMHg濃度は、従来法で得られた値と概ね値が一致した(図2-3)。

表2-4 窒素パージ後の海水中MMHgの回収率

Added MMHg STD Composition	CH ₃ HgCl (n=3)	CH ₃ HgOH (n=3)	CH ₃ Hg-Cyctein (n=3)
Added Amount (pg)	100.0	100.0	115.0
N ₂ Purged MMHg Measurement (pg)	106 ± 4.7	106 ± 1.0	113 ± 2.4
Recovery (%)	106 ± 4.7	106 ± 1.0	98 ± 2.6

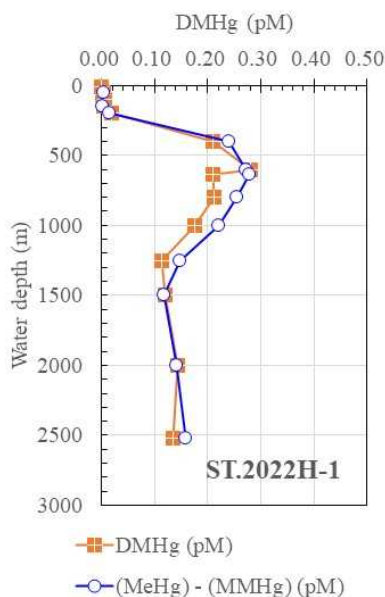


図2-3 BE Trapを使用した方法と従来のMeHgからMMHgを差し引く方法とで得られたDMHg濃度の比較

(2) 北太平洋西部における海水中水銀の形態別濃度分布

図2-4には伊豆・小笠原海溝で採取した海水中のT-Hg濃度の鉛直分布を示した。図2-3には海溝部の測定の中央に位置する2020K-2地点における水温と塩分の鉛直プロファイルも示している。なお、他の2地点も水温・塩分濃度の鉛直プロファイルはほぼ同様であった。同海域では水深約50mあたりで水温、塩分躍層がみられ、水深50mから300m程度まで塩分濃度が高い層が観測されている。300m以深では水温及び塩分濃度は共に低下するが、水深1,000m付近から塩分濃度のみが上昇し、水深3,000m以深から超深海9,000mに至るまで水温と塩分濃度はほぼ一定である。表2-5に表層から超深層までのT-Hg濃度及び溶存ガス状水銀 (Dissolved gaseous Hg ; DGHg) 濃度の平均値を示した。海水中のT-Hg濃度は海表面で低いが、水温、塩分躍層より浅い亜表層で高く、塩分濃度の高い層及び水深1,000m付近まで濃度が低い傾向がみられた。それより深層ではバラツキがあるが、概ね水深が深くなるにつれて、濃度が高くなる傾向がみられた。海水中のDGHg濃度も海表面で低く、亜表層やクロロフィル濃度極大層で高い傾向がみられた。水深500m以深からやや低くなり、深度が深くなるにつれてやや濃度が高くなる傾向ではあったが、T-Hg濃度ほどの変動はなかった。海表面では水温が比較的高いため、大気への放出によってT-HgやDGHgの濃度が低かったと推察される。亜表層においてT-Hg濃度が高くなる要因は明らかではないが、海水密度 σ_t が22.7と低いことから沿岸水の流入による影響の可能性はある。水深50m～300mの高塩分濃度の層には黒潮が流れていると考えられるが、この層でT-Hg濃度が低くなる要因は不明である。しかしながら、黒潮は亜熱帯地域から東シナ海の表層を流れる暖かい海流であるため、その間に大気への放出によって水銀が失われ、海水中T-Hg濃度が低くなっている可能性がある。亜表層から水深500m程度まではT-Hgに対するDGHgの割合が70～90%となり、海水中HgのほとんどがDGHgとして測定されるガス状のHg(0)もしくはDMHgであることが示唆された。ガス状のHg(0)とDMHgのどちらが優勢であるかを調べるにはMeHg及びMMHgの分析データを得る必要があるが、従来海水中の主要な形態であるとされてきたHg(II)は極めて少ないこととなる。また、本研究で得られているDGHgの割合は他の海域と比較して非常に高いことから、DGHgの分析過程において正の誤差を生じている可能性がある。このことを確認するため、外洋深層水へのアクセスが容易である久米島の沖合において水深800mの海水を採取し、DGHgの測定方法の再確認を行ったが、問題点となるような事象は見つからず、未だに誤差の要因となるものは明らかでなかった。しかしながら、さらなる検討を行い、この航海で採用していたろ過方法に問題があることがわかった。

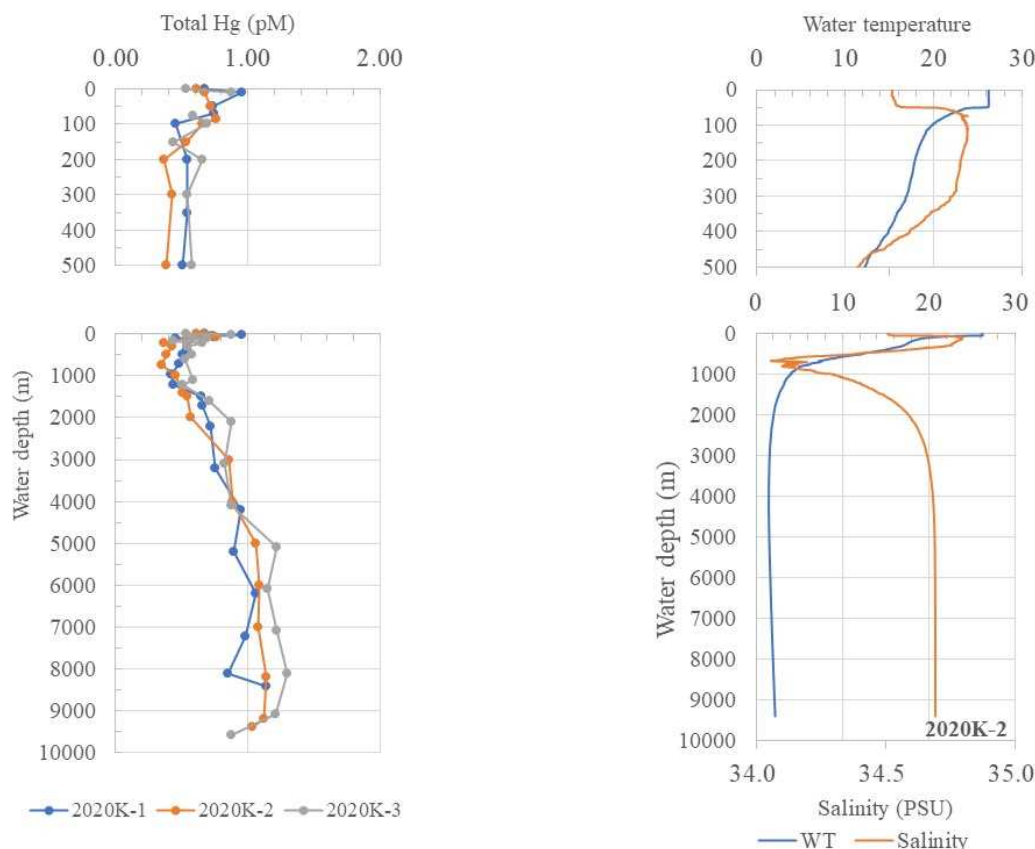


図2-4 伊豆・小笠原海溝の観測地点における海水中溶存態総水銀濃度（T-Hg）と水温・塩分濃度の鉛直分布

表2-5 伊豆・小笠原海溝における海水中T-Hg濃度およびDGHg濃度の平均値

水深 (m)		T-Hg (pM)	DGHg (pM)	n
10-200m	表層・亜表層	0.65±0.16	0.45±0.13	16
200-1,000m	中深層	0.47±0.07	0.30±0.11	11
1,000-6,000m	深層	0.77±0.21	0.27±0.11	21
6,000-10,000m	超深層	1.09±0.13	0.33±0.13	13
10-10,000m	全深度	0.75±0.26	0.33±0.14	61

2022年2月に実施したKM22-02航海において、ろ過方法の検討を行った。同じ海水試料について国際的な海洋観測プログラムGEOTRACESで普及しているフィルターカートリッジを用いた加圧式ろ過方法³⁾と吸引ポンプとフィルターによる吸引ろ過方法で処理したろ過海水の水銀値を比較したところ、加圧式ろ過方法の方が高い値と示すことが多く、また逆に低くなることもあった。海水の混合は密度によって概ね支配されており、密度がほぼ同じである水深3,000m以下では物質濃度が急激に変動しないことが予想される。しかしながら、加圧式ろ過法での値の方が吸引ろ過法での値に比べて濃度変動が大きく、また表層においてもクロロフィル極大層等で採取した海水で差が顕著であり、加圧式ろ過の方が鉛直分布のバラツキが大きかった。加圧ろ過法ではフィルターカートリッジを超純水で洗浄して使い回すため、試料間でのコンタミネーションやカートリッジ内での局所的な化学反応などが起こっていることが予想される。しかしながら、水銀濃度の変動が大きくなる詳細なメカニズムは明らかでない。ろ過方法の比較の結果から、KM22-02航海及びKH-22-07航海では吸引ろ過方法を採用したが、この方法では海水中のガス状成分の揮発による損失が影響する可能性もある。ガス状のHg(0)及びDMHgについては、どちらかの方法による値が一方向的に高かったり、低かったりという偏りもなく、T-Hg濃度については両者のろ過方法で得られる値の差は比較的小さいことから、現在のところ揮発によ

る損失はあまり影響していないと考えている。Hgは原子量が高い金属であり、ガス態となっても空気より重いため、窒素パーズ等で強制的に海水中から追い出さない限りは容易に抜け出ないと推察される。

図2-5と図2-6に東シナ海・琉球海溝及び東経155度線において 吸引ろ過法によって得られたT-Hg濃度の鉛直分布を示した。琉球海溝におけるT-Hg濃度は0.28~1.89pMの範囲であり、表層で低く、水深が深くなるにつれて高くなっており、リサイクル型とスキャベンジング型の混合型の鉛直分布であった。これは東経155度線における結果でも同様である。最も濃度が高かったのは東シナ海の2022K-4地点における水深1500m付近であり、この地点の海底に存在する伊是名海穴といわれる熱水域の影響によるものと推察される。熱水域におけるT-Hg濃度は周辺の濃度よりも10倍程度高いとの報告もあるが⁴⁾、同程度の水深で比較すると、本研究で得られた値は他の地点の2倍程度であった。熱水活動域では高濃度の金属と硫化水素が放出されているが、近傍で硫化物として沈着除去されるので、遠方までは輸送されない。また、熱水からの距離によって濃度は大きく変動するものと推察される。これは水銀についても同様であり、海洋全域の海水中水銀に与える影響は小さいと考えられている⁵⁾。

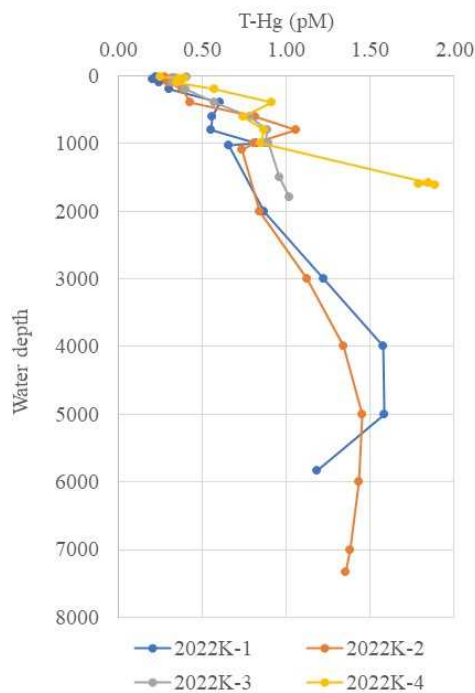


図2-5 東シナ海・琉球海溝の観測地点における海水中溶存態総水銀濃度（T-Hg）の鉛直分布

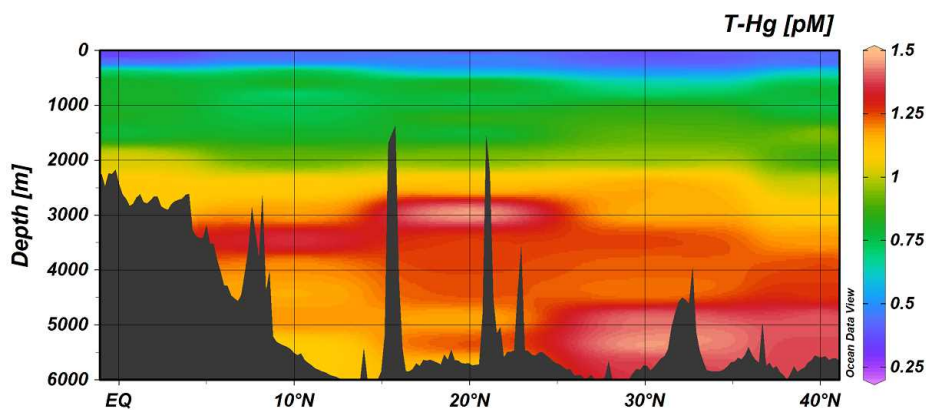


図2-6 北太平洋西部海域東経155度線の観測地点における海水中溶存態総水銀濃度（T-Hg）の鉛直・水平分布

東シナ海・琉球海溝及び東経155度線で得られたT-Hg濃度については、Lamborgら（2014）⁶⁾が提唱した方法に従って人為的Hgによる汚染度を評価した。図2-7に本研究によって得られたデータを解析した結果を示した。また、図2-8には他の海域における評価結果も示した。図中の点線は表層から沈降する有機物粒子中のHgとリン(P)の相関関係から得られる関係式である。これと海水中のT-Hg濃度と見かけの酸素消費量からレッドフィールド比に基づいて計算される再無機化リン酸濃度（Re-mineralized PO_4^{3-} ）の比を比較し、点線よりも上側にプロットされると、人為的に放出されたHgの影響を受けていることが示唆される。図より、調査海域の中深層水への人為的なHgの汚染度は低く、深層水への汚染度がやや高い結果となった。しかしながら、深層水の結果でも直線からの距離は近く、北大西洋の深層水や北極海及び南大洋の中深層水に比べて人為的なHgの影響は小さいと推察される。本研究における調査海域では、アジア大陸における人為的なHg放出の影響を受けやすい。とりわけ揚子江などの大型河川による海洋へのHg供給が大きく影響するものと思われるが、河川によって輸送されるHgはそのほとんどが海水と混合する河口域において沈降し、堆積物へと移行するため、外洋域まで拡散しないといわれている⁷⁾。また、深層水におけるT-Hgの滞留時間は数百年であることから⁸⁾、アジア大陸において人為的なHg放出が増えてきたのが20世紀後半であることを考えると、その影響はまだ顕在化していないものと推察される。

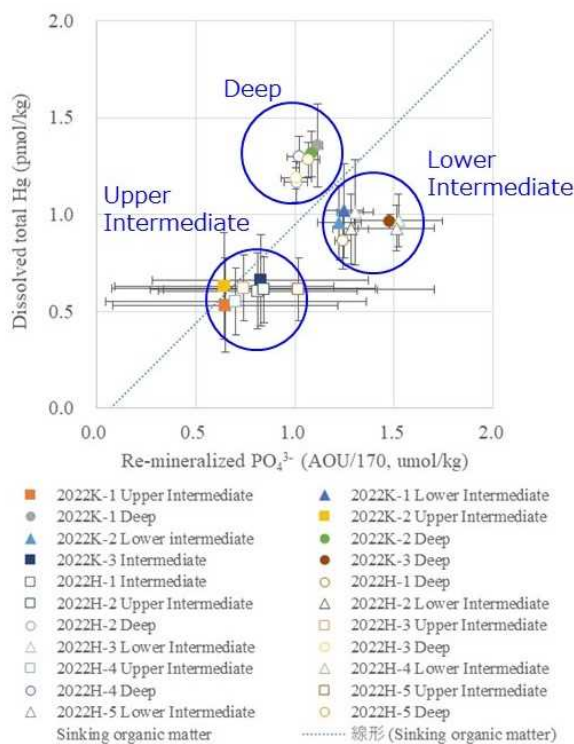


図2-7 レッドフィールド比に基づいた再無機化リン酸を指標とした海水中T-Hgの人為的な汚染度の評価（本研究における調査海域）＊図中の直線はLamborgら（2014）⁶⁾による評価軸

表2-6に東経155度線における各形態の水銀の平均濃度を、表2-7にMeHg濃度に対するDMHg濃度の平均割合を深度毎に整理した。なお、深度の区分は海水密度に基づいている。琉球海溝と同様に、この海域でも水深100mまでの垂表層におけるMMHgやDMHgの濃度は低かった。中深層及び深層におけるMMHgはほぼ同程度の濃度で分布していた。一方、DMHg濃度は水深が深くなるにつれて濃度が高くなっていった。この傾向はHg(0)及びHg(II)、T-Hgの濃度も同様である。T-Hg濃度に対する各4形態の割合はMMHgが最も低く $4.0 \pm 2.0\%$ 、DMHgとHg(0)が同程度であり、それぞれ $14.4 \pm 9.6\%$ 、 $20.8 \pm 7.2\%$ であった。MMHgとDMHgを合わせた総MeHgに対するDMHgの割合は垂表層で40%程度であるが、中深層及び深層では70～80%であり、DMHgが支配的であることがわかった。この割合は、北大西洋⁴⁾や太平洋南東部⁹⁾、北極海西部²⁾よりも高く、太平洋中央部亜熱帯域¹⁰⁾や北極海と大西洋の接続海域¹¹⁾、南大洋¹²⁾における値よりもやや高かった。

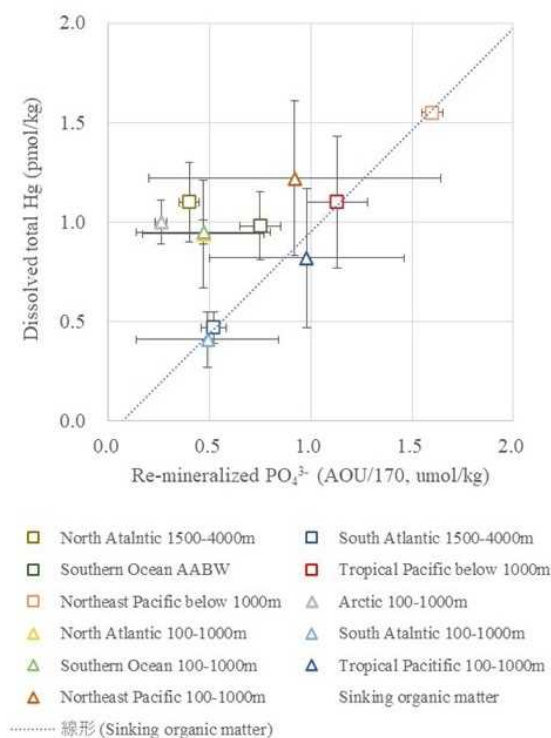


図2-8 レッドフィールド比に基づいた再無機化リン酸を指標とした海水中T-Hgの人為的な汚染度の評価（他の海域）＊図中の直線はLamborgら（2014）⁶⁾による評価軸

表2-6 北太平洋西部海域東経155度線における海水中水銀の形態別平均濃度（平均値±標準偏差）

Site	Depth	N	MMHg (pM)	DMHg (pM)	Hg(0) (pM)	Hg(II) (pM)	Total Hg (pM)
North Pacific 155°E line	Subsurface (10-100 m)	18	0.009 ± 0.008	0.008 ± 0.010	0.048 ± 0.014	0.322 ± 0.065	0.387 ± 0.075
	Upper Intermediate (100-1000 m)	36	0.036 ± 0.020	0.131 ± 0.091	0.169 ± 0.075	0.317 ± 0.082	0.654 ± 0.161
	Lower Intermediate (1000-3000 m)	25	0.040 ± 0.012	0.161 ± 0.055	0.193 ± 0.052	0.581 ± 0.160	0.975 ± 0.172
	Deep (Below 3000 m)	23	0.043 ± 0.015	0.200 ± 0.055	0.265 ± 0.049	0.759 ± 0.101	1.267 ± 0.105
	All depths	102	0.034 ± 0.019	0.132 ± 0.091	0.175 ± 0.089	0.482 ± 0.213	0.824 ± 0.338

表2-7 北太平洋西部海域東経155度線における海水中形態別水銀の存在割合（平均値±標準偏差）

Site	Depth	N	%MMHg	%DMHg	%Hg(0)	%Hg(II)	%DMHg/MeHg
North Pacific 155°E line	Subsurface (10-100 m)	18	2.4 ± 1.8	1.9 ± 2.1	12.7 ± 3.0	83.1 ± 4.9	38.5 ± 29.3
	Upper Intermediate (100-1000 m)	36	5.1 ± 2.1	18.0 ± 11.2	25.2 ± 8.0	51.7 ± 18.2	69.5 ± 18.6
	Lower Intermediate (1000-3000 m)	25	4.2 ± 1.3	17.0 ± 6.4	19.9 ± 4.4	58.9 ± 8.0	79.1 ± 5.1
	Deep (Below 3000 m)	23	3.4 ± 1.3	15.7 ± 3.8	21.1 ± 4.5	59.8 ± 4.1	81.4 ± 7.9
	All depths	102	4.0 ± 2.0	14.4 ± 9.6	20.8 ± 7.2	60.8 ± 16.0	69.1 ± 22.6

図2-9にKM22-02航海により琉球海溝の地点2022K-1で採取した海水中の形態別水銀濃度と各形態のT-Hg濃度に対する割合の鉛直分布を示した。T-Hg濃度と同様に、Hg(0)濃度やHg(II)濃度も表層から深層にかけて濃度が徐々に高くなっており、リサイクル型とスキャベンジング型の混合型の鉛直分布であると考えられる。一方、MMHgとDMHgの濃度は表層200m以浅ではほとんど検出されないか極めて低い濃度であり、中深層及び深層ではやや高くなっており、栄養塩濃度と同様のリサイクル型の鉛直分布であった。しかしながら、水深600~1,000mに極大値があり、栄養塩濃度の鉛直分布にはみられない濃度変動域もあった。この水深における濃度極大はHg(0)濃度でもみられており、過去の東シナ海の調査において測定されたMeHg濃度でも同様である¹³⁾。これらの海域では表層及び亜表層において黒潮海流が流れており、この深度には水温と塩分、海水密度から北太平洋中深層水(NPIW; North Pacific Intermediate Water)が流れていることが推察される。他の研究例でもNPIWでのMMHg及びDMHgの濃度極大が報告されており¹⁴⁾、本研究における結果もそれと合致する。総水銀に対する各形態の割合を調べると、水深600mから1,000mにかけてMMHg、DMHg及びHg(0)の割合が高く、Hg(II)の割合が25%以下まで大幅に低下している。この深度の溶存酸素濃度は100 μ mol/kg以下となっており、水深1,000m付近で極小値(60 μ mol/kg)となっていることから、海洋微生物の有機物分解に伴って沈降有機物中に取り込まれていたMMHgが溶出していることが推察される。また、微生物の呼吸による酸素消費が起こっているため、還元的な環境下において上記3つの形態のHgが生成しやすくなっていることも考えられる。

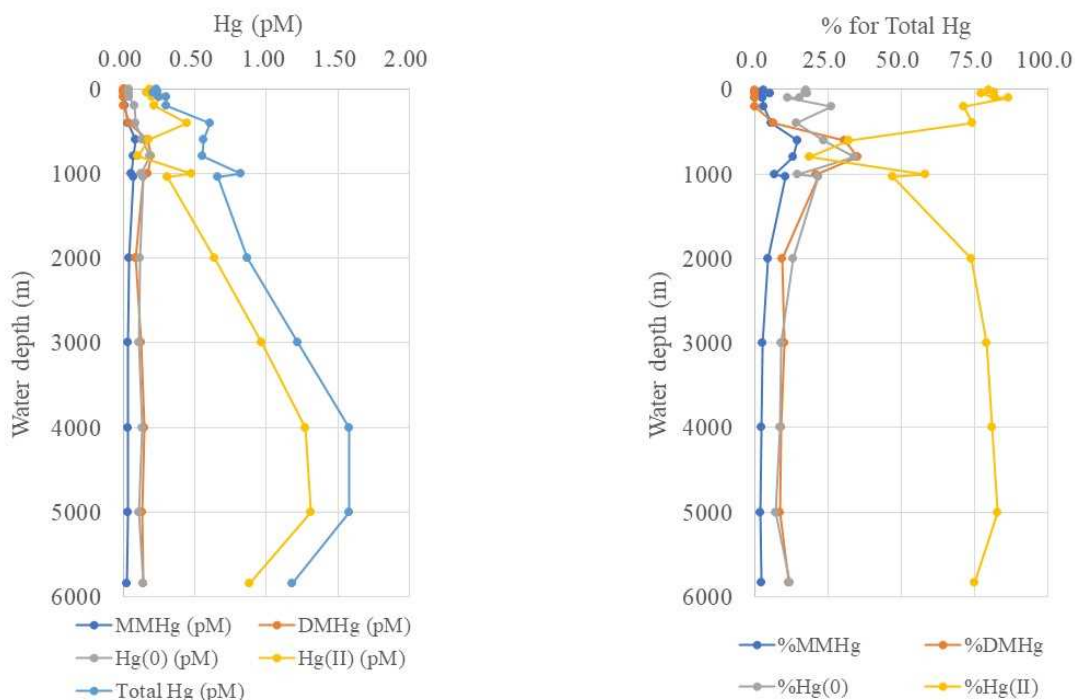


図2-9 琉球海溝における海水中形態別水銀濃度と各形態の割合の鉛直分布

このように海水中の溶存酸素が低下している深度においてMMHg、DMHg、Hg(0)の濃度が上昇する現象はKH-22-07航海で実施した東経155度線の南側でもみられている。図2-10~図2-13に東経155度線における各形態のHg濃度の鉛直・水平分布を示した。また、図2-14に同海域における溶存酸素の分布も示した。図2-14を見ると、溶存酸素濃度は地点によって違いはあるものの水深400mから1,500m付近まで100 μ mol/kg以下となっており、その酸素極小層の上端に帯状のMMHg、DMHg、Hg(0)の高濃度域が存在する。このことから、東シナ海や琉球海溝での観測結果と同様に、この海域でも有機物分解に伴うMMHgの溶出や還元性Hg形態の生成が起こっていることが推察される。各形態のHg濃度は深度の違いはあるものの北緯20度付近の水深3,000m以深で高濃度となっている層がある。この観測地点の近くには大きな海山があり、水深3,000m以下を流れる南極底層流が海山にぶつかることにより大小様々な渦が無数に発生していることが予想される。詳細は明らかではないが、このような渦の中心部に滞留し

ている物質の影響により局所的に高濃度になっている可能性がある。ところで、深層においてはDMHgの濃度が赤道から北緯40度にかけて次第に高くなる傾向がみられた。逆にHg(0)は南から北にかけて濃度が低下する傾向であった。海水の年代が古くなるにつれてDMHgの割合が増えるという報告もあり¹⁵⁾、太平洋の海水年齢は北に行くほど古くなるため、本研究の観測結果は過去の報告と合致する。しかしながら、海洋中でのDMHgの生成過程についてはほぼ未解明であり、北太平洋西部海域で% DMHg/MeHgが高くなる要因も明らかでない。そのため、今後のさらなる調査及び解析が必要である。また、DMHgが植物プランクトンや魚類等の生物相に移行するのかどうか、移行するならばどのように移行するのか等、DMHgの生物相への影響についても調べていく必要がある。

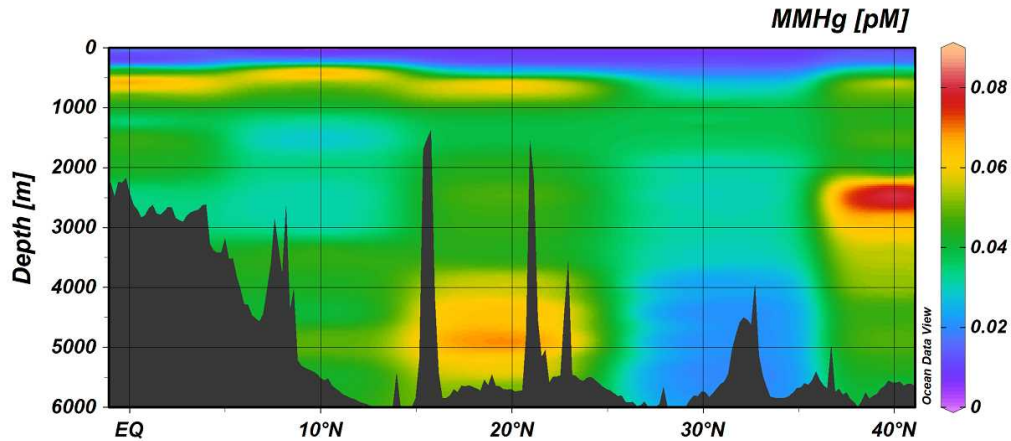


図2-10 東経155度線におけるMMHg濃度の鉛直・水平分布

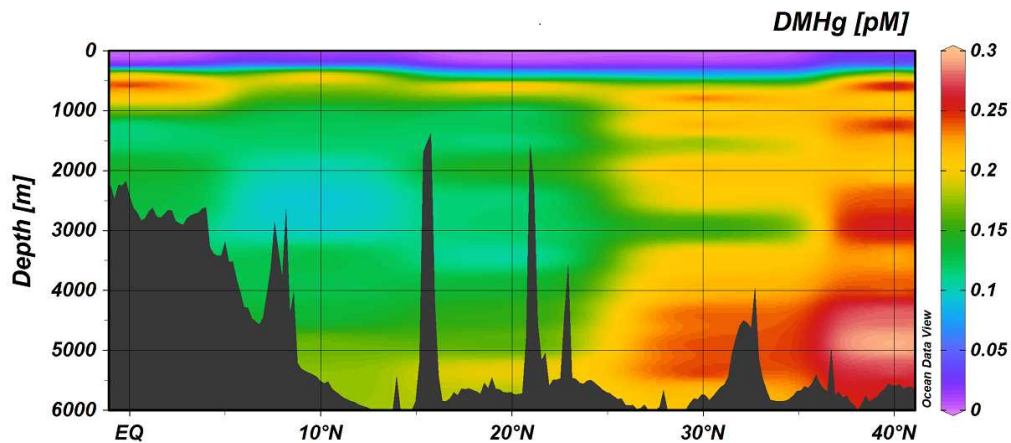


図2-11 東経155度線におけるDMHg濃度の鉛直・水平分布

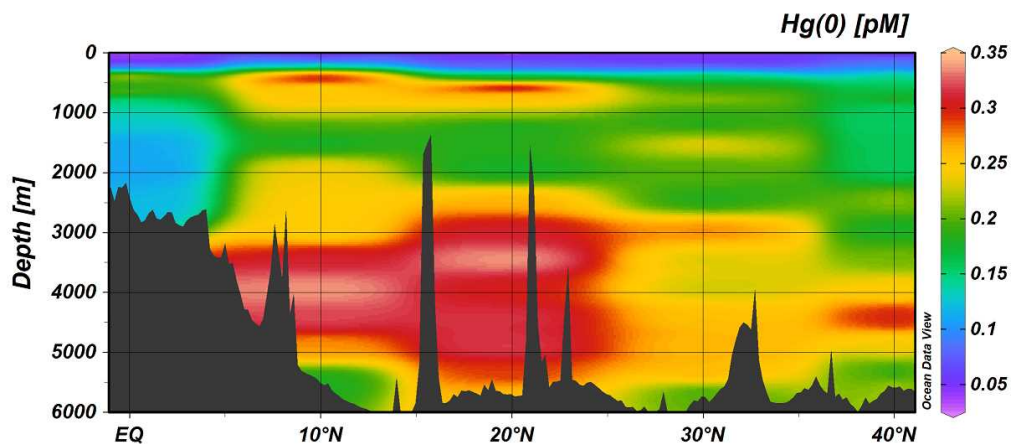


図2-12 東経155度線におけるHg(0)濃度の鉛直・水平分布

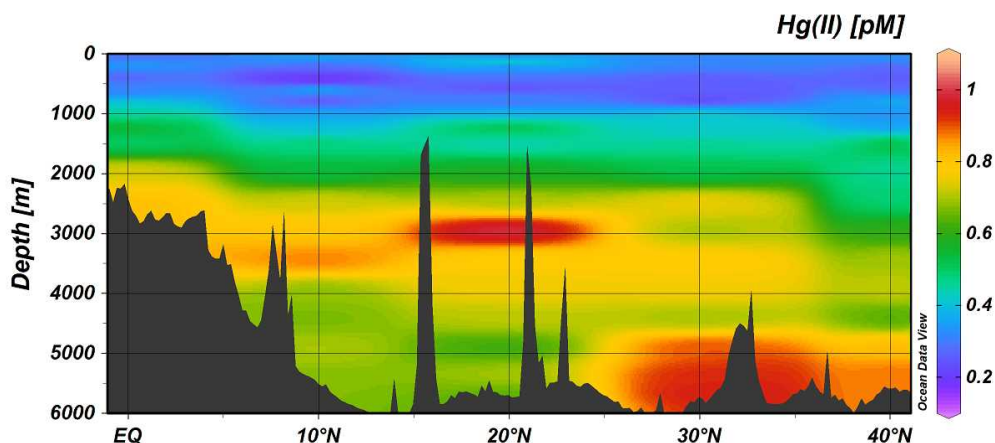


図2-13 東経155度線におけるHg(II)濃度の鉛直・水平分布

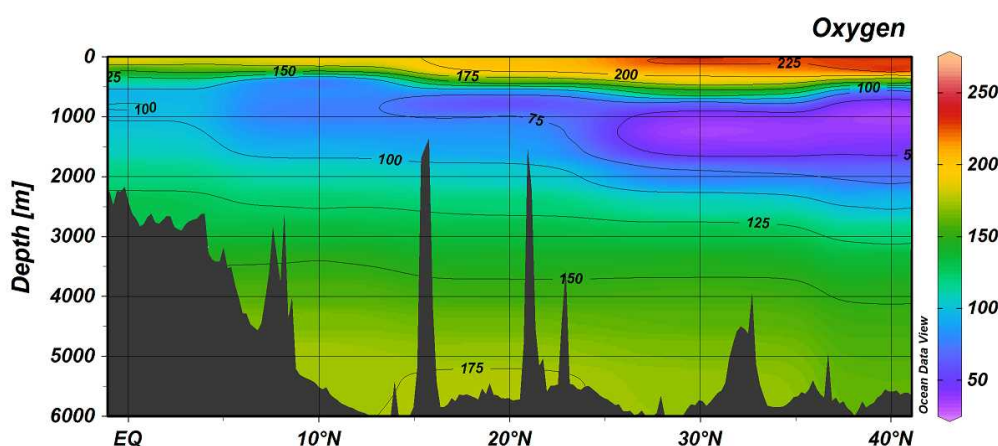


図2-14 東経155度線における溶存酸素濃度の鉛直・水平分布

北太平洋西部海域で得られた海水中形態別水銀濃度の実測値を、サブテーマ1のモデル推定値と比較した結果を図2-15に示した。両者の値の比較は表層0-70m、中深層70-1,000m、深層1,000m以深の平均値を算出して行った。図より、表層におけるモデル推定値は各形態の水銀について1/2~2倍の範囲で実測値とよく一致していた。また、中深層においてはDMHg濃度を除いて1/2~2倍の範囲で一致した。深層においてはMMHg濃度のモデル推定値が実測値に比べて過大評価であり、DMHg濃度では逆にモデル推定値の方が実測値よりも約20分の1と低くなり、過小評価していた。中深層や深層におけるDMHg濃度の生成過程や消失過程については未だに明らかでなく、それらの反応機構や反応速度定数に関するデータも欠乏していることから、モデルでの推定は極めて困難であると考えられる。しかしながら、プランクトンや魚介類の多くが生息する表層海水中の形態別水銀濃度はモデルでよく再現されていることから、このモデルで推定された海水中水銀濃度を基にプランクトンへの移行や魚介類への蓄積過程に関するさらなる推定を行っていくのは妥当であると言える。

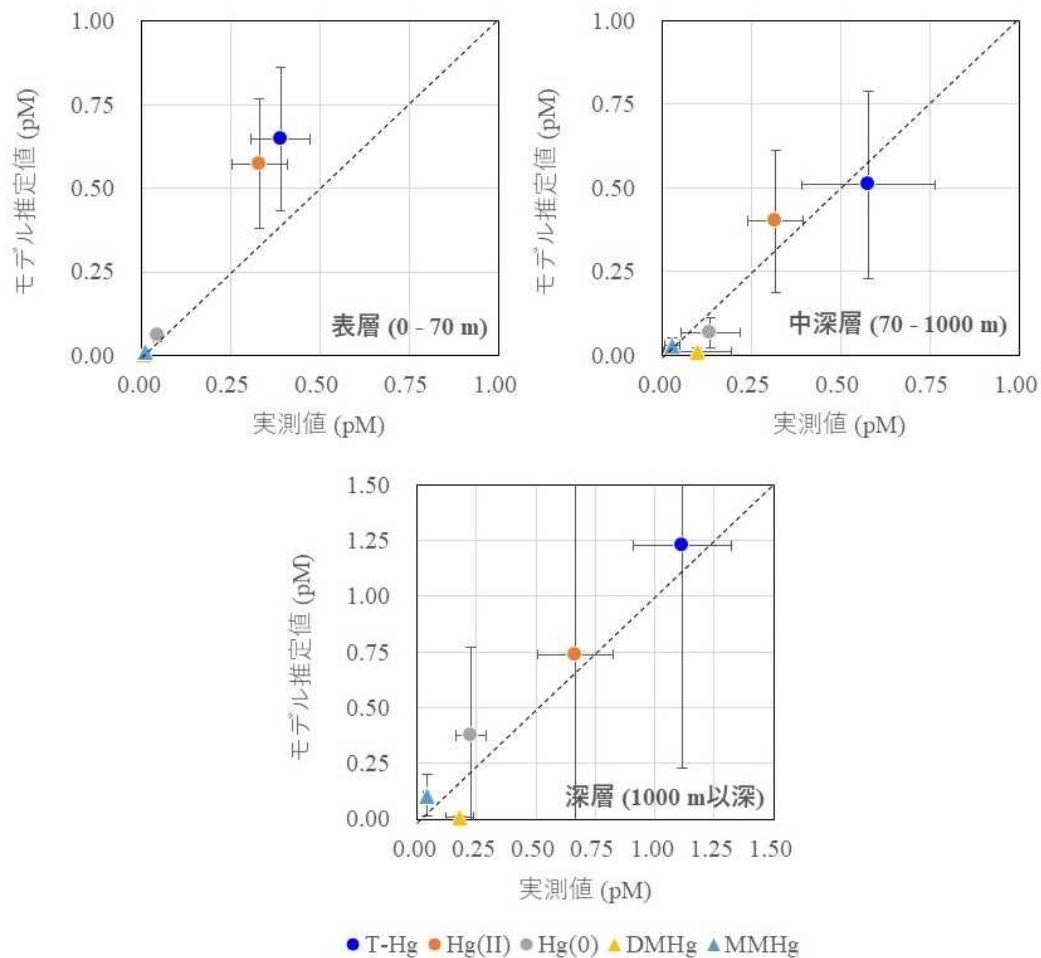


図2-15 北太平洋西部海域で得られた海水中形態別水銀濃度の実測値とサブテーマ1によるモデル推定値との比較 * 図中の点線は1:1の直線関係を表している。

(3) 親潮海流域並びに西部北太平洋亜熱帯-亜寒帯域における海水-プランクトン間分配係数

親潮海流域で取得した海水中並びにプランクトン中のMMHg濃度を図2-16に示す。海水中MMHg濃度は0.019~0.029pMの濃度で変化し、最も南方の測点 (A21) で低い値をとった。一方、プランクトン中MMHg濃度は、3-20 μ m画分及び20-180 μ m画分のプランクトンについては、南側の測点で比較的高くなる傾向を示した。また、いずれのサイズ画分においても、測点間で大きく異なることが確認された。この海域における水温、クロロフィルa濃度の分布 (図2-2) から、北から南にかけて水温が上昇し、逆にクロロフィルa濃度が低下する傾向がみられ、測点間で水塊構造が大きく異なっていたことが分かる。このため、親潮海流域においては水塊構造によってプランクトンへのMMHg濃縮効率が大きく異なる可能性が示唆された。MMHg分配係数については、>180 μ m、20-180 μ m、0.2-3 μ m画分において南方のSt. A21で最も高い値を示し、 $1.9 \times 10^4 \sim 2.9 \times 10^4$ L/kgの値をとった (図2-17)。この海域における水塊構造の結果から、St. A21は北方の測点と比較して水温が高く、低クロロフィルa濃度であり、親潮-黒潮移行域であったことがわかる。一方、プランクトンサイズ別のMMHg濃度の平均値は、0.2-3 μ m画分で 0.38 ± 0.14 、3-20 μ m画分で 0.29 ± 0.21 、20-180 μ m画分で 0.30 ± 0.14 、>180 μ m画分で 0.26 ± 0.11 pmol/g wet weight (以下、ww)であり、サイズの増大によるMMHg濃度の増加はみられなかった。これらのことから、親潮海流域においては、被食-捕食関係よりも水塊の違いがプランクトンにおけるMMHg濃縮過程を説明する上で重要である可能性が示唆された。

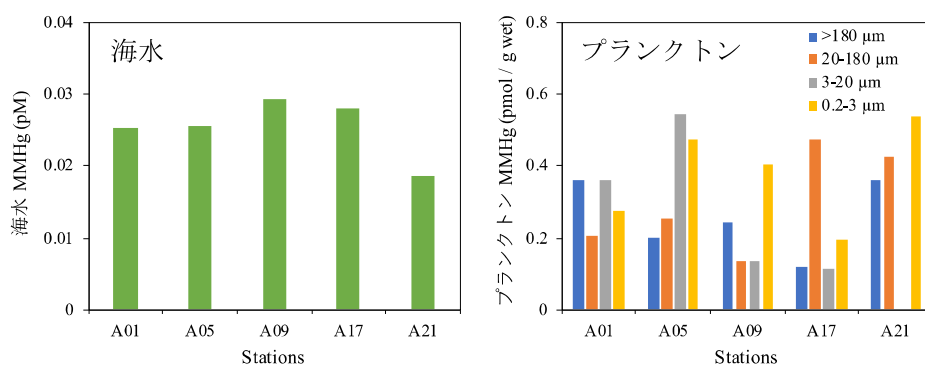


図2-16 親潮海流域の各観測点における海水中(左図)並びにプランクトン中MMHg濃度(右図)

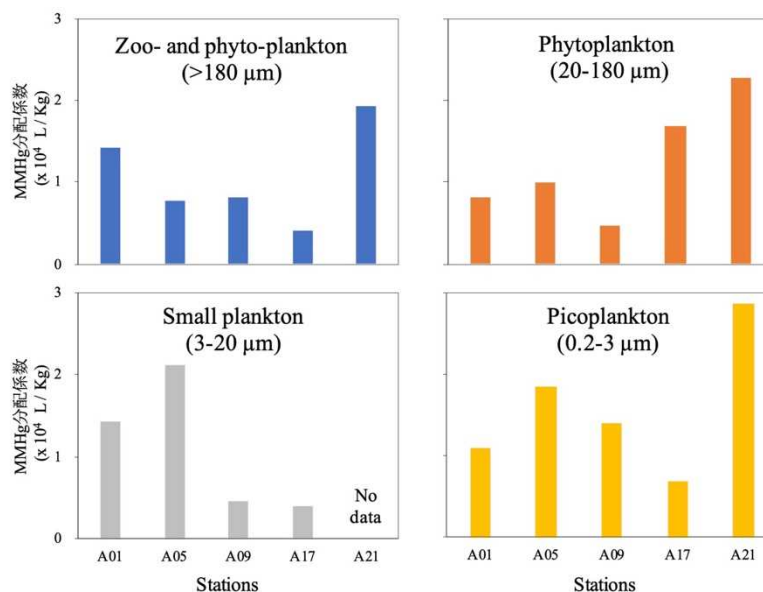


図2-17 親潮海流域の各観測点におけるプランクトンサイズ別MMHg分配係数

次に、北太平洋西部亜熱帯-亜寒帯域におけるプランクトン中T-Hg濃度並びにMMHg濃度の結果を図2-18に示した。図より、プランクトン中T-Hg濃度の平均値は、100-500 μm 画分で 17.2 ± 6.0 、500-1700 μm 画分で 10.2 ± 5.2 、 $>1700\mu\text{m}$ 画分で 17.1 ± 5.1 pmol/g wwであり、プランクトンサイズや観測点間で顕著な傾向はみられなかった。しかしながら、プランクトン中MMHg濃度は、全ての観測点においてプランクトンサイズの増大に伴うMMHg濃度の増加がみられた。さらに、全てのサイズ画分において南北で差が見られ、北方の観測点でプランクトン中MMHg濃度が上昇し、赤道(St. 2022H-1)と北緯40度(St. 2022H-5)を比較すると、特に $>1,700 \mu\text{m}$ 画分では、最大16倍も濃度が高いことが明らかとなった。また、プランクトンMMHgの分配係数を算出した結果(図2-19)、MMHg濃度と同様の傾向を示し、最も北側の測点(St. 2022H-5)で高い値をとり、100-500 μm 画分で最大 5.4×10^4 、500-1700 μm 画分で最大 5.6×10^4 、 $>1700 \mu\text{m}$ 画分で最大 5.8×10^4 (L/kg)となることが明らかとなった。MMHg Log分配係数に関して、既往研究の結果¹⁶⁾¹⁷⁾と比較すると、100-500 μm 画分で4.5-5.5、500-1,700 μm 画分で4.6-5.6、 $>1,700\mu\text{m}$ 画分で4.7-5.9であり、太平洋中央域の値と同程度であった(表2-8)。しかしながら、北太平洋西部亜熱帯-亜寒帯域ではプランクトンサイズの増大並びに北方の測点で増加する傾向がみられたため、この海域におけるプランクトンへのMMHg濃縮過程は被食-捕食関係に強く依存すること、また、分配係数は南北において1桁レベルで変動し、特に北太平洋西部の北側で増大する知見を得た。これまでの報告で、太平洋全域におけるカツオ中の水銀量を計測・比較した結果、北太平洋西部で高い値が観測され、北太平洋中央部と比べて1.5~2倍、南太平洋西部と比べると4~5倍高いことを報告している¹⁸⁾。これらの結果は、本研究で得られたプランクトン中のMMHg濃度の分布と一致することか

ら、これらの魚類への高い水銀蓄積は餌であるプランクトン中のメチル水銀と密接に関連している可能性が示唆された。

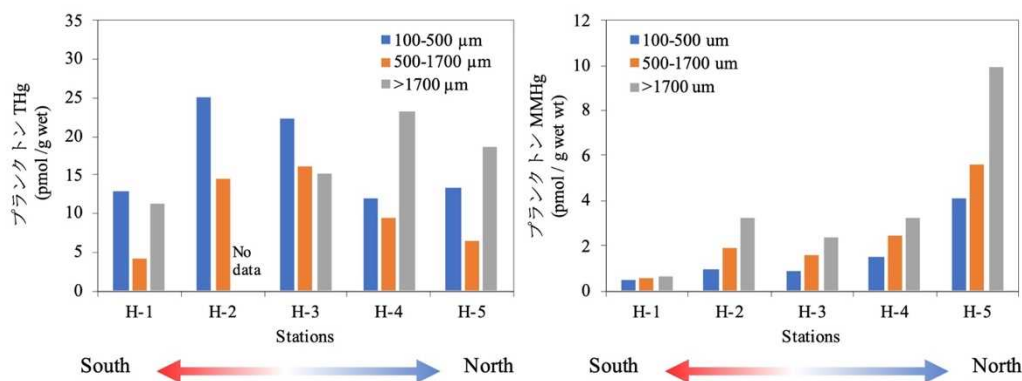


図2-18 北太平洋西部東経155度線におけるプランクトン中T-Hg濃度(左図)並びにMMHg濃度(右図)

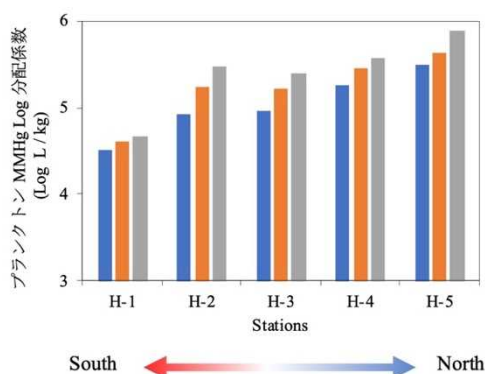


図2-19 北太平洋西部東経155度線におけるプランクトン Log MMHg分配係数

プランクトン中T-Hg濃度並びにMMHg濃度を、モデル計算で算出した粒子態有機物中のT-Hg濃度並びにMMHg濃度と比較した結果を図2-20に示した。この結果、T-Hg並びにMMHgのモデル推定値は実測値よりも低い値を取ることが分かった。とりわけ、T-Hg濃度については両者の差が大きく、実測値はモデル値の4~24倍高い値を示す結果となった。一方でMMHg濃度に関しては比較的両者の値の差が小さく、実測値はモデル推定値の2.2~4.7倍であった。また、MMHg濃度の緯度変化に関して、モデル推定値と実測値共に北側で増加する傾向がみられた。これらのことから、北太平洋西部におけるプランクトン中MMHgの海域分布に関してはモデルにより再現されている可能性が示唆された。

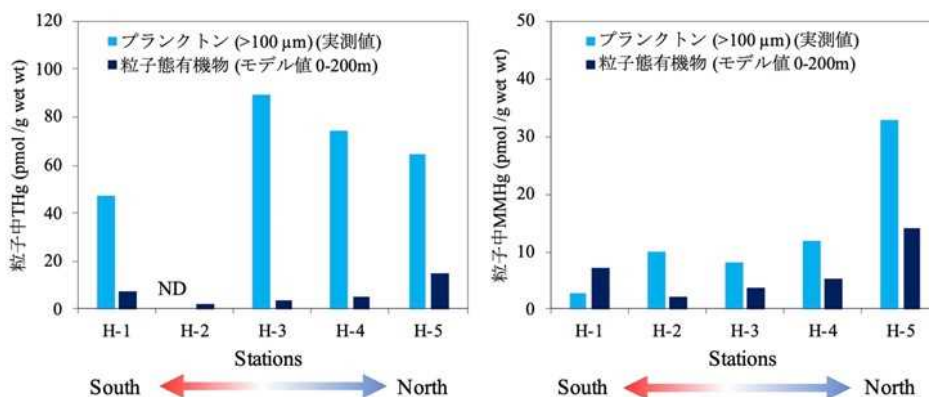


図2-20 プランクトン中(実測値)並びに粒子態有機物中(モデル値 0-200m)のT-Hg濃度(左図)及びMMHg濃度(右図)の比較

表2-8 他の海域におけるプランクトン中T-HgおよびMMHg濃度の平均値、MMHg Log分配係数

海域	プランクトンサイズ	T-Hg (pmol/g wet wt)		MMHg (pmol/g wet wt)		MMHg Log分配係数 (L/kg)	References
		Ave	SD	Ave	SD		
North Pacific Ocean	100-500 μm	17.15	6.03	1.57	1.45	4.5-5.5	This study
	500-1700 μm	10.15	5.19	2.43	1.91	4.6-5.6	
	>1700 μm	17.12	5.1	3.88	3.54	4.7-5.9	
Northwest Atlantic Ocean	0.2-200 μm	19.35	19.83	0.7	0.3	4.0-4.6	文献16
	200-500um	20.93	13.4	1.28	1.06	No data	
	500-1000um	19.11	13.85	2.24	1.64	No data	
	1000-2000um	25.43	13.55	3.81	3.12	No data	
	>2000um	19.92	8.25	4.82	3.79	No data	
Central Pacific	0.2-5 μm	12.73	8.88	2.66	2.54	4.3-6.1	文献17
	5-20 μm	303.05	261.29	7.4	6.93	4.6-6.8	
	20-200 μm	202.18	345.78	13.35	8.34	5.7-6.7	
	200-500 μm	31.74	25.02	2.11	2.71	4.5-6.5	
	500-1000 μm	25.77	13.53	2.04	2.35	4.8-5.9	
	1000-2000 μm	34.65	35.57	1.84	1.71	4.9-6.2	
	>2000 μm	34.88	29.49	5.03	8.02	4.2-5.9	

(4) 外洋性植物プランクトンへのメチル水銀取込に与える海水温の影響評価

外洋性植物プランクトンへのメチル水銀添加培養実験を実施するにあたり、育成培地として一般的に使用されるL1培地の成分の影響評価を行った。L1培地は、主に沿岸性植物プランクトンの育成培地であるf/2培地には含まれないセレンやニッケル、バナジウムやクロムなどの微量元素が含まれる。とりわけ、セレンとMMHgは親和性が強いため、添加したMMHgが植物プランクトンではなく、培地に取り込まれる可能性がある。そこで、L1培地のみシステイン態MMHgを添加して数時間後に回収したところ、培地に含まれる元素が植物プランクトンへのMMHg取り込み及びMMHg分析に影響しないということを確認した。

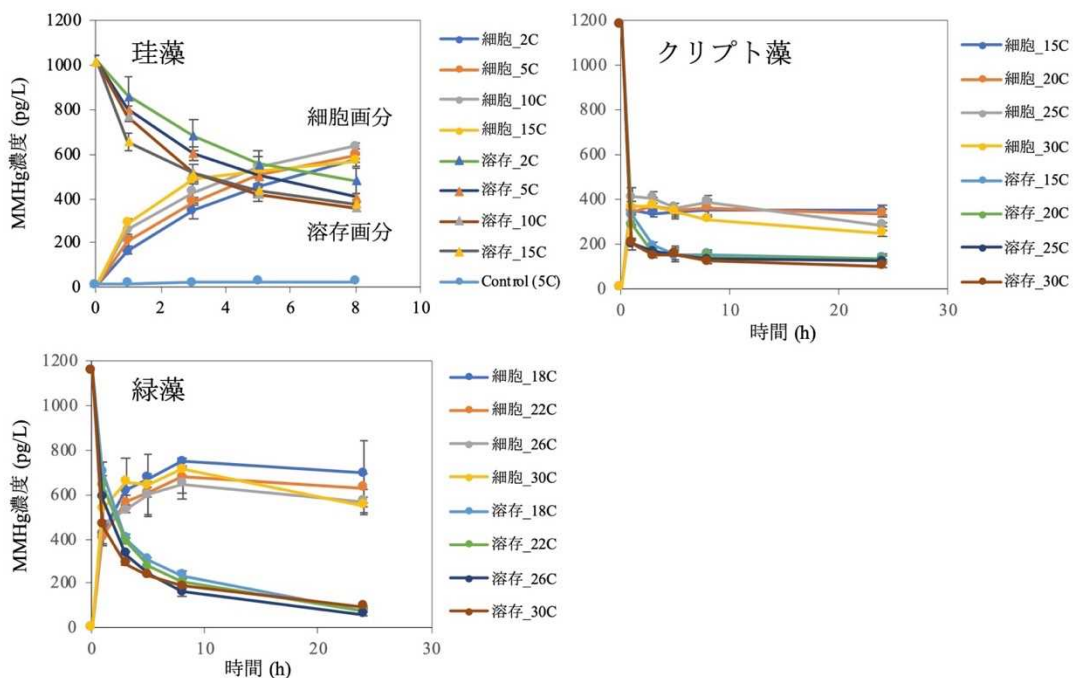


図2-21 培養実験における細胞画分及び溶存画分のMMHg濃度変化

無菌的に培養した珪藻、クリプト藻、緑藻にMMHgを添加し、異なる水温で培養した後、細胞並びに溶存画分のMMHg濃度の変化を図2-21に示した。珪藻(特に北太平洋西部高緯度域で優占)に関しては、水温が上昇するに従ってMMHg取込み量が増加する傾向が見られた。一方、クリプト藻、緑藻(比較的中緯度～低緯度の温帯域に生息)の水温変化に対するMMHg取込みの変化については、珪藻ほど顕著な差は見られなかった。珪藻並びに緑藻に関しては、溶存画分と細胞画分のMMHg濃度の収支が一致した一方で、クリプト藻に関しては収支が一致しなかったことから、珪藻及び緑藻に関しては添加したMMHgがそのままの形態で細胞内に残存する一方で、クリプト藻では細胞内に取込まれた後、形態変化を起こしている可能性が示唆された。それぞれの藻類種について、MMHg分配係数を算出した結果を図2-22に示した。培養期間中のMMHg分配係数の変化は、クリプト藻や緑藻と比較して珪藻で大きく、培養8時間後に10℃の処理区で最大 1.6×10^5 程度となった。また、各藻類種の海水温の変化に対する分配係数の変化をプロットすると(図2-23)、珪藻では、MMHg分配係数は海水温が2℃から5℃に上昇した場合1.1～1.7倍に、2℃から10℃に上昇した場合1.6～2.1倍となる知見を得た。一方で、クリプト藻や緑藻では、水温変化に対するMMHg分配係数の変化は、珪藻に比べて小さいことが明らかとなった。これらの結果から、それぞれの藻類種の分布域を考慮すると、特に珪藻種が優占する高緯度域においては、海洋生態系内の水銀循環に対する気候変動の影響が大きくなるため、水俣条約の有効性評価を行う海域としては、中緯度～低緯度域が有効である可能性が示唆された。

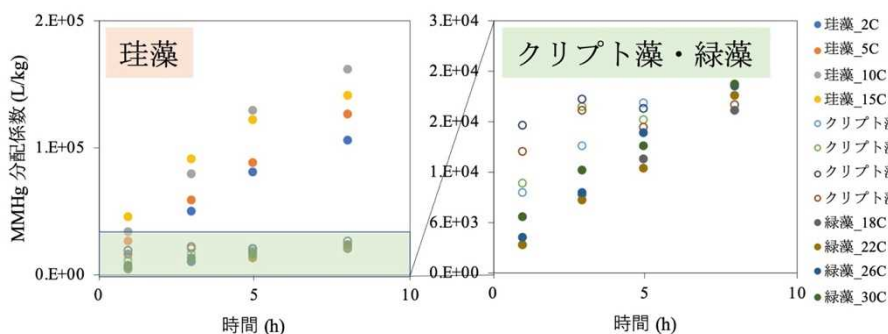


図2-22 異なる海水温でのMMHg分配係数の変化(培養開始8時間までのデータで比較)

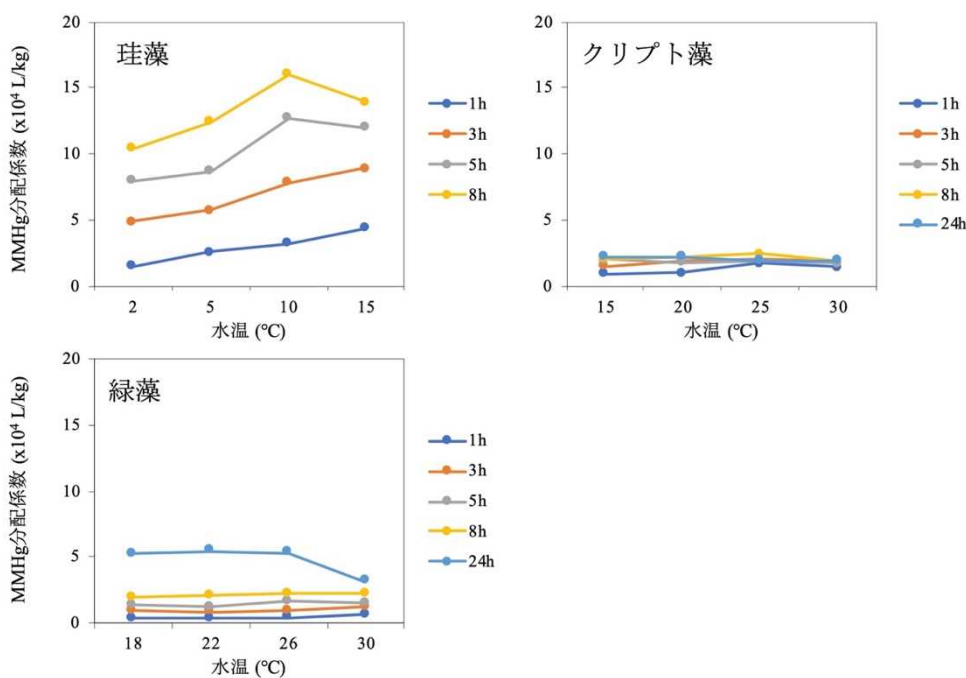


図2-23 水温に対するMMHg分配係数の変化

海洋表層・亜表層におけるMMHgの濃度分布や動態を理解するため、並びにサブテーマ1のモデル計算のパラメータとして利用するため、培養実験により得られた溶存画分の減少度合いから植物プランクトン単位湿重量(g ww)当たりのMMHg取込速度定数を算出した。その結果を図2-24に示した。珪藻、クリプト藻、緑藻の取込速度定数はそれぞれ $3.2 \times 10^{-4} \sim 5.8 \times 10^{-4}$ 、 $5.2 \times 10^{-4} \sim 7.3 \times 10^{-4}$ 、 $7.3 \times 10^{-4} \sim 13.1 \times 10^{-4}$ ($\text{g}^{-1} \text{d}^{-1}$)の値をとり、比較的温帯域に生息し細胞サイズが小さい緑藻で高くなるという知見を得た。これは、プランクトンの表面積/体積比が大きいほどMMHgの取込量が大きいとする過去の報告¹⁹⁾²⁰⁾とも合致する。また、得られた取込速度定数をサブテーマ1で計算された海洋表層における正味のMMHg生成速度と比較しようとしたが、濃縮同位体比を用いたトレーサー実験ではMMHgの生成が反応時間の経過と共に反応速度が遅くなる1次反応を示さなかったため、実験方法も含めて今後検討していく必要がある。

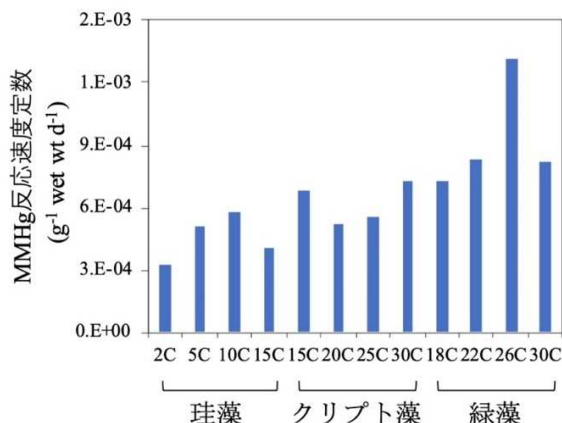


図2-24 各植物プランクトンにおけるMMHg取込速度定数(培養開始8時間までのデータで算出)

5. 研究目標の達成状況

目標どおりの成果をあげた。西部北太平洋における3つの海域において海洋観測を実施し、形態別水銀分析用に329個の海水試料を得て、分析を行った。また、同時にプランクトン試料をサイズ別に分画して採取し、メチル水銀の分配係数を明らかにした。これらの実測値は海洋中水銀の動態解明において極めて貴重な情報となり、モデルの高精度化の検証データとしても有用である。また、室内実験により北太平洋に優占する3種類のプランクトンへのメチル水銀取込に対する水温の影響を調べ、種によってその応答性が異なることを初めて明らかにした。この結果は、モデルによる気候変動を考慮した海産物中メチル水銀濃度の将来予測に大きく貢献した。

6. 引用文献

- 1) Baya, P.A., Hollinsworth, J.L., Hintelmann, H. (2013) Evaluation and optimization of solid adsorbents for the sampling of gaseous methylated mercury species. *Analytica Chimica Acta*, 786, 61-69.
- 2) Agather, A.M., Bowman, K.L., Lamborg, C.H., Hammerschmidt, C.R. (2019) Distribution of mercury species in the Western Arctic Ocean (U.S. GEOTRACES GN01). *Marine Chemistry*, 216, 103686.
- 3) Cutter, G., Casciotti, K., Croot, P., Geibert, W., Heimbürger, L.-E., Lohan, M., Plamquette, H., Flierdt, T. (2017) Sampling and Sample-handling Protocols for GEOTRACES Cruises. Version 3.0; August 2017.
- 4) Bowman, K.L., Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Swarr, G. (2015) Mercury in the North Atlantic Ocean: the U.S. GEOTRACES zonal and meridional sections. *Deep-Sea Research II*, 116, 251-261.

- 5) Lamborg, C.H., Von Damm, K.L., Fitzgerald, W.F. (2006) Mercury and monomethylmercury in fluids from Sea Cliff submarine hydrothermal field, Gorda Ridge. *Geophysical Research Letters*, 33, L17606.
- 6) Lamborg, C.H., Hammerschmidt, C.R., Bowman, K.L., Swarr, G.J., Munson, K.M., Ohnemus, D.C., Lam, P.J., Heimbürger, L.-E., Rijkenberg, M.J.A., Saito, M.A. (2014a) A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. *Nature*, 512, 65-68.
- 7) 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.
- 8) Kawai, T., Sakurai, T., Suzuki, N. (2020) Application of a new dynamic 3-D model to investigate human impacts on the fate of mercury in the global ocean. *Environmental Modelling and Software*, 124, 104599.
- 9) Bowman, K.L., Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Swarr, G., 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.
- 10) Munson, K.M., Lamborg, C.H., Swarr, G.J., Saito, A. (2015) Mercury species concentrations and fluxes in the central tropical Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 29, 656-676.
- 11) Petrova, M.V., Krisch, S., Lodeiro, P., Valk, O., Dufour, A., Rijkenberg, M.J.A., Achterberg, E.P., Rabe, B., van der Loeff, M.R., Hamelin, B., Sonke, J.E., Garnier, C., Heimberger-Boavida, L.-E. (2020) Mercury species export from the Arctic to the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 225, 103855.
- 12) Cossa, D., Heimbürger, 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.
- 13) Tada, Y., Marumoto, K., Takeuchi, A. (2020) Nitrospina-Like Bacteria are Potential Mercury Methylators in the Mesopelagic Zone in the East China Sea. *Frontiers in Microbiology* 11, 1369.
- 14) Hammerschmidt, C.R., Bowman, K.L. (2012) Vertical methylmercury distribution in the subtropical North Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 132, 77-82.
- 15) Bowman, K.L., Lamborg, C.H., Agather, A.M. (2020) A global perspective on mercury cycling in the ocean. *Science and the Total Environment*, 710, 136166.
- 16) 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 and Technology* 47, 3671-3677.
- 17) 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.
- 18) Médiéu, A., Point, D., Itai, T., Angot, H., Buchanan, P.J., Allain, V., Fuller, L., Griffiths, S., Gillikin, D.P., Sonke, J.E., Heimbürger-Boavida, L.-E., Desgranges, M.-M., Menkes, C.E., Madigan, D.J., Brosset, P., Gauthier, O., Tagliabue, A., Bopp, L., Verheyden, A., Lorrain, A. (2022) Evidence that Pacific tuna mercury levels are driven by marine methylmercury production and anthropogenic inputs. *The Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)* 119, e2113032119
- 19) Kim, H., Duong, H.V., Kim, E., Lee, B.-G., Han, S. (2012) Effects of phytoplankton cell

size and chloride concentrations on bioaccumulation of methylmercury in marine phytoplankton. *Environmental Toxicology* DOI 10.1002/tox, 936-941.

- 20) Lee, C.-S. and Fisher, N.S. (2016) Methylmercury uptake by diverse marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 61, 1626-1639.

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ2】

- 1) 丸本幸治、武内章記、多田雄哉：地球化学会誌、印刷中、（総説）海洋における水銀の濃度分布と動態
- 2) 多田雄哉、丸本幸治：地球化学会誌、印刷中、（総説）海洋における水銀の形態変化と微生物群の関わり

<査読付き論文に準ずる成果発表>

【サブテーマ1】

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

【サブテーマ1】

- 1) 武内章記、河合徹：雑誌「金属」 特集“水銀に関する水俣条約に資する有効性評価の開発を目指して” 「水銀の環境動態と海産物中メチル水銀濃度予測の課題」
- 2) 武内章記、丸本幸治（2021）人為由来水銀による環境中水銀含有量の増加とその動態 廃棄物資源循環学会誌 v. 32 368-374
- 3) 林岳彦、河合徹（2021）全球モデルを利用した水銀の健康リスク計算手法の開発 廃棄物資源循環学会誌 v. 32 384-391

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

【サブテーマ1】

- 1) Kawai T., Sakurai T., Suzuki N., EGU virtual general assembly 2020 (2020)
Investigation of long-term fate of mercury in the ocean using a new global model.
- 2) N. Suzuki : Global Observation System for Mercury (GOS4M) Virtual Kick-off Workshop (2020) Multimedia fate study and monitoring of mercury in Japan.
- 3) 河合徹：令和2年度メチル水銀研究ミーティング（2021年、オンライン開催）全球モデルを用いたメチル水銀の摂取量予測に関する研究
- 4) 武内章記、岡部宣章、多田雄哉、丸本幸治、土屋正史、第29回環境化学討論会（2021）水銀安定同位体を利用した西部北太平洋海水における金属水銀生成ポテンシャルの鉛直分布
- 5) T. Shintani, A. Takeuchi, 2021. Optimizing pre-concentrated gaseous elemental mercury analysis on a gold trap using ICP-QQQ with an on-line thermal desorption unit for stable isotope tracer studies. Pacificchem2020 Virtual
- 6) 河合徹、武内章記、林岳彦、近都浩之、丸本幸治、多田雄哉、第29回環境化学討論会（2021）

- 全球モデルを用いたメチル水銀の摂取量予測
- 7) 岡部宣章、武内章記、多田雄哉、丸本幸治、土屋正史、2021年度日本地球化学会年会（2021）
海水中ジメチル水銀の動態把握に向けた水銀同位体トレーサー研究
 - 8) Kawai T., Hayashi T. (2022) ASSESSING HUMAN EXPOSURE TO METHYLMERCURY FROM SEAFOOD CONSUMPTION USING A GLOBAL MODEL. 2022 Ocean Sciences Meeting,
 - 9) 河合徹（2022）水銀の陸域動態モデルを用いた気候変動の影響予測. 環境化学物質3学会合同大会, 同予稿集, 622-623
 - 10) Kawai T., Takeuchi A., Hayashi T. (2022) Assessing Impacts of Climate Change on Mercury Dynamics and Human Exposure Using a Global Model. The 15th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP), Abstracts)

【サブテーマ2】

- 1) 丸本幸治、武内章記、多田雄哉、小畑元：GEOTRACES-Japan Symposium 2021（2021，オンライン開催）
「北太平洋亜寒帯域における化学形態別水銀の分布」
- 2) 丸本幸治、多田雄哉、武内章記、河合 徹：第29回環境化学討論会（2021）
「海水中におけるジメチル水銀とモノメチル水銀の分別定量法の検討」
- 3) 丸本幸治、丸本倍美：第1回環境化学物質3学会合同大会（第30回環境化学討論会）（2022）
「環境省水銀分析マニュアルの前処理方法を用いた魚類中セレンの分析」
- 4) Y. TADA, K. MARUMOTO, N. OKABE, A. TAKEUCHI：15th International Conference of Mercury as a Global Pollutant 2022（2022，Online）
“Methylmercury partitioning in marine phytoplankton and their response to increasing water temperature.”
- 5) 丸本幸治、多田雄哉、武内章記：第2回環境化学物質3学会合同大会（第31回環境化学討論会）（2023）「北太平洋西部海域における海水中ジメチル水銀の鉛直・水平分布」
- 6) 多田雄哉、丸本幸治、武内章記、小畑 元：第2回環境化学物質3学会合同大会（第31回環境化学討論会）（2023）「北太平洋西部海域におけるプランクトン中メチル水銀濃度の緯度変化」

（3）「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

- 1) 海と地球のシンポジウム2021（リモート開催）にて、海洋汚染物質の実態把握と海洋生態系への影響評価の航海概要を発表（2021年12月20日-21日 参加登録者数約300名）
- 2) 第21回SATテクノロジー・ショーケース2022（ウェブ配信）にて、「水銀条約の有効性評価に向けた全球モデルの構築と動態予測」を発表（2022年1月27日-2月28日）
- 3) 国立環境研究所公開シンポジウム2022（リモート開催）にて、「将来の海産物中メチル水銀濃度予測への取組み」を発表（2022年6月23日 観客約250名）
- 4) 水銀に関する水俣条約の有効性を考える -条約発効5周年を機に -環境研究総合推進費 SII-6 セミナー（ハイブリット開催）にて、「人為由来水銀による環境中水銀含有量の推移」を発表（2022年9月8日 聴講者約150名）

【サブテーマ2】

- 1) 水俣市立水俣第二小学校に水銀と科学技術に関する質問箱を設置。37件の質問のうち、11件が本研究に関連するものであり、それぞれの質問に対してポスターを作成し、同小学校図書館に掲示。
- 2) 八代市立八代小学校における特別授業「海洋調査船の世界」（2021年2月5日、聴講者小学5年生約60名）

(4) マスコミ等への公表・報道等

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

(6) その他の成果発表

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

IV. 英文Abstract

Investigation of mercury bioaccumulation in marine biota using a global model

Principal Investigator: Akinori TAKEUCHI

Institution: National Institute for Environmental Studies

Tsukuba, Ibaraki, JAPAN

Tel: +81-29-850-2158 / Fax:+81-29-850-2920

E-mail: takeuchi.akinori@nies.go.jp

Cooperated by: National Institute for Minamata Disease

[Abstract]

Key Words: Mercury, Minamata convention, Modeling, Hg stable isotope, Future projection, methylmercury, Marine environment, Species analysis, Phytoplankton, Partition coefficient

Global mercury (Hg) monitoring of air, biota, and human is a key aspect to evaluate effectiveness of the Minamata Convention. It assesses the reducing amount of anthropogenic Hg emission to the air and Hg transformation from the inorganic Hg to highly toxic methylated Hg (MeHg) in the aquatic environment. Human generally exposes to the MeHg through consumption of seafood. Details of the Hg transformation must be therefore obtained, and a global mathematical model for Hg biogeochemical cycling to predict future environmental Hg levels must be developed. Distribution of Hg species in the western North Pacific seawater and coexisting plankton, their reaction rates of Hg transformation, their partitioning between seawater and phytoplankton, and the future global atmospheric, oceanic and biota Hg levels were investigated in this study according to the analytical development and model refinement. The determined distribution of the seawater Hg species indicates that inorganic and MeHg concentrations are generally increased with increasing depth. The inorganic Hg concentrations were approximately 0.66 ± 0.2 pM, whereas the MeHg concentrations were approximately 0.16 ± 0.09 pM. The MeHg concentrations in plankton were increased with their increasing size and the higher latitude. The stable Hg isotope reverse dilution technique detected a deep-sea demethylation to produce the gaseous elementary Hg in the study area. These results provided the insights into the Hg distribution and transformation for the model refinement and the future prediction of the environmental Hg levels. The simulated model results indicated that impacts of 4 different climate scenarios on the air and seawater Hg levels were minimum until 2050, and future reduction of the anthropogenic Hg emissions would decrease those Hg levels to some extent. The global Hg emission to the air is predominated by re-emission and re-mobilization through the biogeochemical cycles so that the results suggested that timing of the environmental Hg reduction would be expected later than that of the reducing anthropogenic Hg emission. The future fish Hg levels would be more unsusceptible to the reducing anthropogenic Hg emission because those levels are affected by biological and ecological impacts besides the environmental Hg levels. The model results indicated that there is a geographic variation in the reducing potential for Hg levels in the environments. The greatest effectiveness of the convention may be observed in those area, and the monitoring plans must be accordingly established.