

研究課題【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 (H29-H30年度)

研究対象分野：[5]安全確保 環境問題対応型「補助金」

研究代表者：◎丸本幸治（国立水俣病総合研究センター）

研究分担者：○丸本幸治、永野匡昭、多田雄哉（国立水俣病総合研究センター、サブテーマ1）

○武内章記、山川 茜（国立環境研究所、サブテーマ2）

○櫻井健郎、河合 徹、鈴木規之（国立環境研究所、サブテーマ3）

○はサブテマリーダー

H29年度研究費 29,182千円（直接経費25,294千円、間接経費3,888千円）

H30年度研究費 30,068千円（直接経費26,066千円、間接経費4,002千円）

- 水銀に関する水俣条約の発効により、その有効性評価のため、UNEPにより現状の把握と変動傾向を捉えるグローバル水銀モニタリング計画の策定が進行中である。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）が議論されている。
- ヒトを含む高次消費者への水銀蓄積は魚介類の摂取が主であることから、水銀の環境リスクを評価する上で、海洋中の水銀動態について把握しておく必要がある。とりわけ、海水から植物プランクトンへの生物濃縮係（BioConcentration Factor; BCF）が $10^3 \sim 10^4$ と極めて大きい、その濃縮過程には不明な点が多い。海水やプランクトンの形態別濃度でさえデータが不足している。
- 一方、有効性評価には、期待される減少トレンドや地域分布の変化、魚介類の水銀濃度などを包括的に予測可能な全球モデルも必要とされている。我々の研究グループでは、推進費研究課題5-1405（H26-H28）において大気- 海洋 - 生物の多媒体間を統合して駆動する全球モデルFATE-Hgを開発している。
- 開発したFATE-Hgは、深海への輸送については未だに不確実性が大きく、それには以下の2つに関する情報の不足が大きく影響していることがわかった。
 - a. 海水中（特に外洋）におけるメチル水銀生成等の形態変化の機構と速度
 - b. プランクトン等低次生物へのBCF

研究開発目的

- ・ 海洋中及びプランクトン等低次生物における形態別水銀データの蓄積と評価
- ・ 海洋での無機水銀のメチル化及びプランクトンへの水銀蓄積過程の解明とプロセスモデルの構築（形態別分析、水銀安定同位体比計測、室内培養実験）
- ・ 上記プロセスモデルの導入による全球多媒体モデルFATE-Hgの高精度化



アウトプットと行政的・科学的貢献

- ⇒ 条約の発効時の過渡期におけるモニタリングデータの取得（行政的貢献）
- ⇒ 条約の有効性評価及び将来予測への強力なツール（行政的貢献）
- ⇒ 生物中水銀濃度の予測による食の安全に配慮した施策への活用（行政的貢献）
- ⇒ 外洋における海水中メチル水銀の生成場及び生成機構に関する知見（科学的貢献）
- ⇒ モニタリング手法及び体制の改善に関する提言（行政的・科学的貢献）

研究全体のイメージと各サブテーマの役割



大気－海洋間の水銀移動（移入と放出）については、国水研のプロジェクト研究「大気中水銀観測ネットワークを利用した日本近海における水銀の大気－海洋間移動および生物移行に関する研究」により実施している。

サブテーマ①（国立水俣病総合研究センター）
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

◎丸本幸治、永野匡昭、(板井啓明)、多田雄哉

形態別微量水銀濃度測定
室内実験
プランクトン培養実験

観測等で連携

データ提供

サブテーマ②（国立環境研究所・環境計測研究センター）
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

○武内章記、山川茜、花町優次

メカニズム解明
プロセス提案

形態別微量水銀濃度測定
水銀同位体比計測

サブテーマ③（国立環境研究所・環境リスク・健康研究センター）
海洋における無機水銀のメチル化と生物移行のモデル化

○櫻井健郎、河合徹、鈴木規之

全球多媒体モデル(FATE-Hg)の高精度化

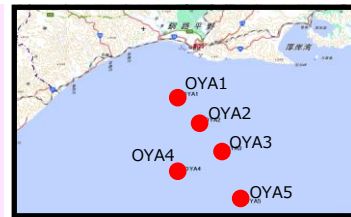
水銀に関する水俣条約の有効性評価におけるモニタリング計画等への提言

サブテーマ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

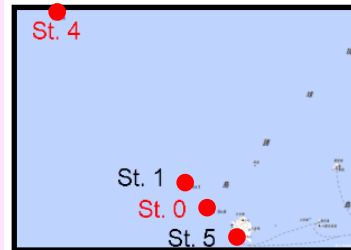
国立水俣病総合研究センター 丸本幸治、多田雄哉、永野匡昭

海洋中メチル水銀の実測

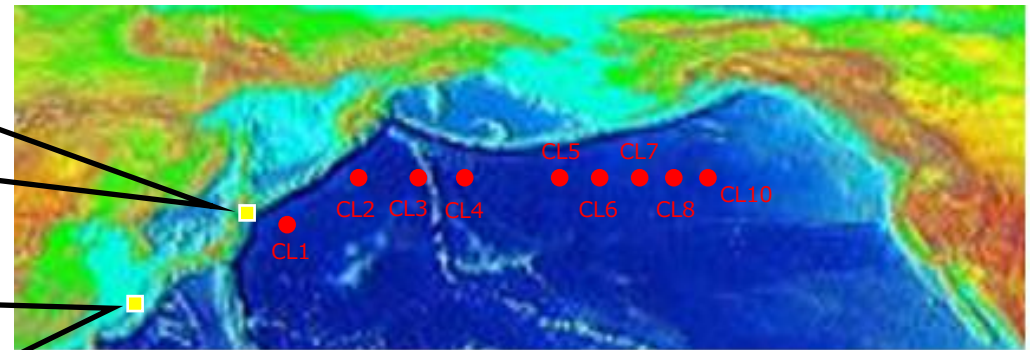
- 海洋観測
水温, 塩分, DO, 濁度, Chl-aの鉛直プロファイル
pH, ORP (採水層のみ)
- 海水採取 (クリーン採水)
総Hg, MeHg, 栄養塩濃度, DOC, POCを分析
- プランクトン採取
フラクション: 0.2-10 μ m
10-100 μ m,
100-330 μ m
>330 μ m
深度: 0 m, SCM, 100, 200m
総Hg, MeHg, CN安定同位体比
0~200m鉛直曳き、サイズ<100 μ m
総Hg, MeHg, 水銀安定同位体比, 群集同定解析
- 微生物遺伝子解析用サンプル
表層200mまで4層と500m, 800m



親潮海流域5測点



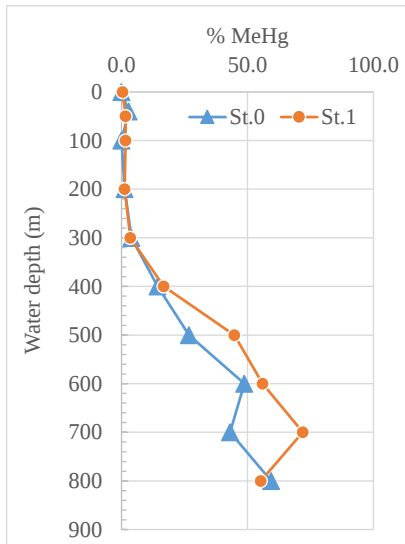
黒潮海流域4測点



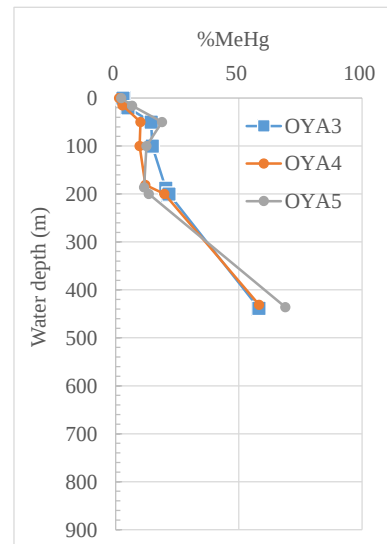
白鳳丸KH-17-3次航海

- 各地点で10~20の海水試料を採取。Acropak filter (0.2 μ m)で加圧ろ過
- すべての地点でプランクトン試料を採取 (153 μ m net, 200m鉛直曳)
- 試料は冷蔵もしくは冷凍で保管
- 大気中ガス状水銀及び海水溶存ガス状水銀の現場観測も実施

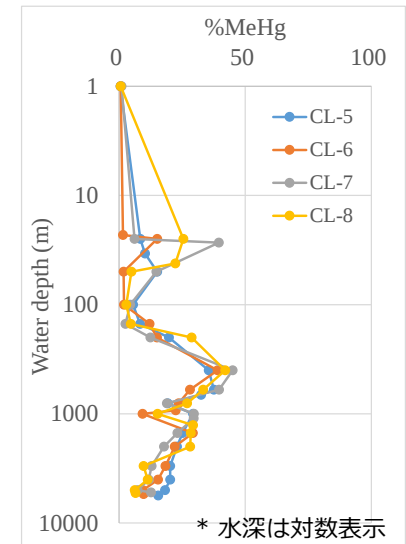
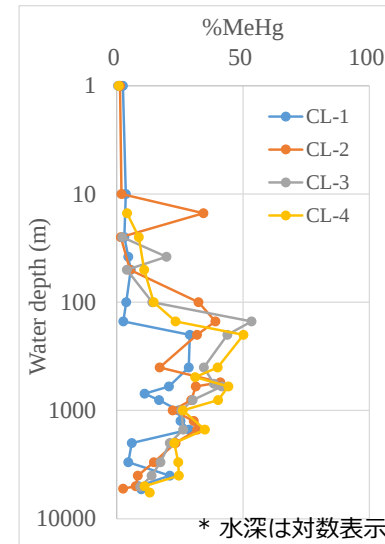
黒潮海流域: 久米島西方沖



親潮海流域: 釧路沖



(West) ← 北部太平洋亜寒帯域 → (Central)



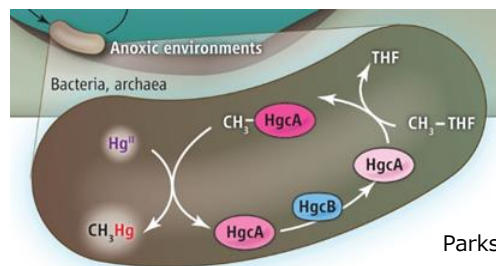
海洋中深層域における海水中水銀の50%程度はメチル水銀として存在している。

2019.03.15 終了課題報告会

サブテーマ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 丸本幸治、多田雄哉、永野匡昭

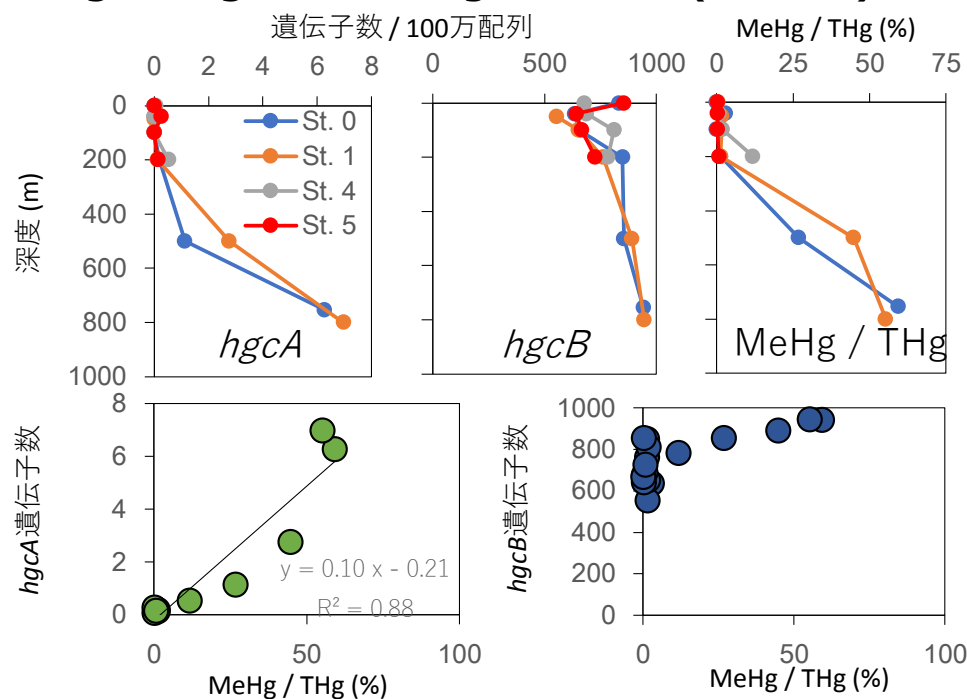
海洋における水銀メチル化に関連する微生物遺伝子解析（メタゲノム解析）



Parks et al., 2013 ; Gilmour et al., 2013

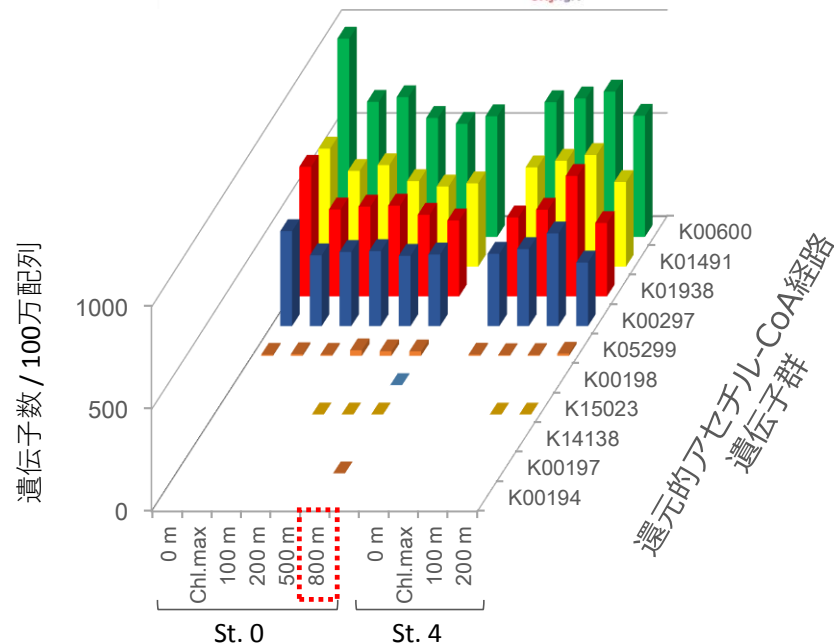
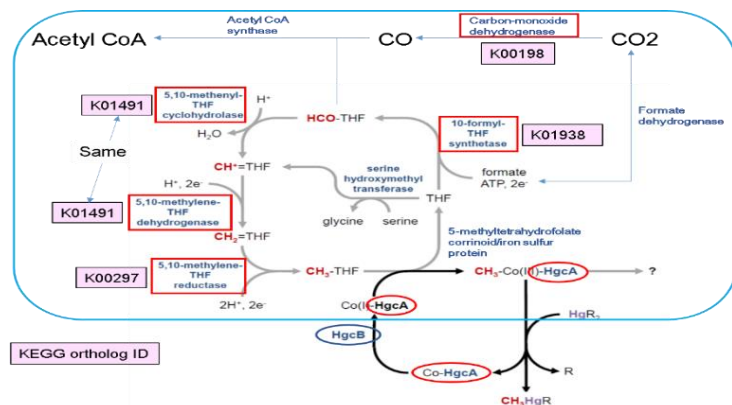
- *hgcA*: コリノイドタンパク（メチル基のキャリアをコード）
- *hgcB*: フェレドキシンタンパク（電子供与体）をコード

hgcA、*hgcB*、%MeHgの深度分布（久米島沖）



還元的アセチル-CoA関連遺伝子の深度分布

二酸化炭素からアセチル-CoAを合成



還元的アセチル-CoA経路
遺伝子群

海洋中深層域で微生物によって水銀のメチル化が起きていることを示唆。

サブテーマ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 丸本幸治、多田雄哉、永野匡昭

Live vs. Killed細胞を使ったMeHg取込み培養実験

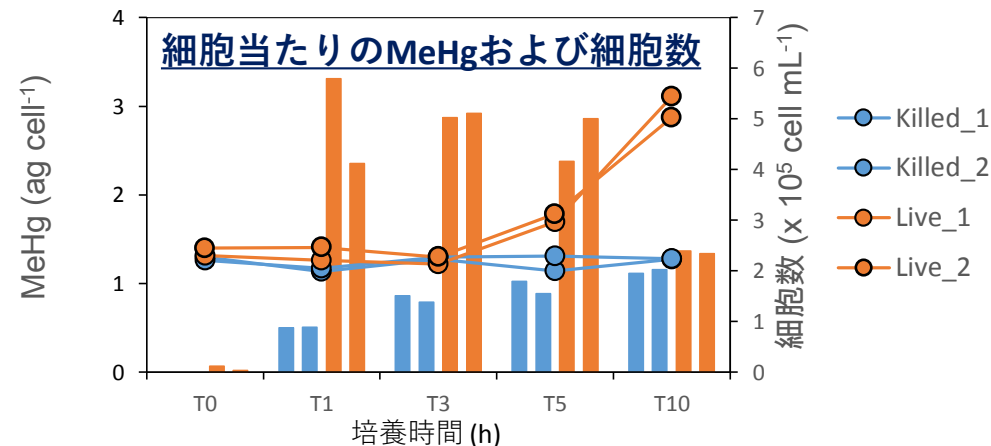
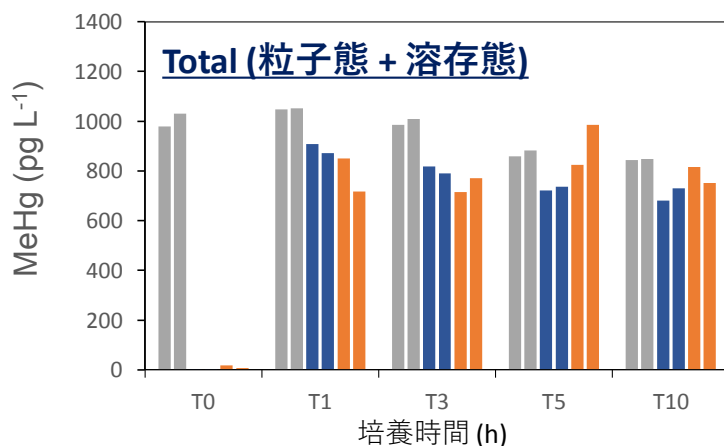
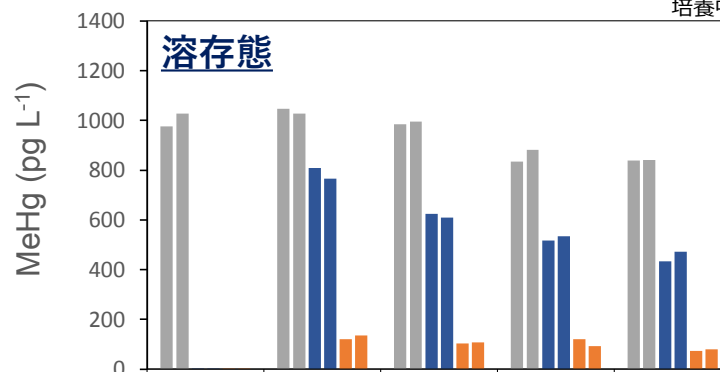
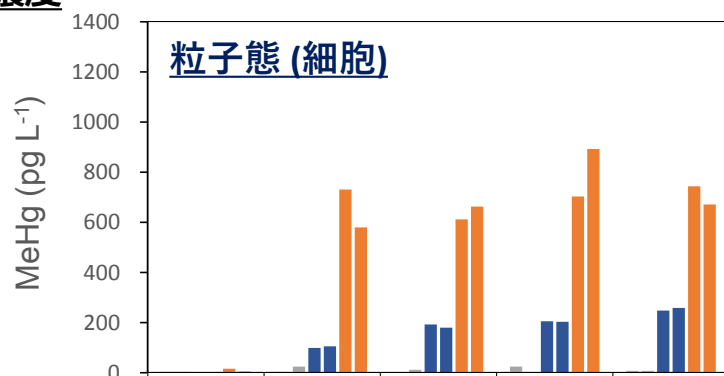
処理手順

1. 珪藻 (*Thalassiosira pseudonana*)の培養株を加熱処理してKilled細胞を作成。
2. 東シナ海の海水を用いてL1培地を調製し、MeHg溶液を1000pg/Lとなるように添加してLive細胞、Killed細胞およびBlankを培養 (22℃、10時間)。溶存態 (溶液内に残留) と粒子態 (藻類細胞) のMeHg濃度をハイブリッド法にて測定。
3. Live細胞のMeHg量を「細胞取込み」、Killed細胞のMeHg量を「付着」と定義。



培養中の植物プランクトン

MeHg濃度

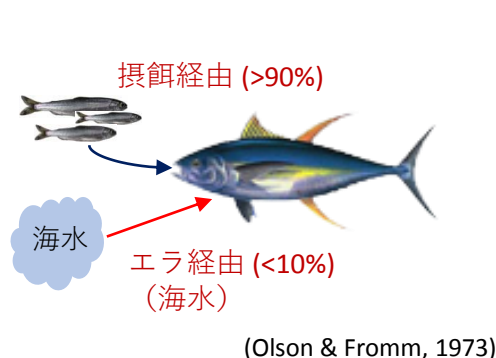


Killed細胞に比べてLive細胞のMeHg濃度が3～4倍高い → 海水中MeHgの珪藻への取込は「細胞取込み」が主

サブテーマ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

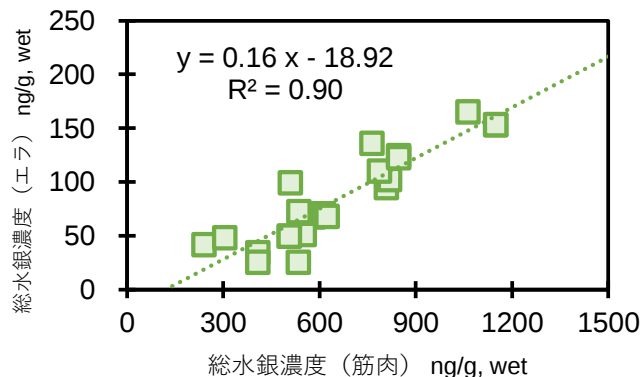
国立環境研究所 武内章記 山川茜 花町優次

▶ 大型魚類はエラを介して水銀を蓄積していない可能性が高い。

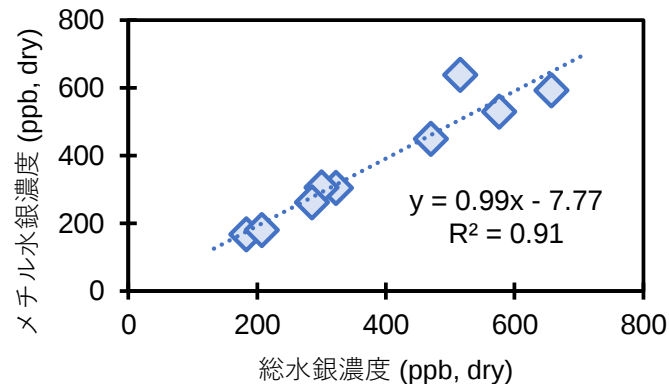


(Olson & Fromm, 1973)

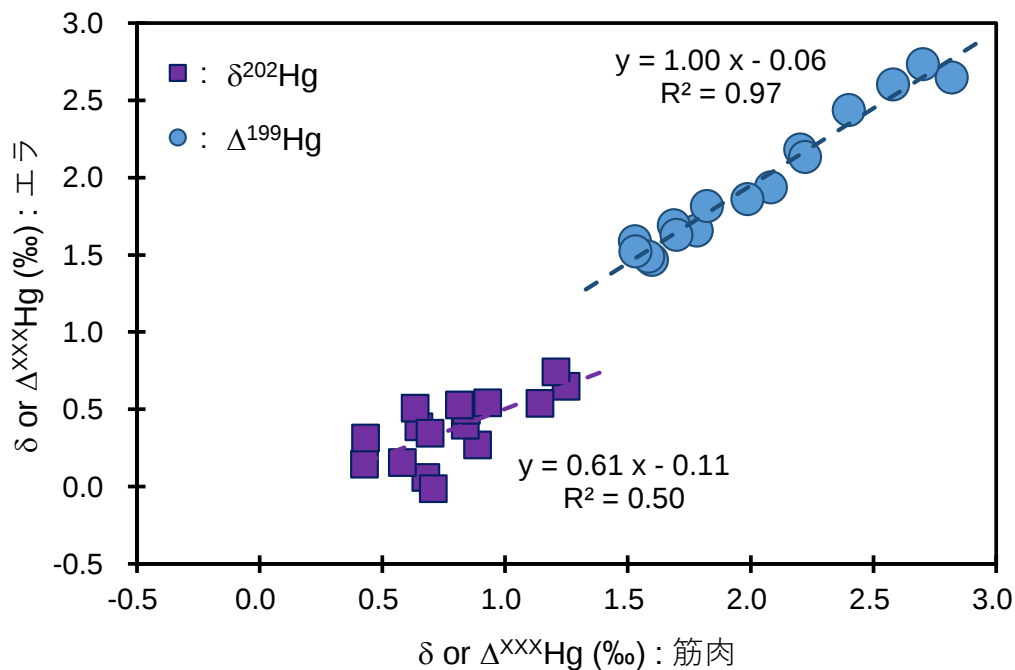
マグロ総水銀濃度比較 (筋肉 vs. エラ)



形態別エラ中水銀濃度



マグロ中水銀同位体比の比較 (筋肉 vs. エラ)



生体内で同位体分別しない $\Delta^{199}\text{Hg}$ が、エラと筋肉で統計学的に有意差が無いため、同じ起源をもつメチル水銀が蓄積している可能性が高い。

エラ中の比較的 $\delta^{202}\text{Hg}$ が低い水銀同位体比は、生体内で、比較的質量の軽い水銀同位体 (^{198}Hg) を含むメチル水銀がチオール基と結合して蓄積している可能性が高い。



サブテーマ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

国立環境研究所 武内章記 山川茜 花町優次

▶ 栄養段階を介した水銀濃縮の検証

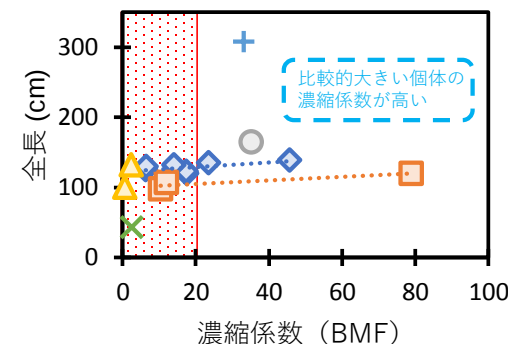
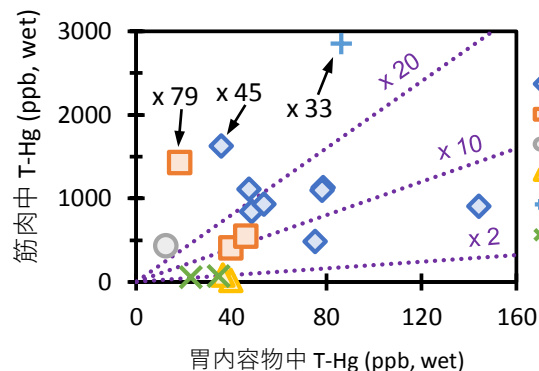
生物相内で栄養段階が上がるごとに餌生物と消費者生物間の水銀濃度は2～20倍増加。

(Trudel and Rasmussen 2006, Kidd et al. 2012)



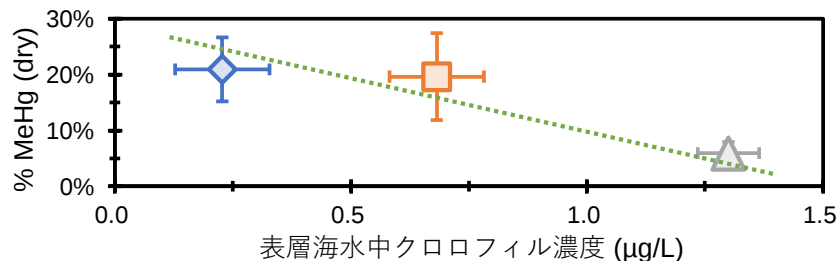
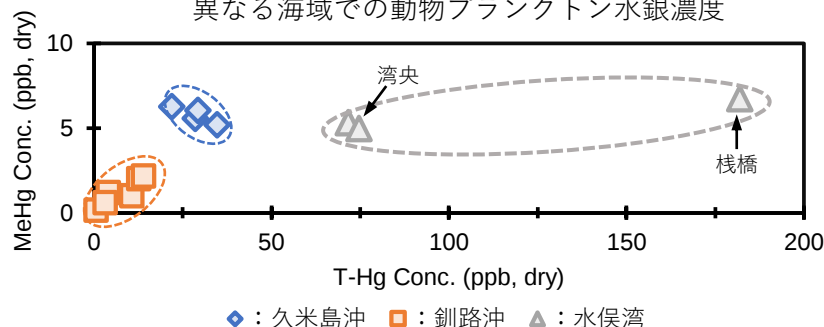
水銀濃度： $B = A \times (2-20)$

マグロ類総水銀濃度比較（筋肉 vs. 胃内容物 & 全長 vs. 濃縮係数）



▶ プランクトンへの水銀蓄積と生物希釈の影響

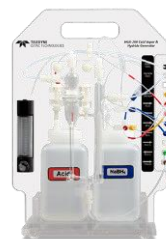
異なる海域での動物プランクトン水銀濃度



沿岸と比較して、外洋プランクトンの方がメチル水銀の含有割合が高かった。

▶ 水銀同位体の分析感度 & 測定精度の向上

試料導入系の最適化による感度 & 測定精度の向上

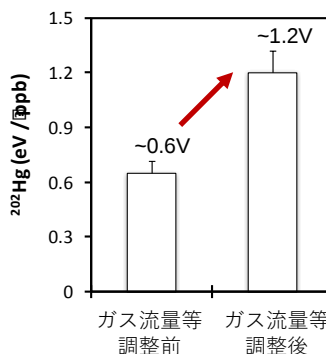


還元気化装置

- ・ガス流量の再調整
- ・継手の最適化
- ・チューブの最適化
- ・フィルターの調整



CV-MC-ICPMSを用いた水銀同位体分析システム



測定精度の例

	同位体比	標準誤差	測定回数
$^{204}/^{198}\text{Hg}_{\text{norm}}$	6.791706E-01	1.87E-05	36 out of 40
$^{202}/^{198}\text{Hg}_{\text{norm}}$	2.962881E+00	4.70E-05	36 out of 40
$^{201}/^{198}\text{Hg}_{\text{norm}}$	1.312434E+00	1.63E-05	38 out of 40
$^{200}/^{198}\text{Hg}_{\text{norm}}$	2.305219E+00	3.45E-05	37 out of 40
$^{199}/^{198}\text{Hg}_{\text{norm}}$	1.687803E+00	2.19E-05	37 out of 40

FATE-Hgモデルの基本構造

大気-雲水中の形態変化

O_3 , OH, 等による酸化
雲水中の酸化還元
雲水中の粒子への吸着

大気-海洋間の輸送

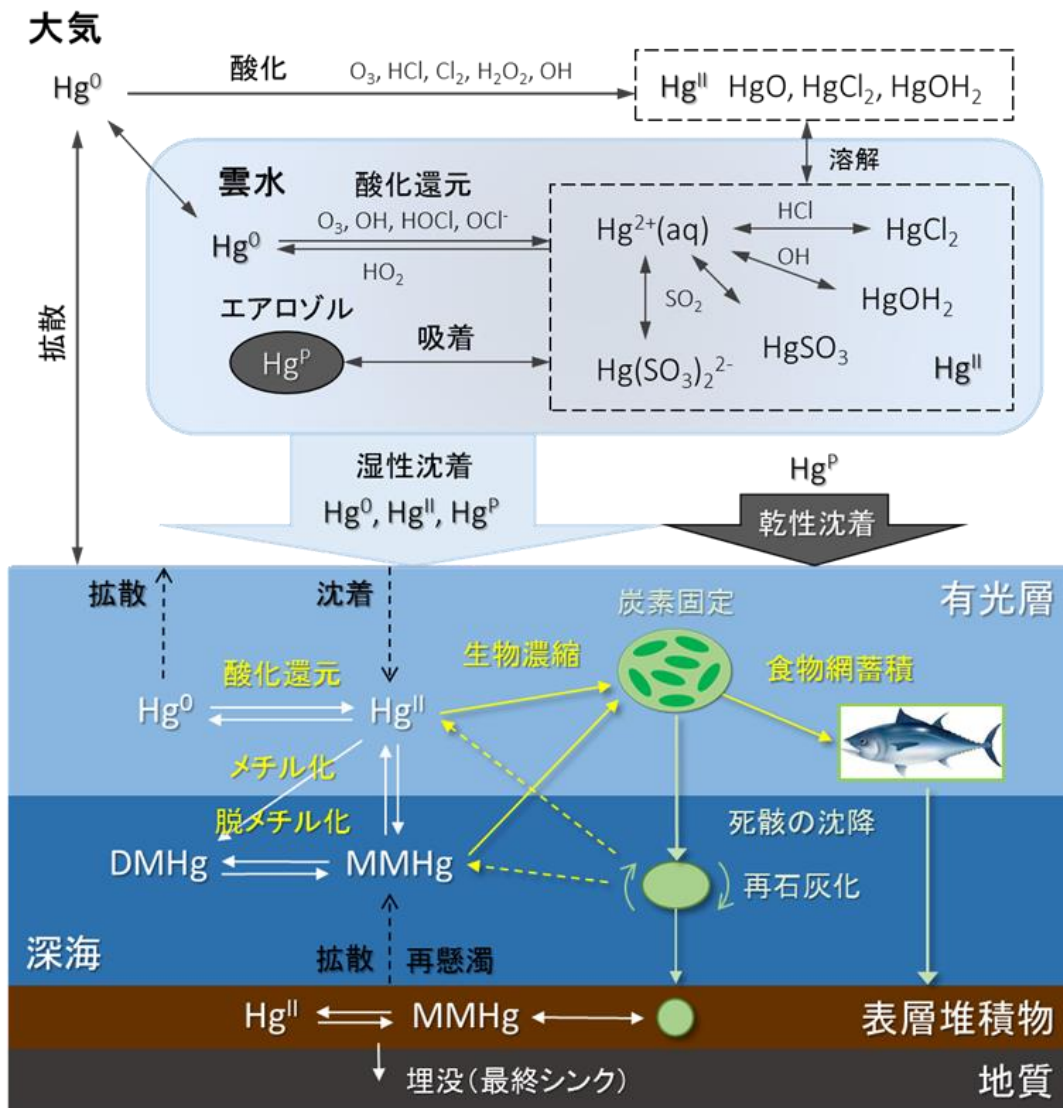
乾性/湿性沈着
拡散による媒体間輸送

海洋-底質中の形態変化

海水中的光/無光酸化還元
海水-底質中のメチル化/
脱メチル化

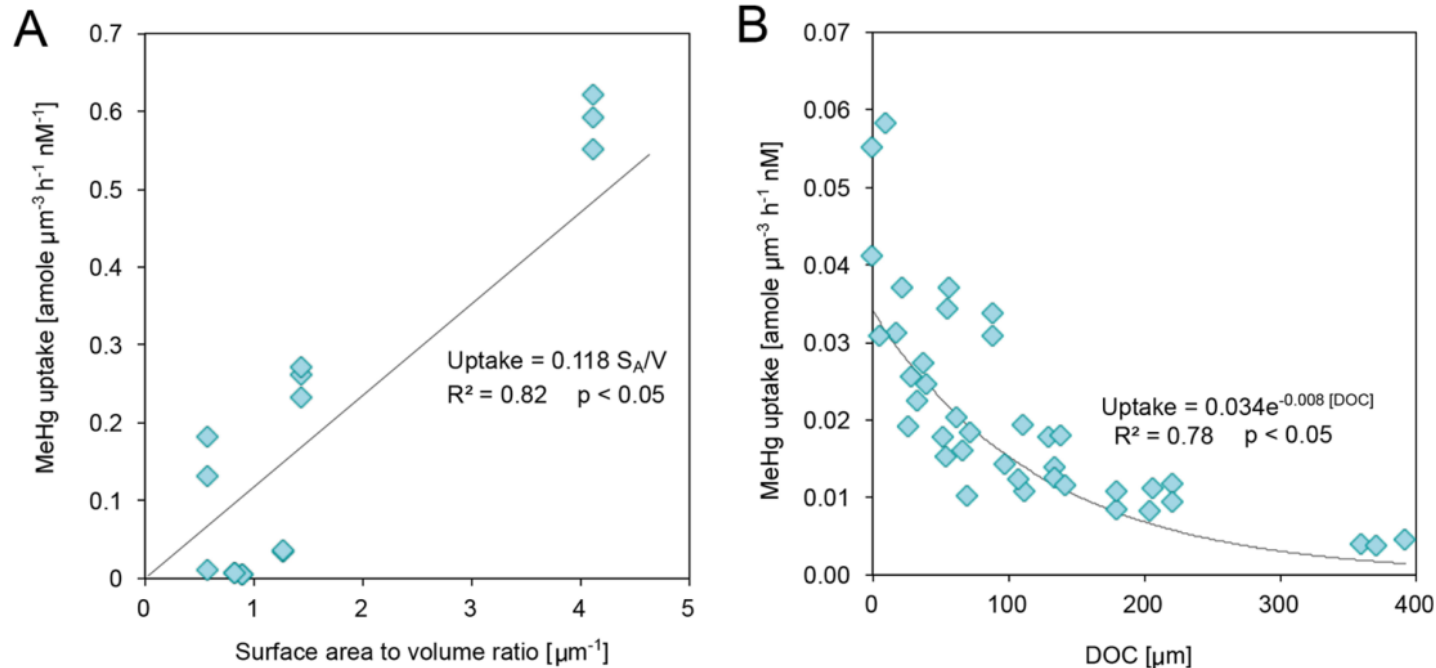
生物移行

粒子状有機物への生物濃縮と
生物ポンプによる鉛直循環
魚類への食物網蓄積



– 全球モデルFATE-HgにMMHgのプランクトン移行モデルを導入

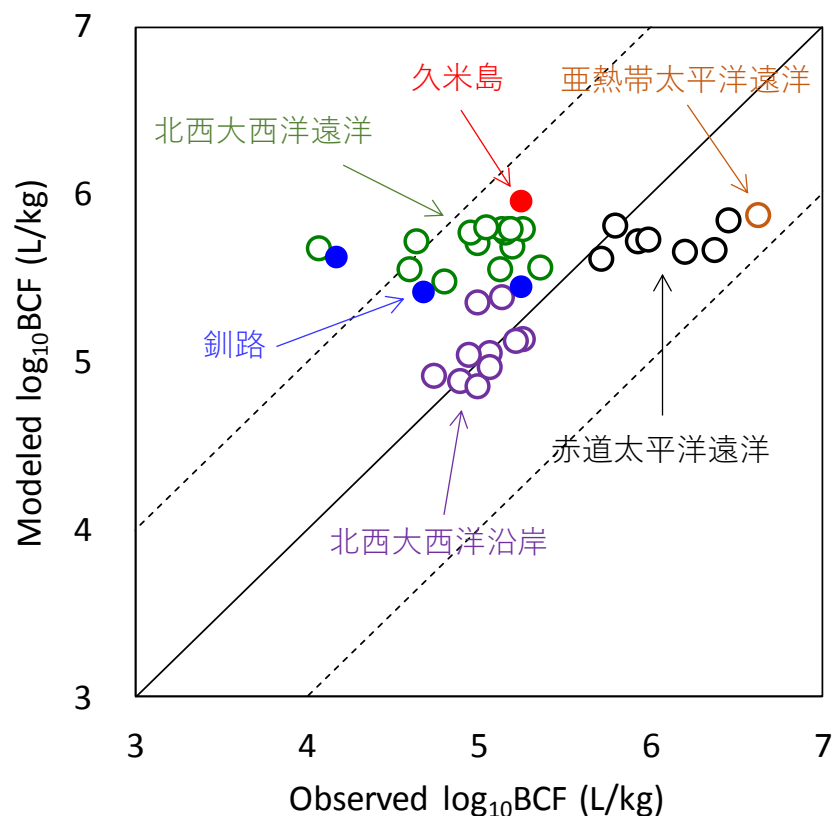
1. 移行モデルは、文献を参考にMMHgのBCF（植物プランクトン）の表面積/体積比とDOC濃度に依存



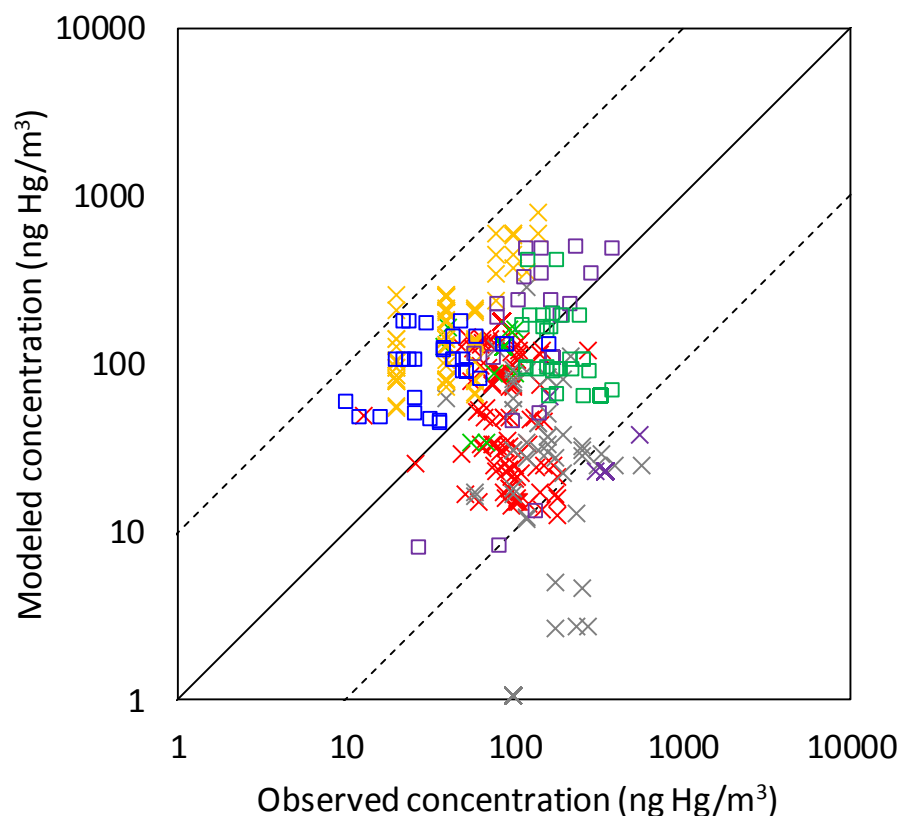
2. 沈降粒子（死亡セル）のBCF低下と分布を考慮（サブテーマ1の実験結果を反映）

モデルによる計算結果と実測値の比較

MMHg BCF (植物プランクトン)



Hg^T の海洋表層濃度 (溶存態)



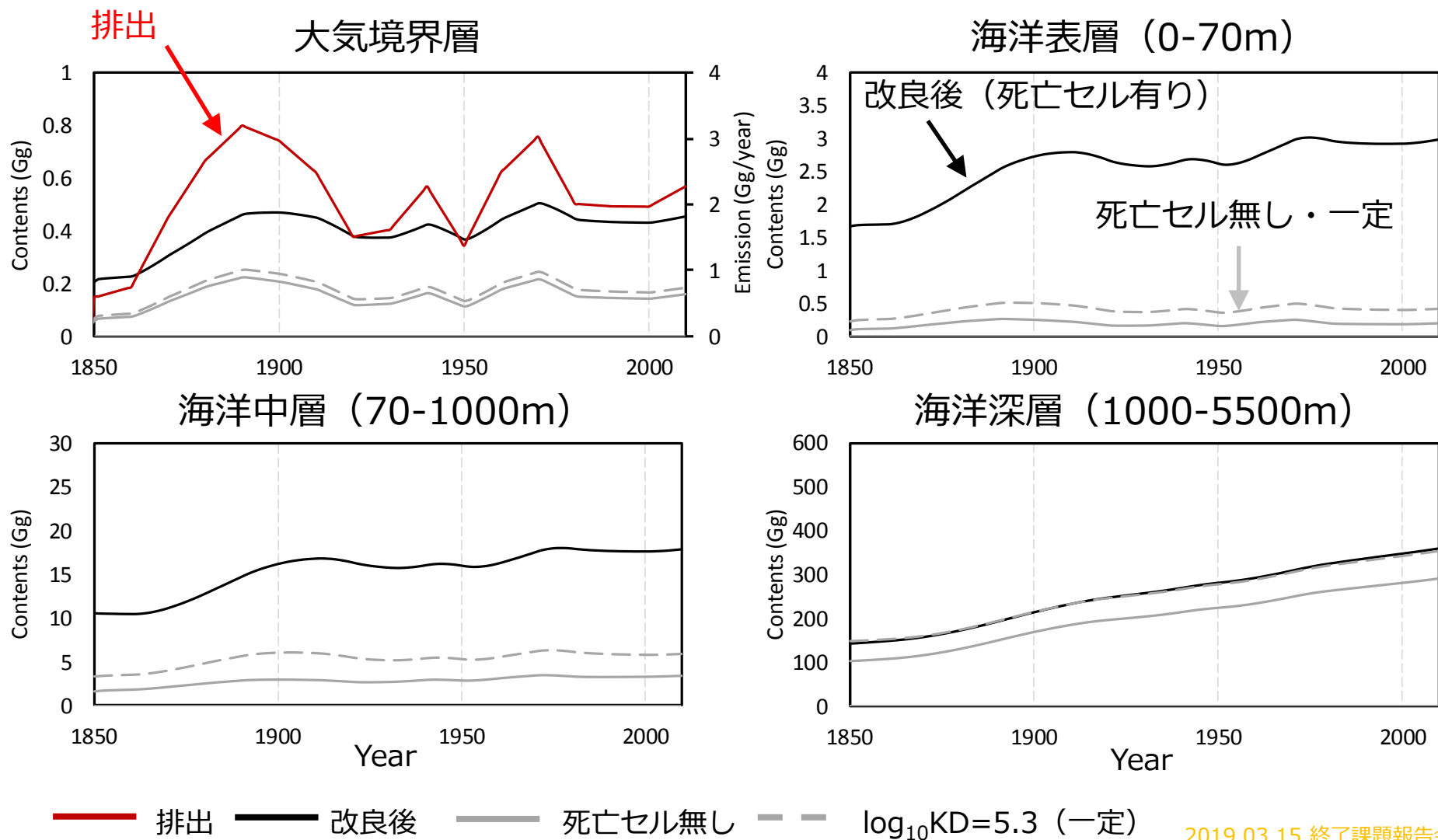
北西大西洋沿岸/遠洋 – (Hammerschmidt et al., 2013);
 亜熱帯太平洋 (Hammerschmidt and Bowman, 2012);
 赤道太平洋 (Gosnell and Mason, 2015)

× GEO. GA01 × GEO. GA02 × GEO. GA03
 × GEO. GP16 × GEO. SR3 □ IOC 2002
 □ P16N □ Metzyme △ Others

改良したプランクトン移行モデルの導入により、実測値をよく再現している。

– Hg^{T} の全球含有量の長期変動予測結果

死亡セルのBCFを考慮しないと表層－中層の水銀が低いレベルで定常状態



□ 研究全体としての進捗

- ✓ データの少ない海水及びプランクトン中のメチル水銀濃度について、黒潮海流域、親潮海流域、北部太平洋亜寒帯域での実測データが得られた。
- ✓ 海水中メチル水銀の生成因子（微生物過程）やプランクトンへの取込、並びに生物相内の移行過程の一部が明らかとなった。
- ✓ プランクトンのメチル水銀取込プロセスの解明により水銀の全球多媒体モデル FATE-Hg の高精度化に成功し、海洋深層も含めた海水中濃度の長期計算が可能となった。

□ 環境政策への活用

- ✓ FATE-Hg による長期計算が可能となったため、シナリオ解析等による今後の排出削減対策の効果等の事前予測が可能となる。
- ✓ シナリオに応じた発生源対策や観測計画の立案について有効な提言が期待できる。

□ 今後の課題

- ✓ 海洋中での水銀の形態変化については依然として不確実性が残る。
- ✓ 海洋中深層でのメチル水銀の形態別分析（ジメチル水銀の存在）。

本課題の成果に係る国内外での口頭発表（学会等） Total 16件

学会等名称	年月	発表者と発表タイトル	その他特記事項 (あれば)
第26回環境化学討論会	H29. 06	丸本幸治, 武内章記: 日本近海における海水中メチル水銀の濃度、形態、鉛直分布.	ポスター発表
第26回環境化学討論会	H29. 06	河合徹, 櫻井健郎, 鈴木規之: 全球多媒体モデルを用いた水銀の発生源寄与率解析	ポスター発表
13th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP2017)	H29. 07	Kawai T., Sakurai T., Suzuki N: Assessing mercury biogeochemical cycles in the global ocean using a 3D dynamic multimedia model.	
SETAC North America 38 th Annual Meeting	H29. 11	Kohji Marumoto, Akinori Takeuchi, Noriyuki Suzuki: Mercury distribution in seawaters, planktons and fishes collected from the Kuroshio Current region of the East China Sea.	ポスター発表
SETAC North America 38 th Annual Meeting	H29. 11	Akinori Takeuchi, Hanamachi Yuji, Kohji Marumoto, Keisuke Mori, Akira Noda Yasuyuki Shibata, Noriyuki Suzuki: Mercury (Hg) isotopic variations of fishes from coastal, marginal, and pelagic marine ecosystems within exclusive economic zone (EEZ) of Japan.	ポスター発表
SETAC North America 38 th Annual Meeting	H29. 11	Kawai T., Sakurai T., Suzuki N.: Mercury sources and budgets in the upper ocean: Results from the global multimedia model FATE-Hg.	ポスター発表
メチル水銀研究ミーティング	H29. 12	河合徹, 櫻井健郎, 鈴木規之: 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	
2018 Ocean Science Meeting	H30. 02	Akinori Takeuchi, Kohji Marumoto, Hajime Obata: Vertical distributions of dissolved gaseous mercury (DGM) concentrations in the sub-Arctic Pacific Ocean (GEOTRACES-Japan).	ポスター発表

本課題の成果に係る国内外での口頭発表（学会等） Total 16件

学会等名称	年月	発表者と発表タイトル	その他特記事項 (あれば)
Joint Symposium between Korea and Japan on Mercury Movement in Northeast Asian Countries	H30. 02	Kawai T: Global-scale modeling on mercury biogeochemical cycles in the ocean.	
日本分析化学会第78回分析化学討論会	H30. 05	丸本幸治: 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	招待講演
日本地球化学会第65回年会	H30. 09	丸本幸治, 武内章記, 谷田幸次, 渡辺朋亮, 土井俊弘: 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	ポスター発表
日本地球化学会第65回年会	H30. 09	多田雄哉, 丸本幸治: 海洋微細藻類によるメチル水銀の取込みと蓄積	ポスター発表
日本地球化学会第65回年会	H30. 09	武内章記, 丸本幸治, 張 勁, 小畑 元: 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 –	
GEOTRACES workshop (BioGeotraces Japan)	H30. 09	Yuya Tada and Kohji Marumoto: Distribution of genes and metabolic pathway involved in the microbial methylation of mercury in the ocean.	
平成30年度化学物質環境実態調査環境科学セミナー	H31. 01	丸本幸治: 地球規模から地域レベルにおける大気・海洋中水銀のモニタリング	依頼講演
日本地球惑星科学連合2019年大会	H31. 05	Yuya Tada and Kohji Marumoto: Uptake and accumulation of methylmercury by marine phytoplankton	招待講演

本課題の成果に係る「査読付」論文（国際誌・国内誌）の発表

執筆者名	発行年	論文タイトル	ジャーナル名等
なし			

他0本。 以上は全て、脚注又は謝辞に「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」を記載。

本課題の成果に係る「査読付論文に準ずる成果発表」論文の発表 又は 本の出版

執筆者名	発行年	タイトル	ジャーナル・出版社名等
なし			

他0本・冊。

マスコミ発表 (プレスリリース、新聞掲載、TV出演、報道機関への情報提供 等)

種類	年月	概要	その他特記事項 (あれば)
なし			

他0件。 以上は全て「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」の掲載を情報提供先に依頼。

研究成果を用いた、日本国民との科学・科学技術対話の活動

実施日	主催者名	シンポ名	開催地	参加者数	講演した「研究成果」、 「参加者との対話の結果」等
H30.7.28	国立水俣病 総合研究 センター	一般公開	水俣	約450名	「環境研究総合推進費による研究紹介」における ポスター展示



知的財産権

知的財産権の種類	概要（簡潔に）	その他特記事項 （あれば）
なし		

他0件。

行政ニーズに即した 環境政策への貢献事例

概要（簡潔に）	その他特記事項 （あれば）
なし	

他0件。

（今後の見通し）

成果の一つである全球多媒体モデルの改良により、大気・海洋中水銀濃度の長期トレンド計算が可能となり、水俣条約の発効に伴う対策の効果や有効性についてシナリオ解析等の予測が可能となったため、環境政策への貢献が期待できる。