

4. 自然環境グループ Nature Environment Group

本グループは 8 つの研究課題と 2 つの業務課題から構成されており、地球規模から地域レベル、そして水俣湾及び八代海周辺における水銀の環境循環の解明を目指して、野外調査、室内実験、各種分析などを含めた総合的な研究を行っている。研究対象とする媒体は、大気、水、土壌、底質、生物と多岐にわたっており、とりわけ生物相においては植物プランクトン等の低次生産者からカジキ等の大型消費者までを網羅した幅広い研究課題設定となっている。野外調査においても、大気・降水中水銀モニタリングを日本列島の各地で実施しており、水俣湾や瀬戸内海などの沿岸域から北部太平洋の外洋域までの広範囲で海洋観測を実施されている。また、水銀安定同位体比を利用した水銀放出源や化学反応プロセスの解明や森林からの水銀フラックス観測にも挑戦している。さらに、国内外の研究機関と協力し、水俣条約発効に伴う有効性評価に資する比較可能な環境中水銀データを得るために活動している。一方、水銀研究や科学技術の教育・普及を目的として、小・中学生、高校生を対象としたアウトリーチ活動にも精力的に取り組んでいる。

2023 年度の各研究課題及び業務課題の研究概要は以下のとおりである。

〔研究課題名と概要〕

[1] 海洋中における形態別水銀の鉛直分布構造の要因解明(プロジェクト研究)

丸本幸治(環境・保健研究部)

本研究では、北太平洋を主なフィールドとして海洋中水銀の鉛直構造を支配する要因を理解することを目的とし、表層及び亜表層における水銀濃度変動に影響すると考えられる大気－海洋間の水銀フラックスと植物プランクトンへの水銀の取込量について研究を行っている。また、中深層で観測される比較的高濃度のメチル水銀(MeHg)の生成要因、深海における粒子態からの水銀溶出について検討していくことも目的としている。

今年度は、主に水銀フラックス観測とプランクトンへの水銀取込に関する現場観測と室内実験を実施した。白鳳丸 KH-22-07 航海と水俣湾・八代海における平衡器を用いた溶存ガス状水銀(DGHg)観測の結果を解析した。観測を行った東経 155°線の北緯 30°から 45°における DGHg 濃度は 10～50 pg/L (0.05～0.25 pmol/L)であり、北の海域よりも南の海域で高かった。この季節は北緯 30°付近の風速も大きいため、水銀放出フラックスもこの海域で大きかった。海面からの水銀フラックス観測については緩和渦集積法を用いた観測も実施しており、平衡器を用いた観測結果と比較するため、現在データ解析中である。一方、八代海及び水俣湾における DGHg 濃度は 40～150 pg/L (0.20～0.75 pmol/L)であり、外洋域よりも高かった。春から夏にかけて高く、光還元反応による Hg(0)の生成と放出が起こっている可能性がある。また、八代海の球磨川河口域のやや南と水俣湾で高くなる傾向がみられたが、その要因は不明であるため、今後詳細に調査をしていく。

KH-22-07 航海ではサイズ別にプランクトンを捕集し、その総水銀(THg)と MeHg を分析した。その結果、プランクトン中の単位重量あたりの MeHg 濃度はサイズが大きくなる程、高くなる傾向がみられた。また、MeHg 濃度及び%MeHg は低緯度域より高緯度域で高く、過去にカツオ中 THg 濃度の海域分布を調べた結果と整合的であった。一方、室内実験としてクリプト藻を対象株としてモノメチル水銀(MMHg)取込実験を行い、前年度までに実施した珪藻と緑藻を対象株とした実験結果と併せて解析した。その結果、緑藻及びクリプト藻は珪藻に比べて温度に対する変化が小さく、植物プランクトン系統群によって水温変化に対する MMHg の取り込み量が異なることも明らかとなった。培養実験の結果から計算した取込速度定数は、細胞サイズが小さい緑藻で大きいこともわかった。

[2] 土壌及び水・底質環境中における水銀の動態に関する研究(基盤研究)

松山明人(国際・総合研究部)

本課題中のそれぞれ 3 テーマに関する成果概要について述べる。

① 海水中における水銀メチレーション特性の検討

水俣湾より採取した生海水を用いた過去 2 年間の培養実験の結果、水銀のメチル化反応が明確であった培養海水温度はおおよそ 20℃から 23℃の範囲で、塩分濃度では 32‰から 34‰であった。また溶存態炭素濃度と溶存態メチル水銀濃度は正の相関が認められた。

② 赤木法による土壌/底質中のメチル水銀分析に関する留意点検討

土壌/底質に含まれるメチル水銀を抽出するために赤木法では、ジチゾン・トルエン溶液を用いる。本抽出溶媒が最も効果的に機能する pH 条件は 2.5 から 3.5 であった。また、この pH 条件から外れると、水銀の抽出効率が大きく低下する。

③ 水俣湾の水質変動に伴う水俣湾底質の特性変化の把握

海水中の溶存酸素濃度(DO)を 1~2、3~4 mg/L に調整しバッチモデルによる培養実験を行った。その結果、DO が 3~4 mg/L の場合、溶存態水銀濃度の上昇はほぼみられなかった。従って、底質からの水銀溶出も含め海水中における水銀メチレーションは反応指標を DO とした場合、2~3mg/L が反応境界であると思われる。

[3] 海洋大型生物等におけるセレンとの複合体形成によるメチル水銀毒性の生体防御(基盤研究)

丸本倍美(基礎研究部)

食物を通じて体内に取り込まれたメチル水銀は体内で徐々に無機水銀に変換される。無機化する能力は動物種によって様々である。必須金属であるセレンが無機化に大きな役割を果たすことが知られているが、全容は不明である。これまで、水銀やセレンの臓器内での分布について X 線プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて病理学的に検索することで、動物種による無機水銀及びセレンの分布の違いを明らかにしてきた。EPMA の諸臓器中のどの細胞に水銀やセレンが凝集するのかを明らかにできる特

徴を活かし、大型海洋生物、特に、歯クジラ類、サメ類及びカジキ類における水銀及びセレンの組織内分布を明らかにしていく。今年度はイルカ及びその胎子の諸臓器に含まれる総水銀濃度及びセレン濃度の関係に注目して研究を行った。また、メチル水銀濃度の簡易な測定方法を検討し、標準試料においては保証値と誤差の範囲でよく一致していた。

[4] 魚類への水銀蓄積の起点となる基礎生産者動態と食物連鎖を介した生物濃縮に関する研究(基盤研究)

吉野健児(環境・保健研究部)

植物プランクトンと底生微細藻類は浅海域食物網における重要な基礎生産者であり、それらの生態系への寄与の程度は海域や年・季節により変わりうる。本研究では水俣湾における高次生物への水銀移行経路探求のため、基礎生産者現存量動態や安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$)及び総水銀濃度(THg)の分析、それらに関連する水質環境調査を行っている。本年度は食物網構造の年変動を評価するため、2022 年に採取したベントス・魚類の同位体・水銀分析も行い、2018~2019 年になされた先行研究と比較した。その結果、ベントスや魚類では $\delta^{13}\text{C}$ に大きな変化はなかったものの、基礎生産者は大きな季節変動を示し、植物プランクトンはベントスや魚類の $\delta^{13}\text{C}$ に近い値を示す月が多く、底生微細藻類は逆に春先以外それらより軽い値を示した。近年植物プランクトンの総水銀濃度は底生微細藻類よりも高く、ベントス・魚類の THg と $\delta^{13}\text{C}$ は比例関係にあったため、近年の水俣湾では、先行研究での底生微細藻類を起点とする食物連鎖から植物プランクトンを起点とするそれへと主要な水銀移行経路も変化していることが示唆された。

[5] 発生源別水銀安定同位体組成のキャラクタリゼーション(基盤研究)

伊禮 聡(環境・保健研究部)

本研究は環境試料に含まれる水銀の発生源と考えられる試料を調達し、その水銀安定同位体比と変動範囲を把握し(発生源別初期同位体組成のインベントリーの構築)、成果を国際的なジャーナルや学会

で報告することで、水銀安定同位体測定を用いた環境中の水銀動態研究の進展に貢献することを目的とする。

昨年度末に挙げた令和 5 年度の目標として、野焼きから発生するガス状水銀や PM に含まれる化学成分のサンプリングと分析の継続に加え、新たに一酸化炭素・二酸化炭素の計測、及び燃やされる前の植物採取とその重量計測、そして衛星画像による野焼き焼失面積の算出などを令和 5 年度のフィールド調査に加えた。また、工場から放出される排ガスに含まれるガス状水銀の同位体組成を決定するためのサンプリング実施なども挙げた。

工場を訪問しての排気ガス中のガス状水銀サンプリングは、現在サブテーマである野焼き研究を最優先(新規性が工場排気ガス研究より高いため)、そして内容拡大したことによりエフォート率が不足したため、本中期計画では着手を諦める決定をした。野焼き研究は昨年度阿蘇地方で実施された野焼き焼失後と前の衛星写真を共同研究者に解析してもらい、阿蘇地方における令和 5 年 3 月に実施された野焼き焼失面積を推定した。その面積は過去に報告された焼失面積より 6%ほど少ない結果となった。また、山口県秋吉台、長崎県平戸市、そして阿蘇地方の野焼き実施場所で野焼き前に植物採取を行い、単位面積あたりの燃焼する植物量を求めた。植物量は乾燥重量で 0.6 から 1.6 kg m⁻² の範囲で推移していることが分かった。今後、他地点での燃焼面積、植物サンプルの化学分析、ガス状水銀と一酸化炭素・二酸化炭素を更に積み上げて成果発表する。

成果発表では本年度は IntechOpen 社が出版する電子本「Grasslands - Conservation and Development」の中の一章「Mercury Emission from Prescribed Open Grassland Burning in the Aso Region, Japan」として、MDPI 社が出版するジャーナル Applied Sciences において前年度から担当していた特別版「Sources, Processing, Transport, Health and Climate Impacts of Air Pollutant」(阿蘇野焼き研究論文掲載)をカナダの研究者とまとめ論説として、そして野焼きから発生する粒子状物質に含まれる水溶性無機イオンを分析した結果を MDPI 社のジャーナル Air に原著論文

「Emission of Particulate Inorganic Substances from Prescribed Open Grassland Burning in Hirado, Akiyoshidai, and Aso, Japan」として 3 報発表した。

[6] 海洋におけるメチル水銀の形態変化過程に関与する微生物群の動態解明(基盤研究)

多田雄哉(環境・保健研究部)

本研究では、海洋における微生物学的なメチル水銀生成・分解機構に関する知見を得ることを目的としている。2023 年度は、水俣湾において取得した溶存態並びに粒子態画分試料に対して水銀分析を行うと同時に、水銀関連遺伝子を対象としたメタゲノム解析を実施した。また、一部の試料についてはメタトランスクリプトーム解析を実施した。さらに、定量 PCR 法を用いて、西部北太平洋における *Nitrospina-hgcA* 遺伝子のコピー数定量と分布解析を実施した。水俣湾におけるメタゲノム解析の結果、水銀メチル化遺伝子(*hgcAB*)は粒子付着性画分から検出されたことから、海水中の浮遊粒子内で微生物によるメチル水銀生成が起こっている可能性が示唆された。系統解析の結果、検出された *hgcA* の 81%が、主に底質で検出される *Desulfobacterota* 系統群に近縁であったことから、水俣湾水中の浮遊粒子は底質由来である可能性が示唆された。一方で、メタトランスクリプトーム解析では水銀関連遺伝子が検出されなかったが、メタゲノム解析に比べてコンティグ数が著しく少なかったことから、シーケンスリード数が不足していた可能性が考えられた。定量 PCR 解析の結果、西部北太平洋における水深 400~1,500 m 付近で *Nitrospina-hgcA* の存在量が多くなることが明らかとなった。また、表層~中深層において *Nitrospina-hgcA* とモノメチル水銀濃度との間に有意な正の相関関係が見られたことから、*Nitrospina* 系統群は中深層までのメチル水銀動態に強く影響している可能性が示唆された。

[7] アジアー太平洋地域における大気中水銀の中・長期的濃度変動要因に関する研究(基盤研究)

丸本幸治(環境・保健研究部)

水俣条約の有効性評価に資する大気・降水中水銀濃度の継続的なデータを取得し、その季節変動や

経年変動、そしてその要因を明らかにすることを目的として、水俣市と福岡市で大気中水銀の連続モニタリングを継続した。また、水俣市、平戸市、福岡市、松江市、御前崎市、つくば市の 6 地点で降水中水銀のモニタリングも続けている。一方、火山からの水銀放出の影響を調べるため、昨年度に引き続き、阿蘇中岳第一火口の北側に位置する仙酔峡において大気中形態別水銀の連続モニタリングを実施した。しかしながら、今年度は火山活動が活発でないため、高濃度現象の頻度も少なかった。

過去 10 年分の水俣市と福岡市の大気中ガス状金属水銀濃度の経年変動を調べ、両地点共に徐々に濃度が低下していることがわかった。その要因には、アジア大陸における経済成長が鈍化していることや経済活動の中心が沿岸域から内陸部へ移行していること、並びに欧米における水銀排出量の減少に伴う北半球全体の大気－海洋間循環量の減少の影響などが考えられた。

降水中水銀濃度についても約 10 年分のデータが蓄積されている水俣市、平戸市、福岡市、御前崎市における経年変動を調べた結果、御前崎市の降水中水銀濃度のみが低下傾向にあり、他の地点ではほぼ横ばいであることがわかった。降水中水銀モニタリングについては、水俣条約への対応としてデータの信頼性を確保するため、今年度もアメリカ地質調査所 (U.S. Geological Survey) 主導の国際的な精度管理プログラムへの参加している。また、台湾中央大学との共同研究と国内で使用している降水サンプラーとアジア－太平洋水銀モニタリングネットワークで使用しているサンプラーとの比較実験を継続している。

[8] 緩和渦集積法による大気-陸域間のガス状金属水銀フラックスおよび交換量の評価 (基盤研究)

丸尾裕一 (環境・保健研究部)

本研究は森林等の陸域においてガス状金属水銀 (GEM) の吸収・放出量であるフラックスを測定するものである。森林等の陸域において、GEM フラックスとその日変動、季節変動を評価し、陸域における年間 GEM 交換量を推定することを目的とした。

本年度は本研究課題の初年度であるので、緩和渦

集積法による大気-森林間のガス状金属水銀フラックス測定装置を開発した。さらに、開発した装置を 2023 年 12 月 13 日に国立環境研究所の富士北麓フラックス観測サイト (山梨県富士吉田市) へ設置し、大気-カラマツ林間の GEM フラックスの連続観測を開始した。開発した装置は大気中の GEM を上向き風、下向き風に分けて捕集し、その濃度差からフラックスを算出する。2023 年 12 月 13 日から 2023 年 12 月 26 日の上向き風に含まれる平均 GEM 濃度は $1.36 \pm 0.47 \text{ ng/m}^3$ 、下向き風の平均 GEM 濃度は $1.26 \pm 0.42 \text{ ng/m}^3$ であり、上向き風の GEM 濃度の方が大きかった。また、大気-カラマツ林間の 12 月における平均 GEM フラックスは $58.5 \pm 66.4 \text{ ng/m}^2/\text{h}$ であり、12 月はカラマツ林から大気へ GEM が放出されていることが分かった。また、GEM フラックスは日中は大きく、夜間は小さいことを明らかにした。本年度、GEM フラックスの観測を開始することができたので、来年度も継続して観測することで、大気-カラマツ林間の GEM フラックスの季節変動と年間 GEM 交換量を明らかにする計画である。

[業務課題名と概要]

[9] 水俣湾水質モニタリング及び水俣地域における各種活動支援 (業務)

松山明人 (国際・総合研究部)

新規業務課題として表記のテーマを設定し、いかに示す 2 項目の内容にて業務を行ったので、その成果概要について述べる。

① 水俣湾水質モニタリング

年 2 回 (2020 年 6 月、10 月) に水俣湾水質モニタリングを行った。採水場所は、水俣湾内 3 ヶ所 (裸背、湾奥、恋路島) で行った。親水護岸水質モニタリングは、これまでと同様に埋め立て地護岸壁の 5 カ所で年 3 回 (6 月、9 月、12 月) に行った。2023 年度の水俣湾の溶存態総水銀濃度の全体平均値は $0.29 \pm 0.04 \text{ ng/L}$ 、溶存対メチル水銀は $0.06 \pm 0.05 \text{ ng/L}$ であった。年 4 回 (6 月、9 月 (2 回)、12 月) 実施された親水護岸水質モニタリングの全体平均値は、溶存態総水銀濃度が $3.99 \pm 1.53 \text{ ng/L}$ であった。

② 水俣地域における各種活動支援 (副題 水俣湾に

おける効率的な牡蠣養殖技術の開発)

2022 年度の研究結果より、袋湾の牡蠣養殖筏に表層、-2m、-3m、-5m の 4 水深に牡蠣養殖カゴを設置し、4 月開始当初に約 800 個体の牡蠣稚貝を投入した。毎月 1 回、牡蠣 65 個体を無作為に抽出し、牡蠣の重量等を計測した。2023 年度は昨年度と比較して、水俣湾では夏季の赤潮の影響はなく順調であった。結果、水深-2m に設置した養殖カゴ中の牡蠣生育が最も良い結果となった(2023 年 11 月時点)。ただし夏季の海水温が昨年度より 2023 年度は 1℃ほど高く、表層及び-2m で養殖された夏季の死个体数が昨年と比較して多かった。最終的に 2023 年度は表層の牡蠣生育が最もよい結果となった。2023 年 2 月に比べ、2024 年 2 月における表層海水温は凡そ 2.5℃高かった。この事が牡蠣生育に良い影響を及ぼしたと考えられる。

[10] 小・中学生を対象とした科学技術研究に関する
アウトリーチ活動(業務)

丸本倍美(基礎研究部)

研究者や研究機関は、科学的知識や研究成果等を国民に周知することが求められている。国水研が位置する熊本県は水俣病が発生した地域として国内外に知られているが、小中学生の水銀そのものに対する知識は乏しい。そこで、水俣市内外の小中学校において水銀に関する出前授業を実施し、水銀に関する正しい知識を提供する。また、双方向性を重視するために、研究者からの一方的発信ではなく、出前授業前に質問箱を設置し、アンケートを実施して、発表の際には事前の疑問に答える。水銀に関する出前授業以外に依頼された事案についても積極的に対応することで地域に貢献する。今年度は昨年度指導した水俣高校 3 年生が環境科学会で発表し、大学生以下の部で最優秀発表賞を受賞したことが成果の一つとして挙げられる。また、新たな取り組みとして、水俣市内中学 2 年生の職場体験、「水俣」習字絵画コンクールを実施した。

■自然環境グループ(プロジェクト研究)

海洋中における形態別水銀の鉛直分布構造の要因解明(PJ-23-03)

Study on factors influencing the vertical distribution in speciated mercury in the ocean

[主任研究者]

丸本幸治(環境・保健研究部)
研究の総括、実験全般の実施

[グループ]

自然環境

[共同研究者]

多田雄哉(環境・保健研究部)
海洋観測及びプランクトンへの水銀取込実験等
吉野健児(環境・保健研究部)
八代海・水俣湾における海洋観測への協力
丸尾裕一(環境・保健研究部)
水銀フラックスを主とした海洋観測
武内章記(国立環境研究所)
海洋観測の共同実施及び水銀の形態分析に関する助言
河合 徹(国立環境研究所)
海洋観測、モデルパラメータに関する助言
竹田一彦、岩本洋子(広島大学)
沿岸域における海洋観測協力
登尾浩助(明治大学)、近藤文義(海上保安大学校)
水銀フラックス観測の共同実施
山田勝雅、島崎英行(熊本大学)
八代海・水俣湾における海洋観測への協力
小畑 元(東京大学大気海洋研究所)
太平洋における海洋観測への協力
川口慎介(海洋研究開発機構)
深海における海洋観測への協力
林 政彦(福岡大学)
南極海における海洋観測への協力

[研究期間]

2020 年度－2024 年度(5 ヶ年)

[キーワード]

水銀 (Mercury)、大気-海洋交換 (Air-sea exchange)、海洋生物 (Marine wildlife)、生物蓄積 (Bio magnification)、鉛直分布 (Vertical profile)

[研究課題の概要]

海洋における総水銀とメチル水銀の濃度は表層で低く、水深が深くなるにつれて高くなる傾向がある。メチル水銀については中層において特異的に濃度が高いことも知られている。このような鉛直分布を決定する要因について、以下の観点から定量的に明らかにすることを目指す。対象とする海域は地球規模で俯瞰してデータが少ない北太平洋西部を主とする。はじめに、同海域における海洋中水銀の形態別分析を行い、主要な形態である二価水銀化合物(Hg(II))、ガス状金属水銀(Hg(0))、モノメチル水銀(mono-methyl Hg、以下 MMHg)、ジメチル水銀(Di-methyl Hg、以下 DMHg)の存在割合を明らかにする。次に、その存在割合に影響すると考えられる表層における大気－海洋間の水銀交換と植物プランクトンへの取込と排泄、中深層におけるマリンスノーからの水銀の溶出について現場観測と室内実験により定量的に明らかにする。また、それぞれの現象において影響が大きい環境パラメータ(水温、塩分など)を検索し、それらのパラメータから現象を再現できる簡易なモデル式を構築する。

[区分]

プロジェクト研究

[重点項目]

メチル水銀の環境動態

[背景]

人間活動や自然要因によって環境中への放出された水銀は、最終的に海洋へと到達し、その一部が

海洋中の微生物によりメチル水銀へと変換され、海洋生物へと移行する。ヒトへのメチル水銀の健康リスクは魚介類の摂取と密接に関係しており、水銀に関する水俣条約第 19 条においても環境中における水銀の輸送量や循環量、並びにヒトを含めた生物への曝露量を把握するため、ヒトや環境中の水銀濃度に関する長期的なモニタリングとモデル予測を実施することが求められている。魚介類へのメチル水銀蓄積過程を理解するためには、海洋環境中の水銀の形態変化と大気-海洋、海水-生物等の媒体間の移動フラックスを定量的に把握する必要がある。しかしながら、地球規模で俯瞰してみると、大西洋や太平洋東部、地中海、北極海に比べて日本周辺の北太平洋西部海域の海洋環境におけるこれらのデータは不足している。これまで当研究センターで実施してきた東シナ海及び北太平洋亜寒帯域における海洋観測から、外洋におけるメチル水銀濃度の鉛直分布は総水銀濃度と同様に表層で低く、中深層において高濃度で存在するが、とりわけ中層域において極大値となり、表層でも植物プランクトンの指標となるクロロフィル a 濃度極大域においても高くなることが明らかになっている¹⁾。しかし、その濃度変動要因については確定的なことは理解されていない。

これまでの研究により、海水中水銀の主要な形態として有機態である MMHg と DMHg 及び無機態である Hg(0) と Hg(II) 化合物が存在すると考えられる。しかしながら、MMHg と DMHg についてはそれらを合算した Methylated Hg (MeHg) として測定されることが多く、それは海水中の MMHg を測定するために保存試薬として酸を添加すると、DMHg が MMHg に変換されることに起因する²⁾。そこで、主にガス態で存在する DMHg の特性を利用して、海水を窒素ガスでバブリングすることで DMHg を除き、その後酸を添加して MeHg を測定することにより、それを MMHg とみなす方法が考案されている。一方、Hg(0) を測定するときにも、Hg(0) がほぼガス態で存在していることを利用して DMHg と同様に窒素ガスでバブリングし、下流に導入した金アマルガム捕集管に Hg(0) を捕集し、測定する。一般的に溶存ガス状水銀 (Dissolved gaseous Hg, 以下 DGHg) と言われるが、この DGHg

もガス状で存在する Hg(0) と DMHg を合算したものである。MeHg と DGHg はどちらも DMHg を内包するため、これが 4 つの主要形態の存在割合を正確に把握する上で大きな障害の一つとなっていると考えられる。しかしながら、最近では DMHg に対する捕集効率がほぼ 100% であるカーボン系樹脂を使用し、窒素ガスバブリング下で DMHg のみを捕集して測定する方法が考案されており³⁾、すでに東部太平洋亜熱帯域⁴⁾ 及び北極海⁵⁾ における海水中水銀の形態別分析に応用されている。

[目的]

本研究では以下の 4 つのサブテーマを設定し、北太平洋を主なフィールドとして海洋中における水銀の鉛直構造を支配する要因を理解する。また、数理モデルへの応用を考慮し、可能な限り定式化することを目的とする。

1. 海洋表層における大気-海洋間の水銀フラックスの高精度定量化
2. 表層・亜表層における植物プランクトンへの水銀取込の速度及び海水-プランクトン間の分配係数
3. MMHg、DMHg) 及び無機水銀 (Hg(0) 及び Hg(II)) の濃度及び総水銀に対する存在割合の水平・鉛直分布
4. 中深層域の高水圧条件下でのメチル水銀の生成・消失の機構と速度

[期待される成果]

1. 大気-海洋表面の水銀フラックスに関して極めて実測に近い値が得られ、従来法による推計値の検証が可能となる。
2. 多種類の植物プランクトンへの水銀取込に関して速度と機構に関する情報が得られ、海洋生物への水銀蓄積過程及び環境リスクの理解に貢献する。
3. 地球規模で俯瞰してデータの不足している北太平洋西部海域の全水深の形態別水銀濃度データが得られ、地球規模の水銀循環の理解に貢献する。
4. 海洋表層から深層までのメチル水銀の生成・消失に関する知見が得られ、メチル水銀の環境リスクの評価に貢献する。

[年次計画概要]

1. 2020 年度

サブテーマ 1 について従来のガス交換モデルによる方法のうち平衡器を用いた連続モニタリングシステムを構築する。現場観測も行い、問題点を抽出して改善していく。一方、サブテーマ 2 については外洋性珪藻を対象株とした MMHg 取込実験を行う。また、サブテーマ 3 について海洋中水銀の形態別存在割合の把握のため、現場観測及び室内実験により DMHg の分析方法を確立する。

2. 2021 年度

前年度に引き続き、サブテーマ 1 についての検討及び改善を進める。また、緩和渦集積法(Relax eddy accumulation method, 以下 REA 法)を用いた新しい水銀フラックス観測システムを構築する。サブテーマ 2 では、ブラシノ藻(もしくはクリプト藻)を対象株とした MMHg 取込実験を行う。

3. 2022 年度

2022 年 6-8 月に実施予定の白鳳丸航海に参加し、北部太平洋における海水中水銀の形態別存在割合を明らかにする。また、大気-海洋間水銀フラックスの観測も行い、平衡器を用いたガス交換モデル法(従来法)と REA 法を用いた新しい観測方法を比較検討する。サブテーマ 3 については、前年度の結果を論文にまとめると共に、クリプト藻(もしくはブラシノ藻)を対象株とした MMHg 取込実験を行う。

4. 2023 年度

引き続き、海水中水銀の分析を進め、データを蓄積すると共に、論文としてまとめる。また、可能な限り、南極海において大気-海洋間水銀フラックスの観測を行い、異なる方法での比較検討を行う。これまで培養した植物プランクトンを対象に高圧条件下での MMHg 及び Hg(II)の溶出実験を開始する。

5. 2024 年度

引き続き、高圧条件下での MMHg 及び Hg(II)の溶出実験を行い、結果をまとめて論文とする。また、大気-海洋間水銀フラックスの観測データを解析し、それに影響する環境因子の検索を試みる。さらに、植物プランクトンへの MMHg の取込速度について環

境因子との関係性を調べ、論文としてまとめる。

[2023 年度の研究実施成果]

今年度は主にサブテーマ1と2について研究成果が得られたが、サブテーマ3についてはまだ水銀分析が完了しておらず、サブテーマ4にも着手していないため、サブテーマ1と2について報告する。

海洋表層における大気-海洋間の水銀フラックスの高精度定量化(サブテーマ1、科研費の内容を含む)

2022年6月30日から9月1日にかけて実施された白鳳丸による研究航海(KH-22-07)において、北太平洋西部の東経155度線に沿う北緯30度から北緯44度までの海洋境界層における大気中ガス状元素水銀(GEM)の連続モニタリングを行った。その結果、GEM濃度は約 2.0 ng m^{-3} (10 pmol m^{-3})であり、北から南にかけてやや低くなる傾向がみられた。これらのGEM濃度は、同じ観測期間中に日本列島北部の地上観測点で観測された濃度よりもやや高かった。この海域では表層海水中DGHg濃度も気液平衡器を用いて連続的に測定し、大気中GEM濃度のデータも用いて水銀放出フラックスを算出した。図1(a)~(b)にその結果を示した。DGHg濃度は北から南にかけて高くなり、北緯30度付近で特に高かった。この海域は風も強かったため、強風によりガス交換が活発となり、水銀放出フラックスが大きくなった。大気中GEM濃度との対応はみられていないため、今後流跡線解析等により陸地の人為起源水銀の寄与も含めて調べていく必要がある。ところで、今年度6月から7月に実施した白鳳丸航海(KH-23-02及びKH-23-03)においても、平衡器を用いた水銀放出フラックスの観測を実施している。また、より直接的なフラックス測定法であるREA法を用いた観測データも得られており、現在データ解析中である。

次に、沿岸域である八代海と水俣湾においても気液平衡器を用いたDGHg濃度と水銀放出フラックスの観測を実施した。2022年11月から2023年9月のDGHg濃度の観測結果と約10年前に水俣湾で観測したDGHg濃度⁶⁾をそれぞれ表1と表2に示した。10年前と比べて現在の方が夏季のDGHg濃度が低くなって

いるが、他の季節は概ね同程度の濃度であった。観測船が5ノット程度で移動しながら観測しており、真風速の値を計算中であるため、水銀放出フラックスの算出はまだできないが、DGHg濃度は常に過飽和の状態であった。これは海面から大気に水銀が放出されていることを示唆している。DGHg濃度の地理的分布を見ると、どの季節も八代海の球磨川河口の南と水俣湾で高値を示すことがわかった。今後、これらの海域で集中観測を行い、その要因について調べていく予定である。

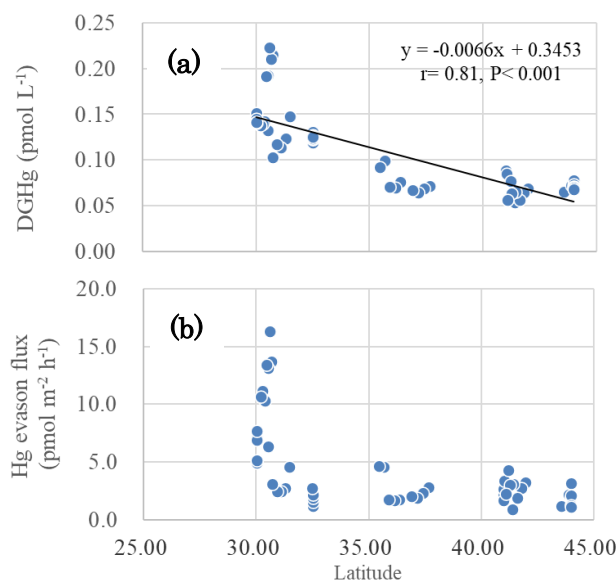


図 1 東経 155 度線の北緯 30 度から 44 度における海水中 DGHg 濃度(a)と水銀放出フラックス(b)の変動

表 1 2022 年 11 月～2023 年 9 月における水俣湾及び八代海の DGHg 濃度

2022-2023 (pmol L ⁻¹)	Minamata Bay			Yatsushiro Sea		
	N	Average	± SD	N	Average	± SD
2022年11月	13	0.19	± 0.03	34	0.17	± 0.03
2023 年 2 月	13	0.31	± 0.06	38	0.19	± 0.05
2023年 5 月	8	0.51	± 0.08	34	0.49	± 0.09
2023年 9 月 (暫定値)	4	0.59	± 0.16	27	0.24	± 0.04

表 2 2012～2013 年における水俣湾の DGHg 濃度⁶⁾

2012-2013 (pmol L ⁻¹)	Minamata Bay	
	N	Average ± SD
Fall	21	0.44 ± 0.12
Winter	18	0.39 ± 0.19
Spring	18	0.43 ± 0.21
Summer	18	1.08 ± 0.42

表層・亜表層における植物プランクトンへの水銀取込速度と分配係数 (サブテーマ2、推進費の内容を含む)

サブテーマ2では現場観測と室内実験により植物プランクトンへの水銀取込機構を明らかにすることを目的としている。

はじめに、現場観測としてKH-22-07航海で採取した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濃度とMMHg濃度、並びにT-Hgに対するMMHgの割合(%MMHg)の結果を図2(a)～(c)に示した。分析の結果、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 μm画分で17.1±5.1 pmol g⁻¹ 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って高くなっていった。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. OP-2)と北緯40度(St. OP-14)を比較すると、特に>1,700 μm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、%MMHgはどの地点も500-1700 μm画分で高いことがわかった。プランクトンMMHgの分配係数を算出したところ、MMHg濃度と同様の傾向を示し、最も北側の測点(St. OP-14)で高い値を取り、100-500 μm画分で最大5.4×10⁴、500-1700 μm画分で最大5.6×10⁴、>1700 μm画分で最大5.8×10⁴ (L kg⁻¹)となることが明らかとなった。MMHg Log分配係数は、100-500 μm画分で4.5-5.5、500-1,700 μm画分で4.6-5.6、>1,700 μm画分で4.7-5.9で

あり、太平洋中央域の値⁷⁾⁸⁾と同程度であった。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高緯度域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、北太平洋西部の温帯から亜寒帯域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⁹⁾。これらの結果は本研究で得られたプランクトン中MMHg濃度の分布と整合的であった。

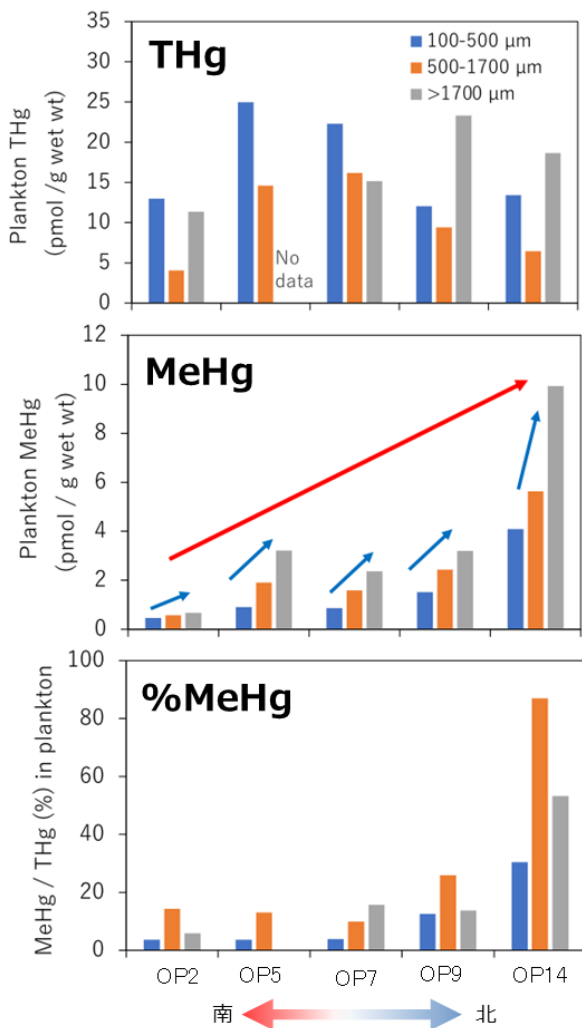


図2 西部北太平洋東経155度線におけるプランクトン中のTHg及びMeHgの濃度、並びに%MeHgの南北分布

次に、昨年度まで実施した珪藻(特に北太平洋西部高緯度域で優占)と緑藻(比較的中緯度～低緯度の温帯域に生息)のMMHg添加培養実験に加え、今年度はクリプト藻について同様の培養実験を行った。無菌的に培養したクリプト藻に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濃度の経時変化を調べた。その結果、珪藻に関しては、水温が上昇するに従ってMMHg取込み量が増加する傾向がみられていたが、クリプト藻では緑藻と同様に水温変化に対するMMHg取込みの変化において顕著な差は見られなかった。ところで、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が、クリプト藻に関しては収支が一致しなかった。このことから、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、クリプト藻では培養中にMMHg以外の形態に変化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の分配係数(細胞画分MMHg/溶存画分MMHg、含水率90%と仮定して計算)を算出した結果を図3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5.2 (1.6×10^5)程度となった。また、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が、クリプト藻や緑藻では水温変化に対する分配係数の変化が珪藻に比べて小さかった。それぞれの藻類種の分布域を考慮すると、これらの結果は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ことを示唆している。そのため、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と考えられる。

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、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、珪藻、クリプト藻、緑藻の取込速度定数はそれぞれ $3.2 \times 10^{-4} \sim 5.8 \times 10^{-4}$ 、 $5.2 \times 10^{-4} \sim 7.3 \times 10^{-4}$ 、

$7.3 \times 10^{-4} \sim 13.1 \times 10^{-4} \text{ (g}^{-1} \text{ d}^{-1}\text{)}$ 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¹⁰⁾¹¹⁾とも合致する。

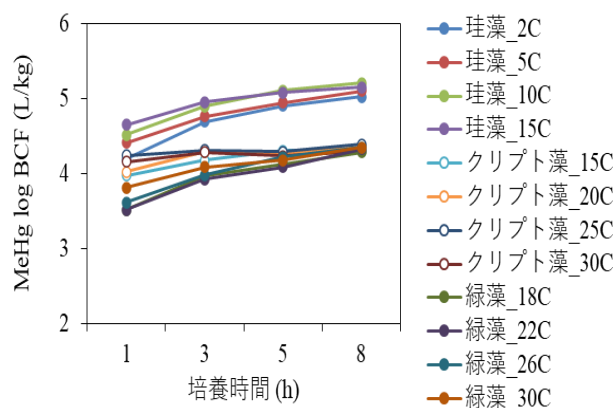


図3 MMHg添加培養実験による珪藻、緑藻、クリプト藻の分配係数の経時変化

[備考]

本研究の一部は、環境研究総合推進費研究課題(SII-6-3(2))(分担:令和02年度-04年度)及び科学研究費補助金・基盤研究A(代表:令和03年度-06年度)により実施した。

[研究期間の論文発表]

- 1) 丸本幸治: 目に見えない汚染を知ろう: 重金属1(水銀)、『海洋環境の事典』、朝倉書店、投稿中

[研究期間の学会発表]

- 1) 丸本幸治, 多田雄哉, 武内章記: 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. 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), 徳島. 2023. 5.
- 2) 丸本幸治, 多田雄哉, 武内章記, 小畑 元: 北太平洋東経155°線における海水中形態別水銀濃度の分布と人為由来水銀による汚染度評価. 2023年度日本地球化学会第70回年会, 東京, 2023. 9.
- 3) 多田雄哉, 丸本幸治, 武内章記, 小畑 元: 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. 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), 徳島. 2023. 5.

[文献]

- 1) Marumoto K. et al. (2019) *The 14th International conference on mercury as a global pollutant (ICMGP2019)* (Krakow, Poland)
- 2) Black F.J. and Conaway A.R. (2009) *Environ. Sci. Technol.* 43, 4056-4062.
- 3) Baya P.A. et al. (2014) *Anal. Chim. Acta* 786, 61-69
- 4) Bowman K.L., et al. (2016) *Mar. Chem.* 186, 156-166.
- 5) Agather A.M. et al. (2019) *Mar. Chem.* 216, 103686.
- 6) Marumoto, K. et al. (2015) *Mar. Chem.* 168, 9-17.
- 7) Hammerschmidt, C.R. et al. (2013) *Environ. Sci. Technol.* 47, 3671-3677.
- 8) Gosnell, K.J., Mason, R.P. (2015) *Mar. Chem.* 177, 772-780.
- 9) Médieu, A. et al. (2022) *Proc. Nation. Acad. Sci. (PNAS)* 119, e2113032119.
- 10) Kim, H., et al. (2012) *Environ. Toxicol.* DOI 10.1002/tox, 936-941.
- 11) Lee, C.-S. and Fisher, N.S. (2016) *Limnol. Oceano.* 61, 1626-1639.

■ 自然環境グループ (基盤研究)

[2] 土壌及び水・底質環境中における水銀の動態に関する研究 (RS-23-08)

Researches on the behaviors of mercury in soil, water and sediment.

[主任研究者]

松山明人 (国際・総合研究部)

研究の総括及び実験全般

[共同研究者]

丸本幸治 (環境・保健研究部)

水質分析等助言

多田雄哉 (環境・保健研究部)

微生物実験助言

矢野真一郎 (九州大学)

試料採取全般、コンピュータ解析

富安卓滋 (鹿児島大学)

元素分析等全般

[区分]

基盤研究

[重点項目]

メチル水銀の環境動態

[グループ]

自然環境

[研究期間]

2020 年度－2024 年度 (5 ヶ年)

[キーワード]

メチル水銀 (Methylmercury)、水俣湾 (Minamata Bay)、八代海 (Yatsushiro sea)、水銀の有機化 (methylation)、水銀同位体 (Hg Isotope)

[研究課題の概要]

水俣湾内に現在まで残存してきた 25 mg/kg dry weight (ppm) 以下の水銀含有底質が現状の水俣湾海洋環境に対しどのような影響を与えているのか、或いは与える可能性があるのかを検討すると同時に水俣湾より八代海へ向けて流出した水銀の動態についても明らかにする。更に海水中の水銀の有機化反

応 (メチレーション) についても、その反応特性について検討する。

[背景]

水銀で汚染された水俣湾の浚渫、埋め立てによる大規模修復工事は 1990 年に終了し、現在までおよそ 30 年が経過した。埋立地に埋設処理された底質中の水銀濃度は 25 ppm 以上であり、それ以下の水銀を含む底質は浚渫適用外とされ、そのまま湾内に残された。これら湾内に残存している底質が、現在直接水俣湾の環境に与えている影響や、水俣湾の環境が大きく変動した場合に、水銀を含む底質にどのような化学的変化が生じ、それに伴い水銀の溶出はどうか等、まだ十分に把握・解明されていない。また、浚渫工事が開始された 1977 年以前は、多くの水銀含有底質が八代海に向けて流出していたと考えられるが、現状として天草海域を含む八代海全域での水銀の起源 (由来) を含む詳細な調査はこれまでにに行われていない。

[目的]

本課題における研究対象フィールドは水俣湾及び八代海とし、以下の小テーマを 3 課題設定する。

1) 海水中における水銀メチレーション特性の検討

水俣湾海水中の物理特性 (溶存酸素濃度 (DO)、pH、酸化還元電位 (ORP) 等) や栄養塩濃度を把握し、主に微生物が関与すると考えられている海水中における水銀の有機化 (メチレーション) について室内培養実験を行い、検討し、その反応特性について検討する。

2) 八代海に堆積した底質に含まれる水銀の分布特性と底質中水銀の起源 (由来) 把握

従来からある土壌学の土壌粒径別分離手法や、マルチコレクターの活用による水銀同位体分析手法を駆使し、八代海に分布する底質中水銀の起源 (由来) について明らかにするべく検討する。

3) 水俣湾の水質変動に伴う水俣湾底質の特性変化の把握

水俣湾に堆積する底質の初期特性（総水銀濃度、メチル水銀濃度、化学種別水銀溶出量）を把握する。その後、培養及び溶出実験で海水温度や pH、塩分濃度等を単独あるいは複数組み合わせ条件を変化させた場合の水銀溶出量を把握し、水俣湾の水環境が大きく変動した場合に起こりうる底質からの水俣湾への影響について、主に水銀溶出の観点から明確にする。

[期待される成果]

小テーマ 1)～3)別に記載

- 1) 過去 15 年を超える水銀モニタリングの結果から、季節に関係なく年間を通して水銀メチレーションが起こりうる水俣湾で、水銀の有機化反応に対する知見を幅広く得ることができる。現在、世界的にもあまり検討が進捗していない海水中のプランクトンなど微生物が水銀メチレーションに関与する影響について基礎的な知見を提供できる。
- 2) 採取した底質コア試料の八代海平面上の位置関係及びコア底質の粒径別水銀鉛直方向濃度分布、更にはその対象となる底質試料中の水銀同位体比を計測することにより、底質中に含まれる水銀起源（チッソ由来かどうか）の検討が可能となる。
- 3) 自然災害やそれに伴う可能性の大きな人為的災害によって、大きく水俣湾の水環境が変化した場合における水銀含有底質からの環境影響を評価できる。我が国を代表する土壤中における水銀の環境動態について概要を知ることが可能となる。

[年次計画概要]

2023 年度

小テーマ 1)、小テーマ 3)の課題進捗と連動させながら必要な追加実験を行う。小テーマ 2)は今年度、これまでの実験検討内容が論文化・投稿し国際ジャーナル受理された。そこで、今年度より新たに赤木法による土壌/底質中のメチル水銀分析に関する留意点について検討を追加し論文化を行う。背景として小テーマ 2 では底質中のメチル水銀分析が極めて重要

であるが、底質の不均一性や多様性から一般にメチル水銀分析はたいへん困難とされてきた。しかし赤木法では、これまで多くの改良がなされ安定的に分析データを得てきている。そこで、本中期計画 2020 が実施されている間に理論的な検討をまとめて、論文化する事とした。

小テーマ 3)においては論文化を前提に、要因組み合わせによる培養実験を追加する。更に培養海中においてメチル化細菌に関する微生物の同定を行う。論文化は 1)の成果内容も取り込み一本化して行う。また国内を代表する 4 土壌の水銀模擬汚染土壌を作成し、屋外環境下における各種模擬汚染土壌の水銀濃度に関する安定化傾向を追跡確認する。

2024 年度

小テーマ 1)の研究成果は小テーマ 3)の研究成果と合わせて論文化する事を踏まえ、追加培養実験を行う。小テーマ 2)については、赤木法による土壌/底質中のメチル水銀分析に関する留意点検討の内容で論文化する。小テーマ 3)については、室内底質培養実験の研究成果を主体として、1)の研究成果を組み込み論文化する。また各種土壌中における水銀のメチル化について、論文化を念頭に環境培養実験を行う。

[2023 年度の研究実施成果の概要]

1. 海水中における水銀メチレーション特性の検討

1-1 実験方法

小型環境インキュベータを用いた培養実験を今年度も継続して行った。実験では培養温度や炭素源の添加等において観測結果を反映させた。海水の季節変動と場所の違いが実験に影響を及ぼす事を考慮し、実験用海水の採水時期及び採水場所はこれまでとできるだけ同じになるよう行った。分析は、添加した水銀(HgCl_2 、塩化第二水銀)の溶存態総水銀濃度、溶存態メチル水銀濃度の経時変化等の把握を主体として実施した。

<実験条件>

1) 組み合わせ培養実験

・未濾過海水(生海水)500ml、水銀濃度 40ng/L、
組み合わせ要因

培養温度 水温 23℃、20℃、17℃、(実際の培養温度は培養機による制御で変動するが、採水ごとに温度計により実測した)

塩分濃度 31から35‰(実際には、採水時の塩分濃度変動や培養中の水分蒸発等により塩分濃度は変動するため、採水時に塩分濃度を実測した)。

炭素濃度 1mg/L、3mg/L、5mg/L

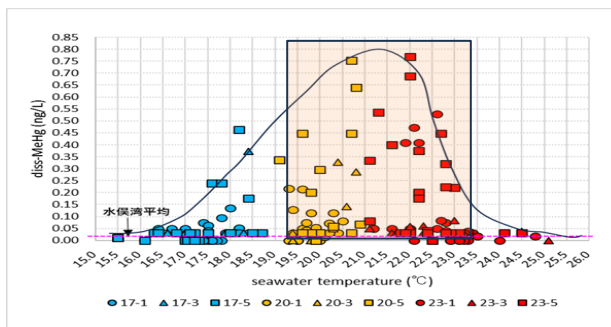
・培養期間 3 日

◎測定項目

- ・溶存態総水銀濃度・溶存態メチル水銀濃度
- ・懸濁物質(SS)総水銀濃度(海水 100ml の濾過濾紙を全量分解)。水銀分析は全て赤木法とした。
- ・酸化還元電位(ORP)・溶存酸素濃度(DO)

1-2 成果の概要

本小テーマは、筆者らによる論文¹⁾で、水俣湾における水銀のメチル化反応は、海水温 $21^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、塩分濃度が $32\pm 1\text{‰}$ 程度の狭い範囲で進行している事を発表したことを受け、本結果を室内で再現可能であるのかどうかに着目し実施されている。図-1 図-2 に培養海水温度及び塩分濃度、グルコース添加濃度を複数段階に変化させた室内培養実験の結果について、過去 2 年間にわたり実施された溶存態メチル水銀濃度の分析結果を対象にまとめた。結果として図-1 より、海水温が主に 19°C から 23°C の間で海水中における水銀のメチル化反応は進行し、溶存態メチル水銀濃度が上昇することがわかった。一方、海水温が 17°C 以下 23°C 以上では無機水銀のメチル化は殆ど観察されなかった。またグルコース添加濃度は海水中での溶存態無機水銀のメチル化に大きく関係し、今回の添加濃度範囲ではグルコース濃度と、溶存態メチル水銀濃度の間には正の相関関係が認められた。また海水中の塩分濃度を31から35‰、海水温を $20^{\circ}\text{C}\sim 21^{\circ}\text{C}$ 一定で行われた室内培養実験の海水中における溶存態水銀濃度変動を把握した(図-2)。その結果、海水中における水銀メチル化は主に塩分濃度 $32\sim 34\text{‰}$ の範囲で観測され、逆に低海水塩分濃度(31‰)、高海水塩分濃度(35‰)では、ほとんど水銀のメチル化は観察されなかった。



海水温 (°C) —グルコース濃度 (%)

図-1 培養温度及び炭素濃度の違いによる溶存態メチル水銀濃度の経時変化(2022、2023 年度)

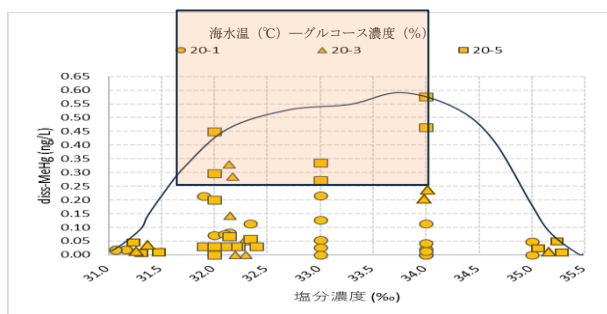


図-2 メチル水銀の生成と海水塩分濃度の関係

図-3 に室内培養実験の図 1、2 と同様に溶存態メチル水銀に関する全分析データを対象として、溶存態メチル水銀濃度の経時変化の観点より示す。本結果より、メチル水銀の生成は室内培養実験開始後、数時間から 24 時間程度の間で生成のピークを迎え、経時的に濃度が低下した。

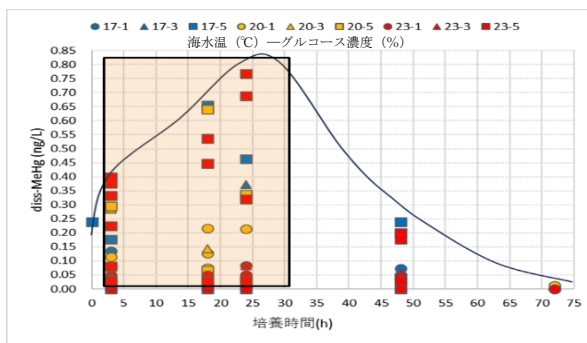


図-3 メチル水銀の生成と培養時間の関係

2. 赤木法による土壌/底質中のメチル水銀分析に関する留意点検討

2-1 実験方法

実験は赤木法の数ある分析ステップの中で、最も重要な土壌/底質中のメチル水銀を抽出する最初 1N

KOH-エタノール溶液添加による試料のアルカリ分解から、ジチゾン(Dz)-トルエン溶液添加によるメチル水銀の抽出ステップまでの間に的を絞って検討した。

2-2 成果の概要

ジチゾン分子量 256.33 黒色で水に不溶、四塩化炭素、クロロホルムに可溶でケト形とエノール形の互変異性体が存在する。一般にケト形が安定で、有機溶媒に易溶。多数の金属イオンと反応し、特有のキレート錯塩をつくる。しかし水銀の場合、不安定ながら錯塩の結合形態はエノール型である。さらにジチゾンには対象となる重金属の抽出に固有の最適 pH が存在するが、最適 pH は有機溶媒の種類によって異なる。須藤らは Dz-クロロホルムによる溶液中の重金属抽出の場合、水銀では最適 pH が 1~2 であることを示した²⁾。一方、Dz-トルエンによる水銀抽出で最適 pH の検討結果は見当たらなかった。そこで赤木法で抽出溶媒として用いられている Dz-トルエンの抽出最適 pH について水銀を対象に検討した。以下、図-4にその結果を示す。

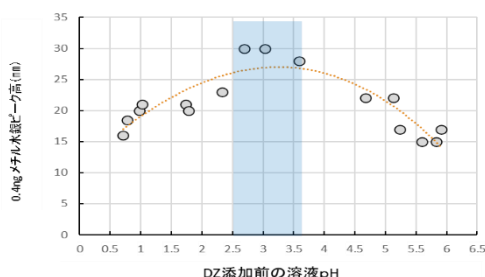


図-4 赤木法による pH 別、ピーク高さ分布

検討は検量線用に作成した溶液(0.4ng)の pH を Dz-トルエン溶液添加前に調整・変化させて抽出し精製後、ECD によって測定した。その結果、Dz-トルエンの場合、pH2.5~3.5 の範囲が最もメチル水銀のピークが高く有効であることが分かった。またこの pH に大きく影響するステップが本抽出ステップには存在する。それは最初の1N KOH-エタノール溶液添加による試料のアルカリ分解ステップの次にあたる1N 塩酸添加による中和ステップである。このステップも大変重要であり、本ステップを経ることにより底質中にある硫黄(S)成分はチッソバブリングにより硫化水

素(H_2S)として気中へ除去され、Dz 中のチオール基(SH 基)との競合がなくなるため分析結果が安定するようになる。また本ステップを効果的に機能させるには中和後の溶液 pH を 2 以下に下げしておく必要がある³⁾。しかし 2 以下であればよいということではなく、下げすぎると、Dz-トルエン添加時の pH が前述の pH 範囲から大きくはずれる結果となる(図-5)。

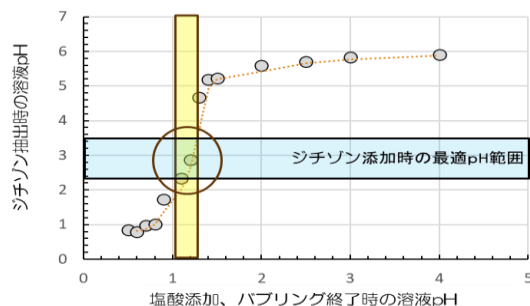


図-5 Dz 添加時 pH および塩酸添加、チッソバブリング後 pH の関係

図-5 の結果より、Dz-トルエン添加の最適 pH である 2.5~3.5 の間に入れるためには、中和後の pH を 1.2~1.4 程度の極めて狭い範囲に入れなければならない。pH がアルカリ側へ少しでもシフトすれば、大きく pH ジャンプが起こり、溶液 pH は 5 を超える結果となり水銀の抽出効率は大きく低下する。酸性側も同様である。また土壌や底質には pH 緩衝能があることも知られており、このことも十分に考慮しなければならない。上述の内容が底質試料と検量線との間で適合していなければ、メチル水銀の ECD ピーク高さの違いから、双方のメチル水銀分析値に相違が生じる結果となり高精度な分析値は得られなくなる。

3. 水俣湾の水質変動に伴う水俣湾底質の特性変化の把握

3-1 実験方法

今年度も昨年と同様に、水俣湾の底質直上水に焦点を絞りモデル培養実験を行った。室内モデル培養実験用の底質試料は水俣湾 2 ヶ所(袋湾、湾央)より採取した。バッチ型モデル採用し、培養は恒温インキュベータを用いて行った。

＜モデル培養条件＞

- ・ 培養温度 25°C(夏季水俣湾観測データ)実際の

海水温は 23℃程度

- グルコース添加量 0.25g/L
水俣湾海水中炭素量の 50 倍
- 純チソバブリング流量 100～250 ml/min
- 空気バブリング流量 100～250 ml/min
チソ及び空気バブリング量を適宜混合し、溶存酸素濃度(DO)を調整した。

• 培養期間 14 日～16 日

<分析項目>

- 溶存態メチル水銀濃度・溶存態総水銀濃度
- SPM(懸濁物中メチル水銀濃度
- ORP (mV)・DO (mg/L)・DOC (mg/L)

3-2 成果の概要

今年度は過去行ってきた海水中の強酸化状態、強還元状態における水銀の動態に着目するのではなく、海水中の酸化・還元状態を適宜、その中間程度に調節した場合、海水中的の水銀動態がどのように変化するのかを把握することを目的とした。

以降、その結果について述べる。最初に昨年実施した強還元状態(DO 濃度 0.5 mg/L 以下で推移)でグルコースを通常の水俣湾の 50 倍量添加し培養した結果を図-6 に示す。

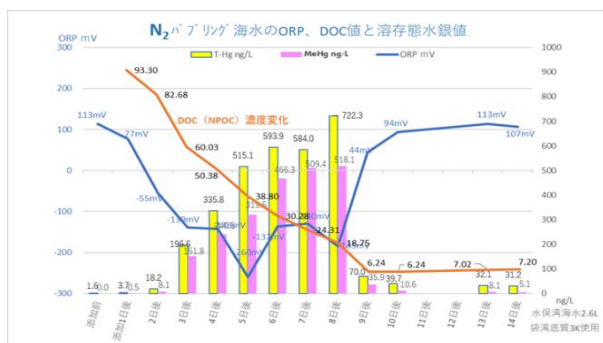


図-6 バッチモデル培養実験結果

図-6 の結果より窒素バブリングの場合、水俣湾の溶存態メチル水銀濃度は通常 0.05ng/L 程度であるが、本結果では最大で 10000 倍以上のメチル水銀濃度が観測されている。今年度は DO を指標として、2 段階に DO 濃度(1～2mg/L、3～4mg/L)を調整し、グルコースを水俣湾の 50 倍量を添加して培養実験を行った。以下にその実験結果について示す。

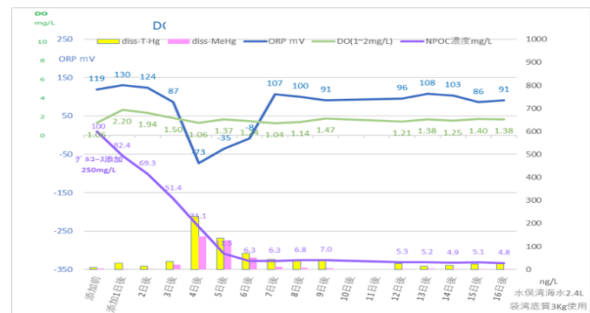


図-7 モデル培養実験結果(DO 1～2mg/L)

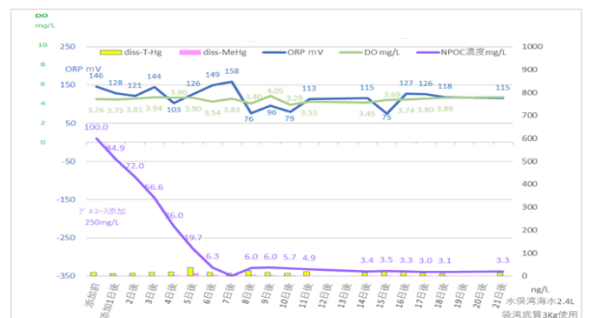


図-8 モデル培養実験結果(DO 3～4mg/L)

溶存酸素濃度が 1～2 mg/L の還元条件下で、明らかに溶存態水銀濃度が培養 4 日目以降に上昇した。溶存態総水銀濃度の最大値は凡そ 230ng/L、溶存態メチル水銀濃度の最大値は 130ng/L を示した。結果、強還元状態(図-6)と比較しておよそ 1/3.5 程度の生成量となった。一方、溶存態酸素濃度が 3～4 mg/L の場合、殆ど溶存態水銀濃度に培養期間全体を通じて大きな変動は認められなかった。添加した炭素源(グルコース)は双方ともに添加直後から減少し同様の下降カーブを描いた。以上の結果から、溶存態水銀濃度の相違は明らかに両モデルの溶存態酸素濃度の違いから生じるものであると考えられ、本実験モデルでは海水中的の溶存態酸素濃度が 2 から 3 mg/L 程度を境に大きく溶存態水銀に関する水質が変化すると思われる。

次にモデルに充填した底質中の間隙水に含まれる水銀の化学的動態がどのように変化するのかを把握するため、DO が 0.5mg/L 以下、グルコース添加量は水俣湾の 50 倍量を添加した強還元モデルを別途、海水分析用、間隙水分析用の 2 本作製し実験を行った。実験に際し筆者らが開発した間隙水採取方法を採用し、土壌の保水性(pF)を指標として、遠心分離の回転数を決定した(1000、2000、3000 回転)。図-9

にモデル培養実験結果を示し、図-10 に各回転数で採取された間隙水中の溶存態水銀濃度を示す。



図-9 間隙水測定用・モデル培養実験結果

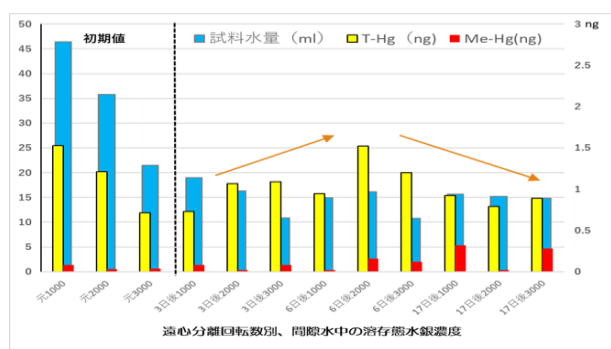


図-10 底質間隙水中の溶存態水銀濃度

図-9の○で囲った経過時間に底質より間隙水を採取し分析行った。図-10の結果より、培養前の底質中間隙水に含まれる総水銀濃度は、各回転数でほぼ安定していた。一方グルコースを添加し培養を開始すると同時に、遠心分離の回転数ごとに得られた間隙水全量に含まれる溶存態水銀量が増加し、時間の経過とともに減少する傾向が認められた。この事はグルコース添加によって、底質からの水銀の溶出が促進されていることを意味すると考えられる。また経時的に最も海水中的メチル水銀濃度が変動する培養後2日目から6日目まで、連続で採水を行い、海水に含まれる微生物を同定した。結果、2日目から5日目にかけてメチル化遺伝子を持つ微生物が増殖していることが確認された。

最後に国内を代表する4土壌を用いた模擬汚染土壌の作成経過について説明する。各土壌に塩化第二水銀を水銀として20mg/kg、併せて含水比を50%に調整した。図-11に総水銀濃度経時変化を示す。各土壌特性により土壌の総水銀濃度が急激に初期

変動するが、変動後はほぼ安定した状態で推移した。

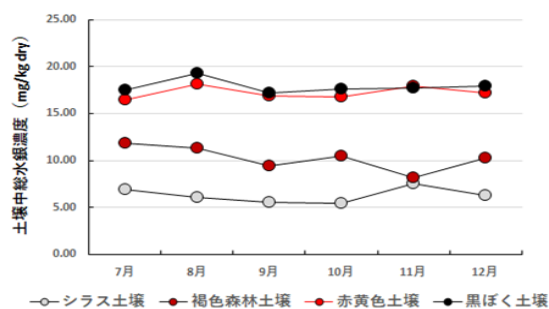


図-11 模擬汚染土壌、総水銀濃度経時変化

[研究期間の論文発表]

Baixin CHI, Akito MATSUYAMA, Shinichiro YANO, Michiaki KINDAICHA, Yoko TANIGUCHI, 2023, A novel particle size classification-based method for analyzing total mercury concentration distribution of sediment in the Yastushiro Sea, J. of JSCE, 10.2208/ journal of jsce.23-18037, 11, 2, 23-18037. 責任著者 (correspondence author)

[研究期間の学会発表]

なし

[文献]

- 1) Akito Matsuyama 以下4名, 2021, Trends in mercury concentrations and methylation in Minamata Bay, Japan, between 2014 and 2018. Mar Pollut Bull., Vol173, PartA, 112886,.
- 2) 東北大学金属材料研究所 須藤恵美子, 広川吉之助, ジチゾン抽出法, 分析化学第8巻2号(1956)
- 3) 安藤ら, 第38回土木学会関東支部技術研究発表会(2011)

■自然環境グループ(基盤研究)

[3]大型海洋生物等におけるセレンとの複合体形成によるメチル水銀毒性の生体防御(RS-23-09)

Bioprotection of methylmercury toxicity by complex formation with selenium
in large marine mammals

[主任研究者]

丸本倍美(基礎研究部)

研究の総括、実験全般の実施

[共同研究者]

坂本峰至(環境・保健研究部)

研究に関する助言

丸本幸治(環境・保健研究部)

水銀及びセレン濃度分析

鶴田昌三(愛知学院大学)

EPMA 分析に関する助言

[区分]

基盤研究

[重点項目]

メチル水銀の環境動態

[グループ]

自然環境

[研究期間]

2020 年度－2024 年度(5 ヶ年)

[キーワード]

メチル水銀(Methylmercury)、無機水銀(Inorganic mercury)、セレン(Selenium)、X 線プローブマイクロアナライザー(Electron Probe Microanalyzer)

[研究課題の概要]

食物を通じて体内に取り込まれたメチル水銀は体内で徐々に無機水銀に変換される。無機化する能力は動物種によって様々である。必須金属であるセレンが無機化に大きな役割を果たすことが知られているが、全容は不明である。これまで、水銀やセレンの

臓器内での分布について X 線プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて病理学的に検索することで、動物種による無機水銀及びセレンの分布の違いを明らかにしてきた^{1,2)}。EPMA の諸臓器中のどの細胞に水銀やセレンが凝集するのかを明らかにできる特徴を生かし、大型海洋生物、特に、クジラ類、カジキ類における水銀及びセレンの組織内分布を明らかにしていく。

[背景]

メチル水銀は体内に取り込まれた後、時間の経過とともに生体内で無機化され、無機水銀として存在し、無機水銀の一部はセレンと結合して存在することが知られる。鯨類では生体内のセレンが水銀の毒性軽減に役立つことが知られ、セレンの役割が重要視されている。坂本らはハンドウイルカの骨格筋における総水銀濃度についての検索で、イルカの成長とともに総水銀濃度は上昇し、水銀:セレンのモル比が1:1になることを示した³⁾。また、ハンドウイルカを含むマイルカ科の肝臓では水銀:セレンのモル比が1:1となることが多数報告されている。しかし、その他の臓器におけるモル比が1:1になるのか、また、マイルカ科以外のイルカでも同様なのかについては報告が乏しい。そこで昨年度の研究において、イシイルカ及びネズミイルカの諸臓器における総水銀濃度とセレン濃度を測定したところ、モル比は必ずしも1:1にならず、臓器によってモル比が大きく異なることが示された。また、新生児の諸臓器においては、セレンの濃度が総水銀濃度の数十倍以上となること、肝臓・骨格筋では成長するにつれてモル比が1:1に近づく傾向にあることを示した。これらのイルカでは肝臓・腎臓以外の諸臓器においてセレンが過剰な状況を維持することで、メチル水銀の毒性防御に働いていると推察した。魚類に含まれる水銀のほとんどはメチル水銀であるが、クロカジキは無機水銀濃度の割合が高いことが知られている。また、クロカジキを含むカジキ類全体

の水銀濃度に関する情報が乏しい。同様にサメ類に関する情報も乏しい。サメ類の仲間には成長すると体重数百キロになる大型のサメも多く、成長するため、生体を維持するために餌として大量の魚を食べる。よって、大型のサメやカジキの仲間は歯クジラの仲間と同様に無機化能力が高いと推察した。

[目的]

EPMAを用いた検索で、臓器内のどの細胞に蓄積しているかを明示可能な利点を生かすこと、併せて臓器中の水銀及びセレン濃度を測定することにより、大型海洋生物等(鯨類・サメ類・カジキ類)におけるセレンとの複合体形成によるメチル水銀毒性の生体防御メカニズムを明らかにする。

昨年度までの検索で、イシイルカ及びネズミイルカの諸臓器における総水銀濃度とセレン濃度を測定したところ、モル比は必ずしも1:1にならず、臓器によってモル比が大きく異なることが示された。また、新生児の諸臓器においては、セレンの濃度が総水銀濃度の数十倍以上となること、肝臓・骨格筋では成長するにつれてモル比が1:1に近づく傾向にあることを示した。

新生児ではセレンが豊富な状態が保たれていることを示したが、胎子期における水銀及びセレン濃度は殆ど報告が無い。よって、本年度は母イルカ及び胎子期のイルカのこれらの濃度を測定し検討することを目的とした。

[方法]

1. 材料

動物: ハンドウイルカ

母親 体長: 293cm 体重: 不明

胎子 体長: 113cm 体重: 26kg

臓器: 母親: 大脳・小脳・肝臓・腎臓・肺・骨格筋・尾びれ

胎子: 大脳・小脳・脊髄・肝臓・腎臓・心臓・肺・肺門リンパ節・胸腺・骨格筋・横隔膜・小腸・大腸・胎便・尾びれ

2. 方法

1) EPMA による解析

分析元素: Hg・Se など

加速電圧: 25 kV

照射電流: 0.6 μ A

分析時間: 11~13 時間

2) WDS・EDS

反射電子組成像で見られた顆粒状物質の定性分析

3) 病理組織学的検索

4) Autometallography 法

5) 総水銀・メチル水銀・セレン濃度測定

[期待される成果]

鯨類では生体内のセレンが水銀の毒性軽減に役立つことが知られ、セレンの役割が重要視されている。EPMAを用いた検索で、臓器内のどの細胞に蓄積しているかを明示可能な利点を生かすこと、併せて臓器中の水銀及びセレン濃度を測定することにより、大型海洋生物等(鯨類・サメ類・カジキ類)におけるセレンとの複合体形成によるメチル水銀毒性の生体防御メカニズムを明らかにすることができる。

鯨類・サメ類・カジキ類において、水銀やセレンが組織内でどのように分布していたか明らかになっていないため、これらを可視化することにより、水銀及びセレンがどの組織のどの細胞に分布しているのかなどを明らかにすることが期待される。サメ類・カジキ類における総水銀・メチル水銀・セレン濃度を明らかにすることができる。

[年次計画概要]

1. 2020 年度

イシイルカ・ネズミイルカ諸臓器の総水銀・セレン濃度測定

カジキ類のサンプリング

カジキ類の諸臓器の総水銀・セレン濃度測定

論文投稿

2. 2021 年度

イシイルカ・ネズミイルカ諸臓器のメチル水銀濃度測定

諸臓器の EPMA による検索

カジキ類及びサメ類のサンプリング

カジキ類の諸臓器の総水銀・メチル水銀・セレン濃度測定

論文投稿

3. 2022 年度

サメ・カジキ類のサンプリング

サメ類の諸臓器の総水銀・メチル水銀・セレン濃度測定

諸臓器の EPMA による検索

4. 2023 年度

カジキ類のサンプリング

カジキ類の諸臓器の総水銀・メチル水銀・セレン濃度測定

イルカ親子の検索

諸臓器の EPMA による検索

論文投稿

5. 2024 年度

カジキ類の諸臓器の EPMA による検索

論文投稿

[2023 年度の研究実施成果]

1. 母イルカ及び胎子の諸臓器における総水銀及びセレン濃度測定結果

母イルカの大脳・小脳・肝臓・腎臓・肺・骨格筋・尾びれにおける総水銀、メチル水銀及びセレン濃度の測定を実施した。胎子は脳・小脳・脊髄・肝臓・腎臓・心臓・肺・肺門リンパ節・胸腺・骨格筋・横隔膜・小腸・大腸・胎便・尾びれの総水銀及びセレン濃度を測定した。母イルカの肝臓における総水銀濃度が高く、600ppm を超えていた。(図 1)。胎子においても最も肝臓における総水銀濃度が高かったが、母イルカに比べるとすべての臓器においてその濃度は低いものであった。(図 2)。母イルカの総水銀濃度は非常に高いが、そのほとんどは無機水銀であり、いずれの臓器においてもメチル水銀濃度は低かった(図 3)。母イルカのセレン濃度は肝臓で最も高く(図 4)、胎子では

胎便で高かった(図 5)。胎便のセレン濃度が比較的高かったことは、胎子へのセレンの供給が羊水から行われていることを示唆すると考えられた。母イルカのセレンと総水銀のモル比はほぼ 1 であり、尾びれのみセレンが豊富な状態にあった(図 6)。これまでの研究により、授乳期および性成熟前のイルカの諸臓器では、セレンと総水銀のモル比が数十倍、つまり、セレンが豊富に存在していることを示してきた。しかし、胎子においては、臓器中のセレン濃度が低く、また、モル比も 1 以下の臓器が殆どであった(図 7)。よって、セレンは生後、母親の母乳から供給されていることが示唆された。諸臓器の EPMA 検索を実施したが、明らかなセレンおよび水銀の沈着は認められなかった。

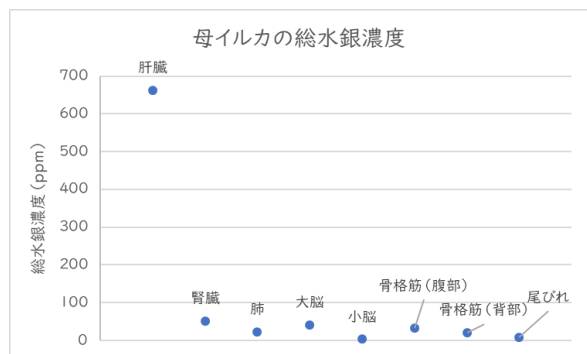


図 1 母イルカの諸臓器における総水銀濃度

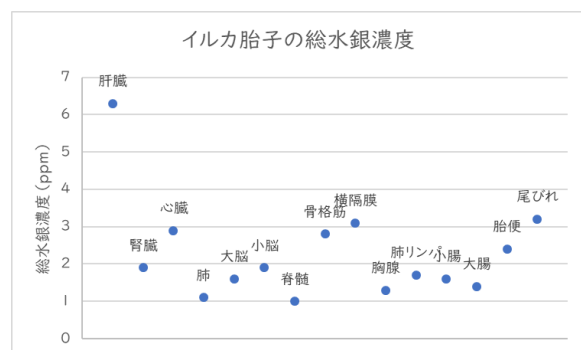


図 2 胎子の諸臓器における総水銀濃度

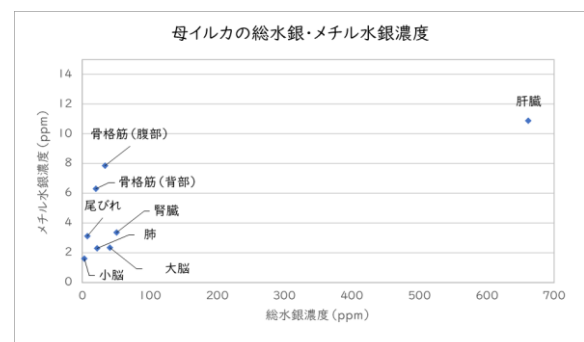


図 3 母イルカの諸臓器における総水銀濃度およびメチル水銀濃度

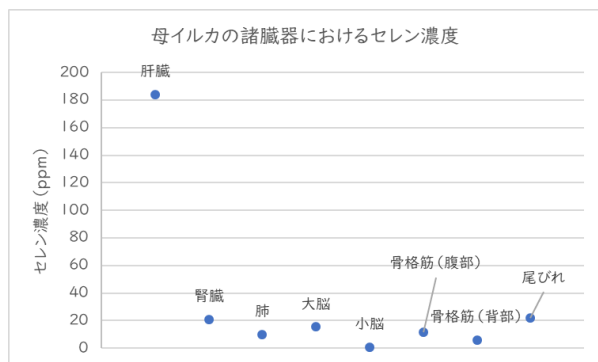


図 4 母イルカの諸臓器におけるセレン濃度

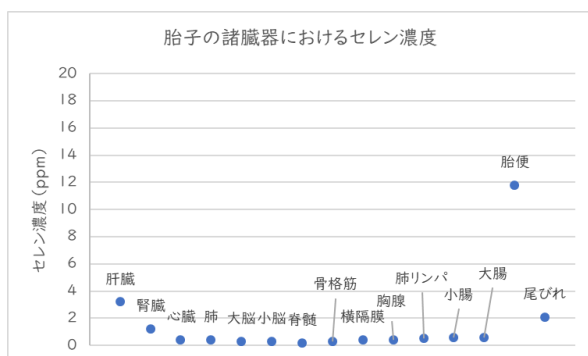


図 5 胎子の諸臓器におけるセレン濃度

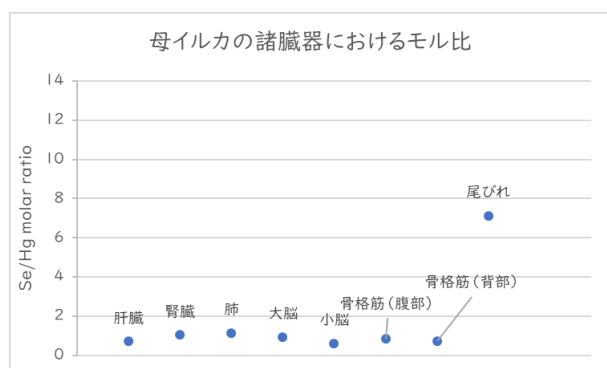


図 6 母イルカの諸臓器における Se/Hg モル比

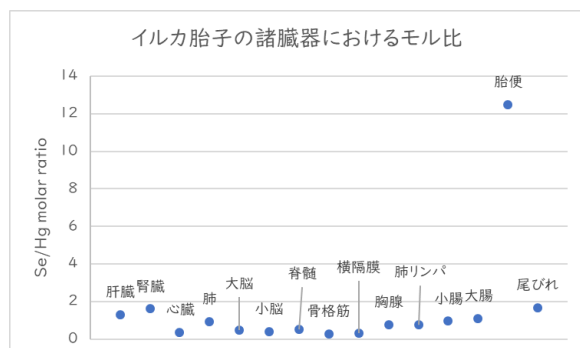


図7 胎子の諸臓器におけるSe/Hgモル比

致していた。種々の動物種・臓器サンプルの簡易法による測定結果と赤木法による測定結果とのクロスチェックを現在実施しており、その結果が出次第メチル水銀濃度を報告する。

[備考]

なし

[研究期間の論文発表]

- 1) Marumoto M, Sakamoto M, Marumoto K, Tsuruta S, Komohara Y. (2020) Mercury and selenium localization in the cerebrum, cerebellum, liver, and kidney of a Minamata disease case *Acta Histochemica et Cytochemica* 53:147-155.
- 2) Sakamoto M, Itai T, Marumoto K, Marumoto M, Kodamatani H, Tomiyasu T, Nagasaka H, Mori K, Poulain AJ, Domingo JL, Horvat M, Matsuyama A. (2020) Mercury speciation in preserved historical sludge: Potential risk from sludge contained within reclaimed land of Minamata Bay, Japan *Environmental Research* 180: 15-20
- 3) O'Donoghue JL, Watson GE, Brewer R, Zareba G, Eto K, Takahashi H, Marumoto M, Love T, Harrington D, Myers GJ. (2020) Neuropathology associated with exposure to different concentrations and species of mercury: A review of autopsy cases and the literature. *Neurotoxicology*. 78:88-98.
- 4) Marumoto M, Sakamoto M, Nakamura M, Marumoto K, Tsuruta S. (2022) Organ-specific accumulation of selenium and mercury in Indo-Pacific bottlenose dolphins (*Tursiops aduncus*). *Acta Vet Scand*. 64(1):1.

[研究期間の学会発表]

- 1) 丸本倍美, 丸本幸治, 坂本峰至, 鶴田昌三: イシイルカの諸臓器における総水銀およびセレン濃度. 第32回日本微量元素学会学術集会, Web meeting, 2021, 10.
- 2) 丸本倍美, 丸本幸治, 坂本峰至, 中村政明, 鶴田昌三: ハンドウイルカの脳内の水銀とセレンの組織学的分布. 日本セトロロジー研究会第32回大会, 富

2. メチル水銀濃度の簡易な測定方法の検討 標準試料においては保証値と誤差の範囲でよく一

士市, 2022. 6.

- 3) 丸本幸治, 丸本倍美: 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. 環境化学物質 3 学会合同大会. 富山. 2022. 6.
- 4) 丸本倍美, 坂本峰至, 丸本幸治: ツマジロの諸臓器における水銀およびセレン濃度の関係. 環境科学会 2022 年会, オンライン, 2022. 9.
- 5) 丸本倍美, 坂本峰至, 丸本幸治, 鶴田昌三: ネズミイルカの諸臓器における水銀およびセレン濃度. 環境科学会 2023 年会, 神戸市, 2023. 9.

[文献]

- 1) 渡辺孝一, 小林正義: 病理組織切片内における金属元素分布の測定—EPMA 元素マッピングの新しい活用法—. 表面科学 22:332-336, 2001.
- 2) 小林正義, 渡辺孝一, 宮川修: 波長分散型X線マイクロアナライザーにより生体組織切片の元素分布を得る試料作製法. Niigata Dent J 26(1): 29-37, 1996.
- 3) Sakamoto M, Itai T, Yasutake A, Iwasaki T, Yasunaga G, Fujise Y, Nakamura M, Murata K, Man Chan H, Domingo JL, Marumoto M. (2015) Mercury speciation and selenium in toothed-whale muscles. Environ Res 143: 55-61.

■自然環境グループ(基盤研究)

[4]魚類への水銀蓄積の起点となる基礎生産者動態と食物連鎖を介した生物濃縮に関する研究
(RS-23-10)

Research on primary producer dynamics and mercury bioaccumulation to fish through food chains

[主任研究者]

吉野健児(環境・保健研究部)

[キーワード]

植物プランクトン(Phytoplankton)、底生微細藻類
(Microphytobenthos)、食物網 (Food webs)、水俣湾
(Minamata Bay)、安定同位体 (Stable isotopes)

[共同研究者]

金谷 弦(国立環境研究所)

安定同位体分析

山田勝雅(熊本大学)

試料採集のサポート

逸見泰久(熊本大学)

ベントス分類のアドバイザー

小森田智大(熊本県立大学)

栄養塩分析

山口一岩(香川大学)

底生微細藻類採集のアドバイザー

一宮陸夫(熊本県立大学)

植物プランクトン生態のアドバイザー

小島茂明(東京大学)

遺伝子解析

山元 恵(環境・保健研究部)

水銀分析の助言

丸本幸治(環境・保健研究部)

試料採集のサポート

多田雄哉(環境・保健研究部)

試料採集のサポート

丸尾裕一(環境・保健研究部)

試料採集のサポート

[研究課題の概要]

水俣湾の食物網構造では基礎生産者として底生微細藻類の寄与が大きく、底魚類でしばしば見られる相対的に高い水銀蓄積を招く一因となっている可能性がある。一方、水銀濃度は基礎生産者の現存量増加に伴い低下する場合がある(生物希釈)。本研究では水俣湾を対象に、浮遊性植物プランクトン現存量の増加を促すことで将来的にその生物希釈及び沈降による底生食物網への寄与を増加させ、波及的に魚介類水銀汚染の緩和が可能なかを検討する。この目的達成のため、浮遊性植物プランクトン生産量・現存量・沈降量調査と魚介類の餌となる底生生物を含む安定同位体・水銀分析を行う。

[背景]

水銀の人への曝露は主に汚染魚介類の摂取によるものであり、魚介類の水銀汚染は一般に食物連鎖を通じて生じる。海水中の水銀は、最初に浮遊性植物プランクトンに取り込まれ、それを食べる動物プランクトンや表層魚を経由し、さらに肉食性の魚類へと水銀は濃縮されていく。海底に棲む底魚類やそれらの餌となるゴカイや貝類などのベントスも表層から降ってくる植物プランクトン起源の有機物を主要な餌としている。しかし水深の浅い沿岸海域では、光が底層までとどき、底泥表面に分布する底生微細珪藻類を起源とする有機物がベントスの主要な餌として寄与することがある¹⁾。水俣湾の場合、底泥の水銀濃度は近隣の海域に比して高く^{2,3)}、その底泥表面で繁茂する底生微細藻類の寄与が高いと底魚類にも相対的に

[区分]

基盤研究

[重点項目]

メチル水銀の環境動態

[研究期間]

2020 年度－2025 年度(5 年間)

高い水銀蓄積を招く一因となりうる。健康被害が想定される状況ではないが、事実、Yoshino et al. (2020)⁴⁾は安定同位体と水銀濃度分析を併用し、水俣湾の魚種毎の水銀蓄積濃度の変異について、全体的に底生微細藻類を起点とする食物連鎖の寄与率が浮遊性植物プランクトンのそれより大きく、底生微細藻類の寄与の程度と水銀濃度に正の相関を見出している。

本研究では前中期計画で水俣湾潮下帯における食物網構造と水銀の移行経路を明らかにするために行った魚類やベントスの安定同位体分析、水銀分析の研究結果を鑑み、現在の水俣湾における生態系と水銀蓄積との関連について、1) 浮遊性植物プランクトンに比べ、底泥汚染の影響で底生微細藻類では水銀濃度が高い、2) 湾が貧栄養で浮遊性植物プランクトン現存量が少なく、底層への降下量が少ない、3) 結果、高濃度の水銀に曝露される可能性の高い底生微細藻類を起点とする食物連鎖が卓越し、底魚に高い水銀を蓄積してしまう個体が生じやすいという仮説を構築した。また、水銀濃縮は海水から基礎生産者への取り込み時が最も大きい⁵⁾、基礎生産者の現存量が増加すると蓄積濃度が低下する場合がある(生物希釈と呼ばれる)⁶⁾。これらの仮説が正しければ浮遊性植物プランクトン現存量を増加させ、底生食物網への寄与を増加させれば、波及的に魚介類水銀蓄積の緩和にもつながるかもしれない。

浮遊性植物プランクトンは主として中心類という放射相称の形態をした珪藻類で構成されることが多いが、底生微細藻類は主として羽状類とよばれる線対称な細長い形態の珪藻で構成される。底生珪藻は干潟などではシオマネキなどのスナガニ類の重要な餌になっているほか、再懸濁によって潮下帯へ移流し、ベントスの生産にも寄与している⁷⁾。海底に光が届く環境であれば潮下帯にも生息し、水深 60 m 以上の場所から見つかった例もある⁸⁾。現在では沿岸海域の高次生産における底生微細藻類の重要性は疑う余地がなく、上記仮説を検証するうえでも浮遊性植物プランクトンだけでなく、底生藻類の同位体・水銀分析も必要である。

底生珪藻の多くは浮遊性の珪藻と異なり運動能力がある。底質内や表面を移動でき、日昇・日没に関

連した概日リズムがある例も知られている⁹⁾。正の走光性があり、光が当たると底質表面に移動してくる。この性質を利用して底泥から採集する方法が考案されている。しかしながら同位体分析や水銀分析に耐えるだけの量を集めるのは必ずしも容易ではないため、潮下帯の底生藻類の同位体分析を行った例は少なく、水銀分析にいたっては著者の知る限り皆無である。チャレンジングではあるが効率的な収集条件の探索を含め研究が必要である。

[目的]

本研究では、水俣湾における浮遊性植物プランクトンおよび底生微細藻類現存量や種組成の季節動態、水銀濃度、炭素・窒素安定同位体比のデータを取得する。これらのデータから前述の仮説を検証し、浮遊性植物プランクトン現存量の増加を促すことで波及的に魚介類水銀蓄積の緩和が可能かを検討する。また魚介類の水銀濃度や食物依存性の変化をモニタリングするため可能な範囲で底生生物・魚類の安定同位体・水銀分析を行う。

[方法]

1. 野外調査

船上からの多項目水質系のキャストによる水塊構造の把握、採泥器を用いた底泥・マクロベントス採集、および採水器によるプランクトン・栄養塩分析試料の採集を行う。

2. 底生微細藻類の採取

底泥を採取し、走光性を利用して底生微細藻類を泥から分離・捕集する。

3. 安定同位体・水銀分析・栄養塩分析

1、2 で採集された底泥や植物プランクトン、底生微細藻類、ベントスの水銀濃度や炭素・窒素安定同位体分析を行う

[期待される成果]

1. 情報が皆無の水俣湾での基礎生産者の動態や現存量、それに影響を与える要因の検討が可能になり水俣湾生態系の理解がすすむ。
2. 底生微細藻類の安定同位体比や水銀濃度の情報

が得られることでこれまで空白だった食物網のピースが埋まることになり、より正確な水俣湾の生態系構造、水銀の食物連鎖を通した移行経路に関する理解が深まる。特に潮下帯底泥表面に生息する底生微細藻類の水銀濃度の分析に成功すればおそらく世界初の知見となるだろう。

3. 将来的に浮遊性植物プランクトン現存量の増加を促すことで波及的に魚介類への水銀蓄積を軽減する指針が得られる。

[年次計画概要]

1. 2020 年度

季節的な水塊構造の変化や浮遊性植物プランクトン現存量動態や栄養塩動態の把握と同時に、室内で走光性を利用して現場で採取した底泥から底生微細藻類を効率的に採集する方法を探索する。前年度中期計画での成果のとりまとめも行う。

2. 2021 年度

前年度に引き続いて水塊構造や植物プランクトン現存量・栄養塩動態を把握する。また季節的に表層底泥の採集を行い、クロロフィル濃度や底生藻類の細胞数などから底生微細藻類現存量の把握も行うと同時に、前年度の結果をもとに底泥から底生微細藻類を分離し、水銀分析や同位体分析を行う。前年度中期計画での成果のとりまとめも行う。

3. 2022 年度

上記調査・分析を継続する。

4. 2023 年度

上記調査・分析を継続すると同時にまとまった成果が得られた項目からとりまとめを行う。

5. 2024 年度

不足データなどを補いつつ調査・分析を継続すると同時に成果のとりまとめを行う。

[2023 年度の研究実施成果の概要]

1. 調査地点

継続して、水俣湾・袋湾を南北に横断する側線で水質に関する毎月の調査を行っている(図 1)。各地点で多項目水質計と透明度板のキャストを行っており、1 月、4 月、7 月、10 月の 4 シーズンは栄養塩濃度分析のための層別採水も行っている。stn 5 と側線外 4 地点を併せた 5 地点では 2022 年 7 月までは 2 か月毎、以降は上記 4 シーズンに底生微細藻類現存量を把握するための KK 式コアラーによる採泥を行っている。走光性による底生微細藻類採取用の表層底泥も 5 地点でエクマン採泥器を用い採取している。

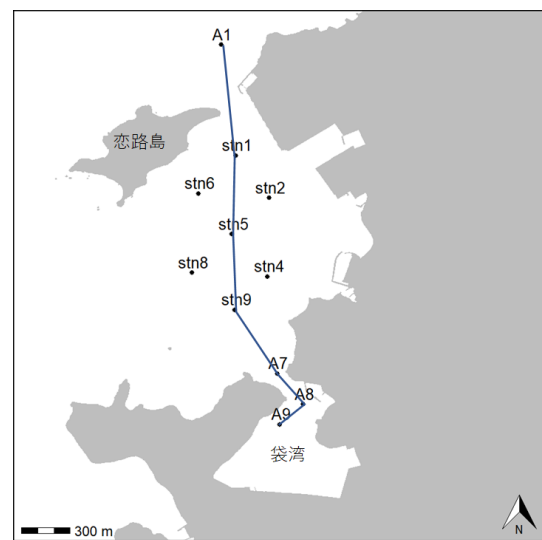


図 1 調査地点図

2. 走光性実験と基礎生産者の総水銀濃度

底泥中に生息する底生微細藻類を底泥から分離し、分析に耐える純度の高い試料を得ることはチャレンジングであるが走光性を利用した採取方法を軸に初年度からその技術的改善に取り組んでいる。昨年度までの結果から実験で採取される藻類の 9 割以上は羽状目の珪藻であるが、純度を上げるため更なるデトリタスや細かい泥粒子のクリーニングの必要性があることが示唆された。今年度はそれらのクリーニングを行うため、走光性で採取された細胞を沈降させて濃縮した後、再度ゆっくり 5 分程度攪拌を行い、夾雑物とのフロックを形成させた。フロック形成後、同位体分析用には GF/F フィルター、総水銀分析にはシリカフィルター上に 3 つ折りにしたレンズティッシュをはさみ、ろ過を行った。今年度の走光性試料は 23 年 4 月、7 月、10 月、24 年 1 月に採取した試料を対象としてい

る。底生藻類の C/N 比は 7~9 前後とされるが 10)、今年度対象とした試料では C/N 比のレンジは全て 9 以下になっており、今回の方法によって大幅に純度が改善されたことを示している(図 2)。

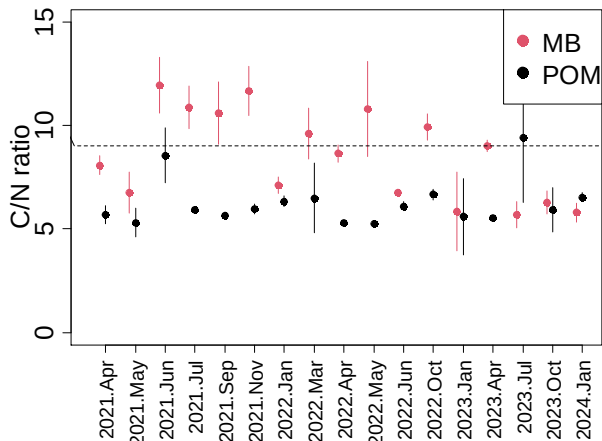


図 2 底生藻類(MB)・植プラ(POM) C/N 比

総水銀濃度分析も 24 年 1 月分までの分析は終了しており、昨年度と同様に近年は基本的に浮遊性植物プランクトンを代表する POM の方が底生微細藻類よりも水銀濃度は高くなっている(図 3)。高純度の底生微細藻類試料が得られている 2021 年 4 月のように底生微細藻類の水銀濃度が高くなることもあるが、基本的には POM の方が高いのが通常の状態だと考えられる。

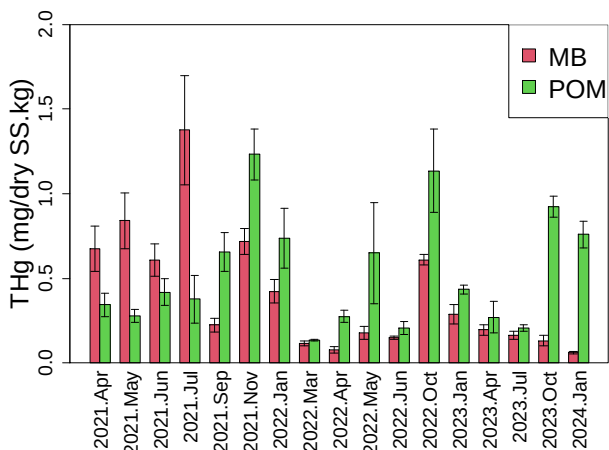


図 3 底生藻類(MB)・植プラ(POM) 総水銀濃度

3. 食物網構造季節変動

潮間帯付着藻類(AM)を底生微細藻類のプロキシとして 2018 年夏~2019 年夏の 4 シーズンで実施され

た水俣湾食物網に関する先行研究では、POM の $\delta^{13}\text{C}$ は調査されたとの季節でも常に AM よりも低く、かつベントスや魚類の $\delta^{13}\text{C}$ はほとんど AM 側に偏ったため、水俣湾では周年底生微細藻類を起点とする食物連鎖が卓越することが示されている¹¹⁾。しかしながら今年度のデータを含むこれまでの POM と走光性実験で採取された底生藻類(MB)の $\delta^{13}\text{C}$ は大きな季節変動を示し、春先以外は POM の $\delta^{13}\text{C}$ が先行研究の AM に匹敵するくらい重くなり、反対に MB は先行研究の POM と同程度に軽くなる月が多くみられた(図 4)。

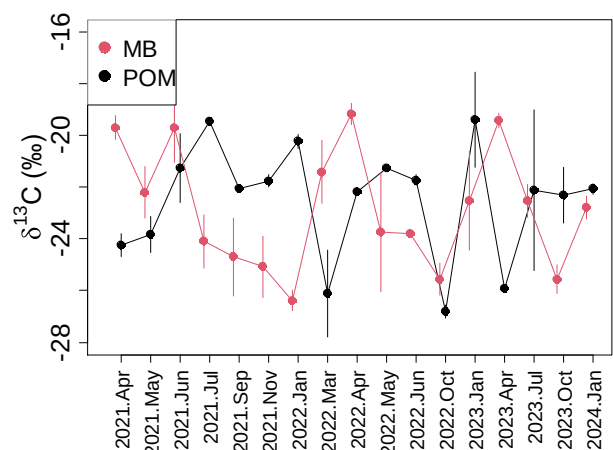


図 4 底生藻類(MB)・植プラ(POM) $\delta^{13}\text{C}$

これについてはブルームや現存量の季節変動による炭酸律速の季節変動による可能性が高い。水俣湾では、浮遊性植物プランクトンのブルームは梅雨明け後の出水で塩分躍層の生じる 7 月や¹²⁾、秋季の栄養塩回復¹³⁾に応答して冬季に主にブルームが生じ(図 5)、実際にこれらの時期に $\delta^{13}\text{C}$ が重かったことと符合する(図 4)。一方、底生微細藻類現存量は春先に高い傾向があり¹³⁾、この時期に $\delta^{13}\text{C}$ が重いこと

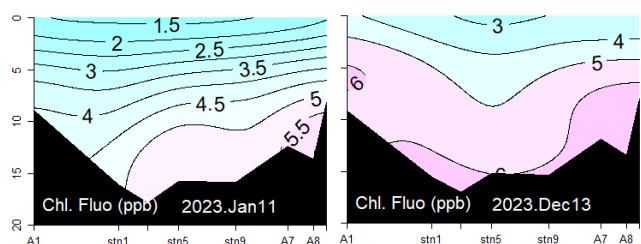


図 5 図 1 の側線における 2023 年 1 月(左)、12 月のクロロフィル蛍光の鉛直断面

と合致する(図 4)。 $\delta^{13}\text{C}$ が軽い時期については再懸濁などが頻繁に生じている可能性が考えられるが今後調査が必要である。

基礎生産者の $\delta^{13}\text{C}$ が大きな季節変動を示したのに対し 2022 年に採取したマクロベントス及び魚類の $\delta^{13}\text{C}$ については先行研究とほぼ同程度であった。また、ベントスにおいても魚類においても先行研究と同様、 $\delta^{13}\text{C}$ と総水銀濃度の間には正の相関がみられた。また、ベントスについては先行研究時よりも総水銀濃度は低かった(図 6)。2022 年は基礎生産者の水銀濃度が低い傾向にあったことを反映しているのかもしれない(図 3)。

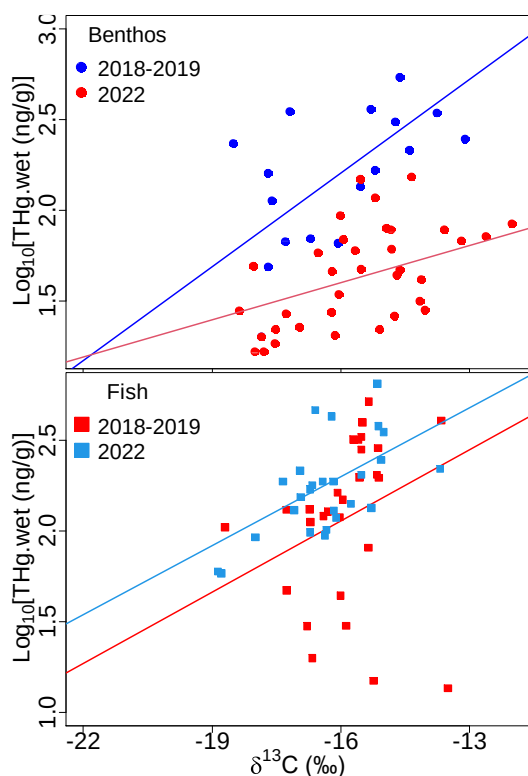


図 6 ベントス魚類の総水銀濃度と $\delta^{13}\text{C}$

4. まとめ

本研究では水俣湾における高次生物への水銀移行経路の動態を探るため、基礎生産者、ベントス、魚類の安定同位体比及び総水銀濃度について先行研究¹¹⁾と比較した。2022 年に採取したベントス・魚類では $\delta^{13}\text{C}$ に大きな変化はなかったが、基礎生産者の $\delta^{13}\text{C}$ は大きな季節変動を示し、植物プランクトン $\delta^{13}\text{C}$ はベントスや魚類のそれに近い値を示し、底生微細

藻類は春先以外それらより軽い値を示す季節が多かった。また近年の植物プランクトン総水銀濃度は底生微細藻類よりも高く、ベントスや魚類の総水銀濃度と $\delta^{13}\text{C}$ は比例関係にあったため、周年底生微細藻類を起点とする食物連鎖が卓越した先行研究とは異なり、近年の水俣湾では、植物プランクトンを起点とする食物連鎖が魚類への水銀移行の主要経路に変化している可能性がある。

[研究期間の論文発表]

Yoshino K, Yamada K, Kanaya G, Komorita, T, Okamoto K, Tanaka M, Tada Y, Henmi Y, Yamamoto M: Food web structures and mercury exposure pathway to fish in Minamata Bay. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2023; 85: 360-373.

[研究期間の学会発表]

吉野健児, 山田勝雅, 金谷弦, 小森田智大, 山口一岩, 一宮睦雄, 岡本海, 多田雄哉, 丸本幸治, 近藤文義, 逸見泰久, 山元恵: 水俣湾食物網における底生微細藻類、ベントスを介した魚類への水銀蓄積。2023 年日本ベントス学会・日本プランクトン学会合同大会, 函館. 2023.9.

[謝辞]

熊本大学くまもと水循環・減災研究教育センター合津マリンステーション島崎英行氏には調査船ドルフィンスーパーチャレンジャーでの採集作業、水俣市漁協参事諫山弘樹氏には漁港での調査船の係留、尾上真由美さんには採水試料のろ過や水銀分析でご協力いただきました。ここに感謝申し上げます。

[文献]

- 1) 山口一岩・吉野健児・福森香代子・門谷茂 2009. 瀬戸内海生態系を対象とする底生微細藻類研究の経過と今後の課題 沿岸海洋研究 47, 19-27.
- 2) Matsuyama A., Yano S., Hisano A., Kindaichi M., Sonoda I., Tada A., Akagi H. 2014. Reevaluation of Minamata Bay, 25 years after the dredging of mercury-polluted sediments. Mar Pollut Bull 89,

- 112-120.
- 3) Tomiyasu T., Takenaka S., Noguchi Y., Kodamatani H., Matsuyama A., Oki K., Kono Y., Kanzaki R., Akagi H. 2014. Estimation of the residual total mercury in marine sediments of Minamata Bay after a pollution prevention project. *Mar Chem* 159, 19-24.
- 4) Yoshino K., Mori K., Kanaya G., Kojima S., Henmi Y., Matsuyama A., Yamamoto M. 2020. Food sources are more important than biomagnification on mercury bioaccumulation in marine fishes. *Environ Pollut* 262, 113982.
- 5) Pickhardt PC Fisher NS. 2007. Accumulation of inorganic and methylmercury by freshwater phytoplankton in two contrasting water bodies. *Environ Sci Technol* 41, 125-131.
- 6) Chen CY, Folt CL. 2005. High plankton biomass reduces mercury biomagnification. *Environ Sci Technol* 39, 115-121.
- 7) Yoshino K., Tsugeki K. N, Amano Y., Hayami Y., Hamaoka H., Omori K. 2012. Intertidal bare mudflats subsidize subtidal production through the outwelling of benthic microalgae. *Estuar, Coast Shelf Sci*, 109: 138-143.
- 8) McGee D, Law RA, Cahoon LB. 2008. Live benthic diatom from the upper continental slope: extending the limits of marine primary production. *Mar Ecol Prog Ser* 356, 103-112.
- 9) Longphuir SN, Leynaert A, Guarini J-M, Chauvaud L, Claquin P, Herlory O, Amice E, Huonnic P, Ragueneau O. 2006. Discovery of microphytobenthos migration in the subtidal zone. *Mar Ecol Prog Ser* 328, 143-154.
- 10) 山口一岩 2011.温帯沿岸域における底生微細藻類の生物量と生産量. *日本ベントス学会誌* 66, 1-21.
- 11) Yoshino K., Yamada K, Kanaya G, Komorita, T, Okamoto K, Tanaka M, Tada Y, Henmi Y, Yamamoto M. 2023. Food web structures and mercury exposure pathway to fish in Minamata Bay. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 85, 360-373.
- 12) 吉野健児 2020. 魚類への水銀蓄積の起点となる基礎生産者動態と食物連鎖を介した生物濃縮に関する研究. *国立水俣病総合研究センター年報大* 41 号 94-98.
- 13) 吉野健児 2021. 魚類への水銀蓄積の起点となる基礎生産者動態と食物連鎖を介した生物濃縮に関する研究. *国立水俣病総合研究センター年報大* 42 号 113-118.

■ 自然環境グループ(基盤研究)

[5] 発生源別水銀安定同位体組成のキャラクタリゼーション(RS-23-11)

Characterization of stable isotopic composition of mercury at the emission sources

[主任研究者]

伊禮 聡(環境・保健研究部)

研究の総括と実験全般の実施

[共同研究者]

亀山 哲(国立環境研究所)

島崎彦人、佐久間東陽(木更津高等専門学校)

米村正一郎(県立広島大学)

[区分]

基盤研究

[重点項目]

メチル水銀の環境動態

[グループ]

自然環境

[研究期間]

2020 年度～2024 年度(5 年間)

[キーワード]

水俣条約(Minamata Convention on Mercury)、水銀安定同位体比(stable mercury isotopes)、ガス状水銀(gaseous mercury)、草原(grassland)、野焼き(prescribed biomass burning)、水銀循環(mercury cycle)

[研究課題の概要]

本研究は排出源から放出されるガス状水銀の試料を捕集、そしてその水安定同位体比を測定し、同位体を用いた環境水銀動態研究に必要不可欠である発生源別初期同位体組成インベントリーの構築を目的とする。5 年の研究期間の目標として、我々の日常生活で使用される水銀使用製品に含まれる水銀、阿蘇の野焼きから発生するガス状水銀、およびコンクリ

ート製造工場や石炭燃焼を使用する工場や発電所の排気ガスに含まれるガス状水銀の水銀安定同位体比とデータ解析、及びこれら成果の論文発表とする。

[背景]

自然環境に存在する水銀の排出源は大きく分けて人為起源と自然由来のものがある。前者は例えば蛍光灯や温度計、気圧計、電池、金採掘現場における水銀の使用、石炭燃焼など様々なものがある。後者は、火山活動による地下水銀の噴出、海洋表層・地表に沈着した水銀の大気への再放出、永久凍土に封じ込められた水銀の溶出、及び山火事などによる放出などが挙げられる。これらの発生源から地表に放出された水銀は、水、土壌、氷雪、海洋などに溶解、沈着、揮発、酸化還元反応などの過程が複雑に絡み合うシステムの中で循環する¹⁾。その一部は自然環境中の微生物によって生物に蓄積しやすい有機水銀の形態に変換されることでこの循環システムから出ると考えられている²⁾。産業革命以降、野生生物や人間の体内から検出される水銀量は増加しているといわれており²⁾、国連は地球規模水銀汚染の低減を目指し 2017 年 8 月から水俣条約を発効し、人による水銀使用量を削減している³⁾。しかし、水銀添加製品は現在でも使用されており、もしこれら製品由来の水銀が汚染源となる事故が起こった場合、安定同位体比により定量評価するには初期同位体組成を知っておく必要がある。また、自然環境中における複雑な水銀循環の中で水銀動態を水銀安定同位体比測定により調べる際にも初期同位体組成の情報が必要不可欠となる。

また、我々の知る限り国内で実施される野焼きから放出される水銀量とその由来は評価されておらず、これら課題の答えを見つけるには燃焼面積、草原での単位面積あたりの燃焼炭素量算出、及び草原における包括的な水銀観測が必要となる。

本研究ではこれまで報告されていない水銀動態に

関する新たな知見を科学コミュニティに提供することで、水俣条約第 22 条で規定する水俣条約の有効性評価や物質循環のより深い理解に役立ち、科学的知見に基づいた持続可能な地球環境保全政策の策定に貢献する。

[目的]

本研究は環境試料に含まれる水銀の排出源と考えられる場所において水銀を含む試料を捕集、または排出源となりうる水銀含有検体を採取し、その安定同位体比を測定し発生源別初期同位体組成インベントリーを構築する。そしてその成果を国際的なジャーナルや学会で発表することで、近年新たな手法として注目される水銀安定同位体比測定を使用した環境中の水銀動態研究の発展に貢献する。5 年間の実施内容として、野焼き、工場や発電所などの排気ガス、及び水銀使用製品から放出されるガス状水銀などの安定同位体比を決定し、論文報告する。

本年度目標として工場でのサンプリング実施と草原での包括的な水銀観測の実施の開始を設定した。しかし、野焼き研究の新規性は国内外の水銀研究と比較しても高く、研究内容拡大に伴い工場調査実施のエフォート率割り振りが難しくなったこと、そして新規性の観点から草原研究の優先度が高いと判断したため、工場調査研究は本研究計画から除くことにした。これにより新規性の高い野焼き・草原研究に集中することにし、研究場所の拡大(今年度新たに長崎県福江島と福岡県平尾台で実施予定、静岡県御殿場市東富士演習場での野焼きも来年度以降で計画)、一酸化炭素(CO)と二酸化炭素(CO₂)観測の追加、植物量を把握するための植物採取と秤量、及びその化学分析、上空画像解析による野焼き焼失面積の算出、そして野焼き時の UAV による上空観測福岡大林研究室とツバサフロンティアに UAV の提供及びその操縦を依頼)に着手する。

[方法]

1. サンプリングとリアルタイム計測

野焼きで大気に出される水銀の安定同位体比を分析するため新規開発した大容量高速水銀サンプ

ラー(BAuT⁴⁾)を用いて毎分 80L の流速で大気を吸引し捕集した(図1)。また、濃度測定のため、従来の金アマルガム水銀捕集管(外径 6 mm×長さ 160 mm、日本インスツルメンツ)を小型ポンプ(MP-1, SHIBATA)に取り付け、毎分 0.5L の吸引量でサンプリングした。



図1 阿蘇での野焼き(左)と車内からの BAuT によるガス状水銀のサンプリングの写真(右下)

2. 試料の前処理

野焼きから捕集したガス状水銀は 40%逆王水を捕集溶液としたプラスチックバッグ抽出法⁴⁾により試料溶液を作成した。この手法によるガス状水銀の典型的な回収率はおおよそ 100%である⁴⁾。

[1] 水銀の定量分析と安定同位体比分析

作成した水銀イオン(主に Hg²⁺の状態)試料溶液は国水研の所有するマルチコレクター型 ICP 質量分析計(Neptune Plus, Thermo Fisher Scientific, Inc.)、水銀還元気化装置(HGX-200, CETAC)、そして内部標準発生・導入装置(Aridus II, CETAC)を用いて 5 つの水銀安定同位体比(¹⁹⁹Hg/¹⁹⁸Hg、²⁰⁰Hg/¹⁹⁸Hg、²⁰¹Hg/¹⁹⁸Hg、²⁰²Hg/¹⁹⁸Hg、そして ²⁰⁴Hg/¹⁹⁸Hg、)を同時測定した。

従来の金アマルガム水銀捕集管で捕集した水銀は冷原子蛍光光度計(WA-5F、日本インスツルメンツ)により定量分析した。

昨年度から野焼き時の CO と CO₂ の濃度観測を開始している。CO は Model 48C (Thermo Fisher Scientific)、あるいは VA3000 (HORIBA)を用いて、

CO₂はLI-820(Licor Corp.)とVA3000を用いてリアルタイム観測を行った。今年度から新たなCOとCO₂観測装置(CO-B4、0IRC-A1、αphasense)を組み立て、UAVによる上空観測などで使用する予定である。

以上の観測に加え、BAuTによる高速サンプリング時にインレットに取り付けたフィルターで浮遊状粒子状物質(PM)を捕集し、含まれる水溶性成分を超音波抽出し、イオンクロマトグラフィー(Dionex ICS-1000またはICS-2000)により陽・陰イオンを分析した。

[2] 野焼きで放出される水銀量と化学成分

野焼き研究は昨年度から外部資金を獲得し(住友環境研究助成)外部共同研究者4名と共に実施している。燃烧面積からの放出量は現場における二酸化炭素、一酸化炭素、ガス状水銀の濃度観測の他、単位面積あたりの植物炭素量と燃烧面積の情報が必要で、これらの計測を実施した。

放出量を求めるにあたり必要となる一酸化炭素と二酸化炭素濃度計測を本年度から新たに追加し、CO計(Model48C、Thermo Fisher Scientific Inc.とVA3000、HORIBA)とCO₂計(LI820、LI-COR Corp.とVA3000)でリアルタイム計測を実施した。また、今年度3月の観測から新たに小型COとCO₂観測装置(CO-B4、0IRC-A1、αphasense)を組み立て、UAVによる上空観測や、人が携帯して車の入れない火入れ場所に立ち入っての観測を実施した。単位面積あたりの炭素量は野焼き前に草原を代表する箇所において1m×1mの面積内の草刈りを行い(阿蘇地方、平戸、平尾台、秋吉台にて実施)、植物炭素量を測定した。燃烧面積に関しては、ドローンによる上空撮影、及び衛星画像を解析して各観測時に燃烧した面積を算出した。

[期待される成果]

まだ報告例のない、あるいは数少ない発生源別水銀試料の安定同位体組成情報、及び野焼きで発生する水銀に関する新たな知見を獲得して発表する。

[年次計画概要]

・2020-2023 年度

- 試料のサンプリング
- 状態別前処理法の最適化
- 試料分析

・2024 年度

研究成果のまとめ、論文や報告書の作成。

[2023 年度の研究実施と成果概要]

これまでの観測から、野焼きから水銀が大気に放出される結果が観察されており、その同位体組成はこれまで報告されている植物に含まれる水銀同位体組成と類似していることが判明している⁵⁻⁶⁾。今年度から野焼きにより大気に放出される水銀量、そして放出されている水銀の由来特定という大きな課題を設定し、その答えを見つけるため上空画像分析による焼失面積の算出(木更津高専、国立環境研究所研究者担当)、および放出量推定に必要なCOとCO₂のリアルタイム計測(県立広島大研究者担当)を実施した。

画像解析から、昨年度阿蘇地方で燃やされた草原を特定した(図2)。今後このような解析を行い他の場所での野焼きによる焼失面積を算出する。

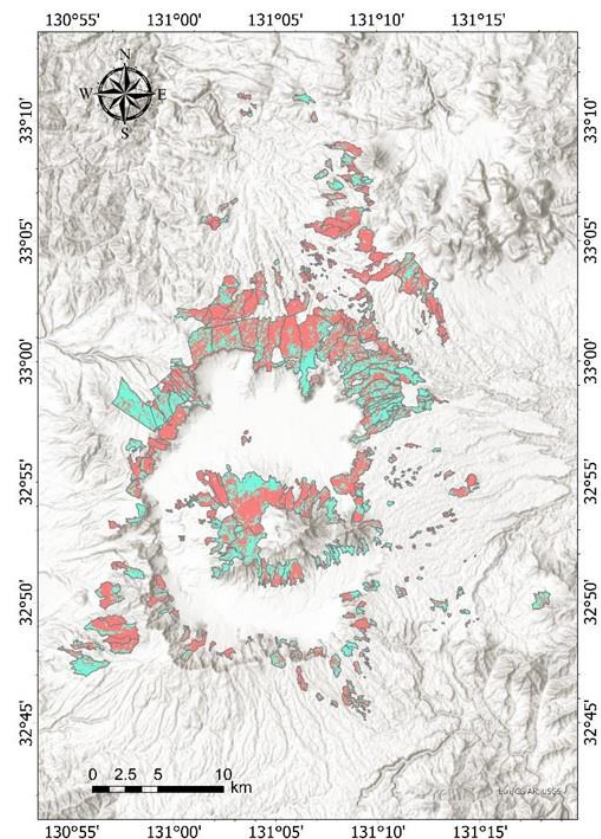


図2. 2023年の衛星画像解析により特定した阿蘇地方の野焼きにより焼失した草原(赤)と焼失していない草原(水色)⁶⁾

例として昨年度秋吉台での観測結果を用いて放出量の算出を行ってみた。得られたCO濃度とガス状水銀濃度と比較を行ったところ、そのモル濃度比は 0.56×10^{-7} であることが判明した。燃焼により植物炭素のほとんどがCOとCO₂に変換されたと仮定し、且つ観測に基づきCOはその3%しか占めないとした場合、このモル濃度比から推定されるエミッションファクター（単位量の植物燃焼により放出される水銀量、g Hg kg⁻¹と定義、以下EFと称す）は約 14×10^{-6} g Hg kg⁻¹と推定された。

また、採取した植物の分析から1平方メートルあたりの植物乾燥重量を求めると、0.6 kg m⁻²から1.6 kg m⁻²で推移していることが判明しており(表1)、これらの元素分析からは、炭素量はおおよそ45%程度であることが判っている。つまり、炭素量としては0.27 kgC m⁻²から0.72 kgC m⁻²で推移していたことになり、一般的に山火事での放出研究で使用されている植物炭素量0.5 kgC m⁻²と比べて大きく相違はないことがわかった。

表1. 採取した植物から推定される各草原における単位面積あたりの植物量(乾燥重量)

採取地点	燃料量 (kg m ⁻²)	ススキ (%)	ネザサ (%)	他 (%)
平戸	1.09	*n.a.	*n.a.	*n.a.
西原村	1.58	*n.a.	*n.a.	*n.a.
南小国町1	0.60	29.5	31.5	39.0
南小国町2	0.74	67.6	22.9	9.5
産山村1	0.96	27.4	71.6	0.9
産山村2	0.96	88.2	11.8	0.0
産山村3	0.73	64.3	30.9	4.9

* n.a. データ無し

以上のEF値、約0.5 kgC m⁻²の植物炭素量、そして文献より秋吉台における野焼きは1140 ha 焼かれている⁷⁾情報を組み合わせると秋吉台野焼きで放出される水銀の総量は160 gと推定された。これは国内の人為起源から放出される年間水銀量の0.02%程度しかないことが判明した。今後、このような解析を他の場所での野焼きにおいても行う。

フィルター捕集したイオン分析から、これまでカリウ

ム濃度とマグネシウム濃度に高い相関が見られた。カリウムイオンはアフリカ草原や他のバイオマス燃焼から放出されるPMに多く含まれることが報告されている⁸⁾。カリウムをバイオマス燃焼由来PMの指標とすれば、観察された高い相関はマグネシウムも野焼きにより多く大気へ放出されていることが示唆された。

[研究期間の論文発表]

- 1) Irei, S., Kameyama, S., Shimazaki, H., Sakuma, A., Yonemura, S. Book Chapter Mercury Emission from Prescribed Open Grassland Burning in the Aso Region, Japan. In Book Grasslands - Conservation and Development, Editor Muhammad Aamir, IntechOpen, November, 2023.
- 2) Irei, S. and Chan, T.W. Sources, Processing, Transport, Health and Climate Impacts of Air Pollutants, Editorial, Applied Sciences 14(4), 2024, doi: 10.3390/app14041361.
- 3) Irei, S., Yonemura, S., Kameyama, S., Sakuma, A., and Shimazaki, H. Emission of particulate inorganic substances from prescribed open grassland burning in Hirado, Akiyoshidai, and Aso, Japan, Air 2, 61-72, 2024, doi: 10.3390/air201004.

[研究期間の学会発表]

- 1) 亀山哲、伊禮聡、島崎彦人、佐久間東陽、米村正一郎：草原の野焼きによって発生する水銀ガスの放出量と起源～リモートセンシングを用いた九州阿蘇地方の事例研究～ 第17回低温科学研究所研究集会：雪氷の生態学(17)「高地・低温生態系における生物地球化学的プロセスの解明」2023年12月22日、北海道大学
- 2) Satoshi Irei, Satoshi Kameyama, Hiroto Shimazaki, Asahi Sakuma, and Seiichiro Yonemura: Mercury and Carbon Cycles in the Japanese Grasslands (Virtual oral presentation). Renewablemeet 2024. Lisbon, Portugal, 2024. 3.

[文献]

- 1) Pirrone, N.; Cinnirella, S.; Feng, X.; Finkelman,

- R.B.; Friedli, H. R.; Leaner, J.; Mason, R.; Mukherjee, A.B.; Stracher, G.; Streets, D.G.; Telmer, K. *Global mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources. In Mercury fate and transport in the global atmosphere: Measurements, models, and policy implications*, Pirrone, N.; Mason, R., Eds.; Interim Report of the UNEP Global Mercury Partnership Mercury Air Transport and Fate Research partnership area; pp1-36,
- 2) UN Environment Program *Global Mercury Assessment 2013* UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch: Geneva, Switzerland, 2013.
 - 3) Minamata Convention on Mercury. About Us
<https://mercuryconvention.org/en/about>.
 - 4) Satoshi Irei *Development of fast sampling and high recovery extraction method for stable isotope measurement of gaseous mercury*, Applied Sciences 10, 6691, doi:10.3390/app10196691, September, 2020.
 - 5) Satoshi Irei *Isotopic characterization of gaseous mercury and particulate water-soluble organic carbon emitted from open grass field burning in Aso, Japan* Applied Sciences 12, 109, 2022, <https://doi.org/10.3390/app12010109>.
 - 6) Irei, S., Kameyama, S., Shimazaki, H., Sakuma, A., and Yonemura, S. *Mercury emission from prescribed open grassland burning in the Aso region, Japan* In Muhammad Aamir (Ed) Grasslands - Conservation and Development (IntechOpen) <https://www.intechopen.com/online-first/88520>.
 - 7) Ohta, Y. *Area of controlled burning 40 of grassland on Akiyoshi-dai plateau* 秋吉台事前科学博物館報告書 53 23-26, 2013.
 - 8) Andreae, M.O. *Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion-derived aerosols* Science 220(4602), 1148-1151, 1983.

■ 自然環境グループ(基盤研究)

[6] 海洋におけるメチル水銀の形態変化過程に関与する微生物群の動態解明(RS-23-12)

Study of microbes involved in mercury speciation in the ocean

[主任研究者]

多田雄哉(環境・保健研究部)
研究の総括及び実験全般の実施

[共同研究者]

丸本幸治(環境・保健研究部)
海水中水銀分析に関する助言
吉野健児(環境・保健研究部)
水俣湾観測及び生態系調査協力
松山明人(国際・総合研究部)
水俣湾観測及び水銀分析に関する助言
武内章記(国立環境研究所)
海水中水銀分析に関する助言
小畑 元(東京大学大気海洋研究所)
北太平洋観測協力
竹田一彦、岩本洋子(広島大学)
瀬戸内海における海洋観測協力
喜多村稔、中嶋亮太、川口慎介、横川太一(海洋
研究開発機構)
北太平洋亜熱帯循環域・深海域観測協力
山田勝雅、島崎英行(熊本大学)
水俣湾観測協力
桑田 晃(水産研究・教育機構)
三陸沖海洋観測協力

[区分]

基盤研究

[重点項目]

メチル水銀の環境動態

[研究期間]

2020 年度－2024 年度(5 年間)

[キーワード]

総 水 銀 (total mercury)、メ チ ル 水 銀

(methylmercury)、溶 存 ガ ス 状 水 銀 (dissolved gaseous mercury)、水 銀 メ チ ル 化 (mercury methylation)、水 銀 脱 メ チ ル 化 (mercury demethylation)、沿岸域 (coastal environments)、外洋域 (open ocean)、深海域 (deep-sea)、海洋微生物 (marine microorganisms)、メタゲノム (metagenome)、機能遺伝子群 (functional genes)

[研究概要]

本研究では、沿岸域から外洋域、深海域を含めた海洋観測を実施し、海水中総水銀、メチル水銀及びガス状水銀濃度を定量すると同時に、水銀メチル化及び脱メチル化に関連する微生物機能遺伝子群を、メタゲノム解析並びに分子生物学的手法を駆使して解析することで、海洋における微生物学的なメチル水銀生成・分解機構に関する知見を得る。

[背景]

2017 年 8 月に発効された「水銀に関する水俣条約」を受け、その有効性評価として環境中における水銀の動態を正確に把握・モニタリングしてゆくことが喫緊の課題である。特に、海水中のメチル水銀は、毒性及び生物蓄積性が非常に高く、高次栄養段階に位置する魚介類に高濃度に蓄積され、最終的には、魚介類の摂食を通してヒトへ移行・蓄積される。このため、海洋におけるメチル水銀の動態(生成・分解過程)を詳細に解析することは重要な研究課題である。

既往研究により、環境中におけるメチル水銀の生成・分解過程には微生物が関与していることが報告されている。また、近年のゲノム解析により、水銀のメチル化・脱メチル化に関与する機能遺伝子群も明らかとなってきた。しかしながら、海洋環境におけるメチル水銀生成・分解過程への微生物の寄与を評価した研究例は少なく、特に、アクセスが困難な外洋域(例えば太平洋)や深海域におけるメチル水銀の動態と微生物の動態とを関連付けた研究例はほぼ皆無

である。

[目的]

以上のような背景から、本研究では、沿岸域から外洋域、深海域を含めた様々な海洋環境を対象に、環境中の機能遺伝子群を網羅的に解析することが可能なメタゲノム解析並びに分子生物学的手法を駆使し、水銀メチル化・脱メチル化関連遺伝子の分布を明らかにすることで、海洋における微生物学的なメチル水銀生成・分解過程を包括的に理解・評価することを目的とする。

[期待される成果]

本研究の完遂により、これまで情報が希少であった海洋微生物による水銀のメチル化及び脱メチル化過程に関する知見を得ることができる。また、沿岸域から外洋域、深海域を含めた様々な海洋環境を対象とした解析を行うことで、水銀メチル化・脱メチル化がどのような海域・深度で起こりうるのかを評価することができる。これらの結果は、海洋におけるメチル水銀の生成・分解過程の機構論的理解を深化させ、ひいては海洋生物へのメチル水銀蓄積過程解明に向けた有用な情報を提供することができる。

[年次計画概要]

1. 2020 年度

- 1-1. 沿岸域並びに外洋域において海洋観測を実施し、微生物核酸試料の取得及びメタゲノム解析を実施する。特に本年度は 2019 年 7 月に瀬戸内海で取得した試料について分析を進める。必要に応じて、海洋観測を実施する。
- 1-2. メタゲノム解析において、水銀メチル化遺伝子 (*hgcAB*) (Parks *et al.*, 2013) だけでなく、脱メチル化遺伝子 (*merAB*) (Boyd and Barkay, 2012) に関しても検出を試みる。
- 1-3. 形態別水銀及び各種水質特性(水温、塩分、クロロフィル濃度、溶存酸素等)の分析を実施する。
- 1-4. 水銀メチル化遺伝子 (特に *hgcA*) に関して、定量 PCR 解析用のプライマー設計を行う。
- 1-5. 得られた結果を国内外での学会並びに論文発

表に繋げる。

2. 2021 年度

- 2-1. 沿岸域並びに外洋域において海洋観測を実施し、微生物核酸試料の取得及びメタゲノム解析を実施する。特に、沿岸域として水俣湾で取得した試料について、水銀分析及びメタゲノム解析を進める。当初、伊豆・小笠原海域で取得した試料に関して解析を実施する予定であったが、採水器や採水方法に問題があった可能性があったため、水銀分析並びにメタゲノム解析に関しては保留とした。また、必要に応じて、海洋観測を実施する。
- 2-2. これまで *hgcA* 遺伝子をプラスミドに導入した合成 DNA を用いて、水銀メチル化遺伝子の定量 PCR 解析を実施し、プライマーの有効性を評価する。
- 2-3. 得られた結果を国内外での学会並びに論文発表に繋げる。

3. 2022 年度

- 3-1. 学術研究船白鳳丸を用いた西部北太平洋南北断面観測航海(2021 年度から 2022 年度に変更)に参加し、水銀メチル化・脱メチル化遺伝子のメタゲノム解析及び定量 PCR 解析用試料を取得する。
- 3-2. 形態別水銀及び各種水質特性分析を実施し、西部北太平洋における形態別水銀の分布を明らかにする。
- 3-3. メタトランスクリプトーム解析に向けて RNA 抽出法を検討する。
- 3-4. 定量 PCR による *Nitrospina-hgcA* 定量法を現場試料へ適用する。
- 3-5. 得られた結果を国内外での学会並びに論文発表に繋げる。

4. 2023 年度

- 4-1. 水俣湾観測を再開し、粒子態及び溶存態画分について水銀分析とメタゲノム解析を行う。
- 4-2. 前年度に得られた西部北太平洋試料の定量 PCR 解析及び形態別水銀分析を行い、形態別水銀と水銀メチル化遺伝子の分布を比較する。
- 4-3. 水俣湾において取得した試料に対して、RNA

抽出並びにメタトランスクリプトーム解析を実施する。

4-4. 得られた結果を国内外での学会並びに論文発表に繋げる。

5. 2024 年度

5-1. 引き続き、得られた試料の分析を進めると同時に、必要に応じて海洋観測を実施する。また、水俣湾における海洋観測を継続し、水銀並びに水銀関連微生物遺伝子の長期トレンドを把握する。

5-2. 水銀関連遺伝子のメタトランスクリプトーム解析についてリード数等を検討し、解析法の最適化を図る。

5-3. 得られた結果を国内外での学会並びに論文発表に繋げる。

[2023 年度の研究実施成果の概要]

本年度は、水俣湾における海水中浮遊粒子に着目した海洋観測を実施し、水銀分析およびメタゲノム解析試料を得た。そのうち、2月~9月までの試料について水銀分析並びにメタゲノム解析を実施し、一部の試料についてはメタトランスクリプトーム解析を実施した。また、メタゲノム解析に関しては RS-23-08 で実施された水俣湾底質を用いた培養実験で取得した試料についても解析を実施した。さらに、定量 PCR 法を用いて、西部北太平洋における *Nitrospina-hgcA* 遺伝子のコピー数定量と分布解析を実施した。

水俣湾は過去に水銀汚染を受けた海域であり、1990 年に浚渫・埋立による修復事業が終了している。修復事業が終了して以降も、湾内の底質や海水中の水銀濃度についてモニタリングが継続されている。これまでのモニタリングの結果、特に海水中総水銀濃度並びにメチル水銀濃度が大きく変動することが報告されている(Matsuyama et al., 2021)。また、これらの変動には海水中の浮遊粒子中で起こる水銀メチル化が重要である可能性が示唆されている(Matsuyama et al., 2021)。しかしながら、これらの濃度変動がどのような要因で起こっているかといった機構論的理解は進んでいないのが現状である。一方、本研究課題において、2021 年度に水俣湾における粒子付着性画分

から嫌気性細菌の *hgcA* 遺伝子が検出された。これらの結果は、粒子中における微小嫌気環境において微生物によるメチル水銀生成が起こっている可能性を示している。しかしながら、2021 年度の結果は、4月と6月に採取した試料のみの結果であり、これらの現象が普遍的であるのかを検証する必要がある。そこで、本年度は RS-23-10 で実施している水俣湾マンスリーサンプリングに参加し、海水中並びに粒子中の総水銀・メチル水銀濃度を分析すると同時に水銀関連遺伝子を解析することで、水俣湾における浮遊粒子内における微生物学的な形態変化過程を明らかにすることを目的とした。

海水試料は 2023 年 2 月~2024 年 1 月(5 月・12 月を除く)まで、水俣湾湾央の水深 5 m から採取した。採取した海水を、孔径 3.0 μm と 0.2 μm のフィルターを用いて段階的に濾過し、サイズの異なる粒子試料を得た。このうち、水銀分析試料については、 $>3 \mu\text{m}$ 画分を大型粒子、0.2~3.0 μm 画分を小型粒子、 $<0.2 \mu\text{m}$ の画分を溶存態とした。また、微生物試料については、 $>3 \mu\text{m}$ 画分を粒子付着性、0.2~3.0 μm 画分を自由遊泳性画分とした。これらの試料に対して、メタゲノム解析により *hgcAB*、*merB*、*merA* 遺伝子を検出した。本年度は、水銀分析並びにメタゲノム解析が終了している 2023 年 2 月~9 月までのデータを用いて解析を行った。

水銀分析の結果、溶存態メチル水銀濃度は 0.0000124~0.0000262 nM の範囲で変動し、9 月に最も高い値を示した。また、小型粒子中並びに大型粒子中のメチル水銀濃度は、それぞれ 0.0000056~0.000013 nM、0.000004~0.000014 nM の範囲で変動し、いずれも 9 月で最も高い値を示した。

メタゲノム解析の結果、*hgcAB* 遺伝子は粒子付着性画分($>3 \mu\text{m}$)から検出され(表)、さらに、これらの遺伝子の相対量は 2 月および 9 月で高い値を示した(図 1)。これらのことから、水俣湾における微生物学的なメチル水銀の生成は海水中浮遊粒子内で起こっており、これらは季節的に変化することが明らかとなった。また、*merB* および *merA* 遺伝子も検出されたことから、微生物による脱メチル化(分解)および還元も同時に起こっている可能性が示唆された。

表. 自由遊泳性画分と粒子付着性画分における *rpoB* 並びに *hgcAB* 遺伝子の検出数

	自由遊泳性 (0.2-3 μm)			粒子付着性 (>3 μm)		
	<i>rpoB</i>	<i>hgcA</i>	<i>hgcB</i>	<i>rpoB</i>	<i>hgcA</i>	<i>hgcB</i>
Feb	26546	0	0	2433	17	7
Mar	13633	0	0	3519	5	6
Apr	9743	0	0	4194	3	1
Jun	18482	0	0	442	0	0
Jul	20099	0	0	659	0	0
Aug	14197	0	1	7595	3	4
Sep	31647	0	0	7798	15	6

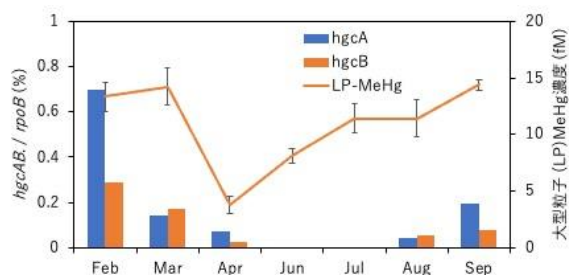


図 1. *hgcAB* 遺伝子並びに大型粒子中メチル水銀濃度の月変動

系統解析の結果、検出された *hgcA* の 81%が硫酸還元菌である *Desulfobacterota* 系統群に近縁であることが分かった。この系統群の *hgcA* は、他の海域における沿岸底質からも検出されていることから、沿岸域において普遍的かつ主要なメチル水銀生成細菌である可能性が考えられた。

観測期間中(2月～9月)における *hgcA* と *merB* の存在量を比較すると、*hgcA* の方が *merB* と比較して 8.6 倍高かったことから、微生物学的なメチル化が卓越していたことが明らかとなった。

3月と4月の自由遊泳性画分試料に対するメタトランスクリプトーム解析の結果、水銀関連遺伝子を検出することができなかった。この原因の一つとして、メタトランスクリプトームシーケンスから構築されたコンティグ数がメタゲノムシーケンスの 5 分の 1 程度であったことから、希少な水銀関連遺伝子を検出するにはシーケンスリード数が不足していた可能性が考えられる。このため、次年度はリードを増加して解析を行う。

定量 PCR 解析により西部北太平洋における *Nitrospina-hgcA* コピー数の鉛直分布解析を行った結果、*Nitrospina-hgcA* コピー数は水深 400~1,500 m で高くなる傾向を示した(図 2)。

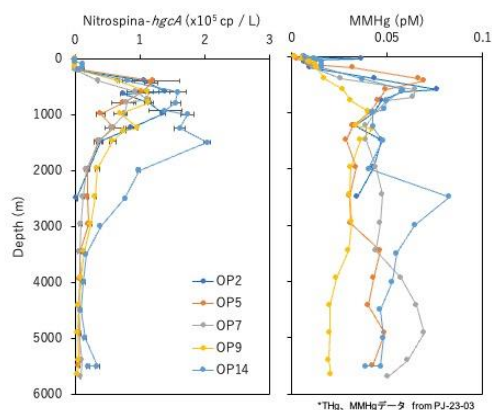


図 2. 西部北太平洋における *Nitrospina-hgcA* コピー数並びにモノメチル水銀(MMHg)の深度分布

また、表層～水深 2,000 m 付近において、*Nitrospina-hgcA* の存在量とモノメチル水銀濃度との間に有意な正の相関関係があったことから、*Nitrospina* 系統群は表層～中深層におけるメチル水銀の動態に深く関与している可能性が示された。一方で、深層域(ここでは 2,000 m 以深を示す)におけるメチル水銀濃度との相関関係は見られなかった。深層域におけるメチル水銀生成過程については知見が乏しいため、今後、さらなる要因解明が必要である。

[備考]

本研究課題に加え、以下の外部研究費により海洋低次生態系におけるメチル水銀動態に関する研究を実施している。

課題名「浮遊性微細藻類に着目した海洋低次生態系におけるメチル水銀生物濃縮過程の解明」、令和4～6年度 科学研究費・基盤研究(C) (代表), 課題番号: 22K05796

[研究期間の論文発表]

- 1) Tada Y, Marumoto K, Takeuchi A (2020) *Nitrospina*-Like Bacteria Are Potential Mercury Methylators in the Mesopelagic Zone in the East China Sea. *Front. Microbiol.*, 11, 1369.
- 2) Tada Y, Marumoto K, Takeuchi A: *Nitrospina*-like Bacteria Are Dominant Potential Mercury Methylators in Both the Oyashio and Kuroshio Regions of the Western North Pacific. *Microbiol.*

Spectr., 2021; 9: e00833-21.

- 3) Tada Y, Marumoto K, Iwamoto Y, Takeda K, Sakugawa H: Distribution and phylogeny of mercury methylation, demethylation, and reduction genes in the Seto Inland Sea of Japan. Mar. Pollut. Bull., 2023; 186: 114381.
- 4) Capo E, Peterson B, Kim M, Jones D, Acinas S G, Amyot M, Bertilsson S, Björn E, Buck M, Cosio C, Elias D A, Gilmour C, Goñi- Urriza M, Gu B, Lin H, Liu Y R, McMahon K, Moreau J W, Pinhassi J, Puente- Sánchez F, Sánchez P, Storck V, Tada Y, Vigneron A, Walsh D A, Vandewalle-Capo M, Bravo A G, Gionfriddo C: A consensus protocol for the recovery of mercury methylation genes from metagenomes. Mol. Ecol. Resour., 2023; 23: 190-204.
- 5) 多田雄哉, 丸本幸治: 海洋における水銀の形態変化と微生物群の関わり. 地球化学, 2023; 57: 166-178.

[研究期間の学会発表]

- 1) 多田雄哉, 丸本幸治, 武内章記, 岩本洋子, 竹田一彦: 海洋における水銀メチル化に関与する微生物群集の動態解析. 日本海洋学会 2020 年度秋季大会, Web meeting, 2020, 11.
- 2) 岡部宣章, 武内章記, 多田雄哉, 丸本幸治, 土屋正史: 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. 2021 年度日本地球化学会, オンライン. 2021. 9.
- 3) 丸本幸治, 多田雄哉, 武内章記, 河合 徹: 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. 第 29 回環境化学討論会, 大阪. 2021. 6.
- 4) Capo E, Peterson B, Jones D, Storck V, Liu Y R, Kim M, Lin H, Amyot M, Acinas S G, Bertilsson S, Björn E, Bowman K, Buck M, Cosio C, Elias D, Gu B, Lamborg C, Pinhassi P, Pachiadaki M, Podar M, Tada Y, Vandewalle-Capo M, Walsh D, Moreau J W, McMahon K, Gilmour C, Bravo A G, Gionfriddo C: Towards building a consensus protocol for the recovery of the genes involved in mercury methylation (*hgcAB*) from environmental genomic data. Ocean Science Meeting 2022, Web meeting, 2022. 3.
- 5) Tada Y, Marumoto K, Okabe N, Takeuchi A: Mercury distribution in marine phytoplankton and their response to temperature. The 15th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP). 2022. 7.
- 6) 喜多村 稔, 松本和彦, 熊本雄一郎, 小川萌日香, 古巻史穂, 李何萍, 三谷曜子, 多田雄哉, 田中さき, 松中哲也, 浜島靖典: MR21-06 航海概要報告. 海と地球のシンポジウム 2022. 東京. 2023. 3.
- 7) 多田雄哉, 丸本幸治, 武内章記, 小畑元: 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: 環境化学物質 3 学会合同大会 2023, 徳島. 2023. 5.
- 8) 多田雄哉, 丸本幸治, 桑田晃, 谷内由貴子, 黒田寛: 親潮域植物プランクトンによるメチル水銀取り込みとその変動要因. 2023 年度日本地球化学会 第 70 回年会, 東京. 2023. 6.
- 9) 多田雄哉, 丸本幸治, 中嶋亮太, 喜多村稔: 西部北太平洋亜熱帯循環域における水銀関連微生物の動態. 日本海洋学会 2023 年度秋季大会, 京都. 2023. 7.
- 10) 丸本幸治, 多田雄哉, 武内章記: 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. 環境化学物質 3 学会合同大会 2023, 徳島. 2023. 5.
- 11) 丸本幸治, 多田雄哉, 武内章記, 小畑元: 北太平洋東経 155°線における海水中形態別水銀濃度の分布と人為由来水銀による汚染度評価. 2023 年度日本地球化学会 第 70 回年会, 東京. 2023. 6.
- 12) 武内章記, 岡部宣章, 丸本幸治, 多田雄哉, 小畑元: 北太平洋西部東経 155 度での溶存ガス状金属水銀の生成ポテンシャルの鉛直分布. 2023 年度日本地球化学会 第 70 回年会, 東京. 2023. 6.

[文献]

- 1) Parks *et al.* (2013) The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science*, 339, 1332-1335.
- 2) Boyd and Barkay (2012) The mercury resistance operon: from an origin in a geothermal environment to an efficient detoxification machine. *Front. Microbiol.*, 3, 349.
- 3) Matsuyama A, Yano S, Taniguchi Y, Kindaichi M, Tada A, Wada M: Trends in mercury concentrations and methylation in Minamata Bay, Japan, between 2014 and 2018. *Mar. Pollut. Bull.*, 2021; 173: 112886.

■ 自然環境グループ (基盤研究)

[7] アジア－太平洋地域における大気中水銀の中・長期的濃度変動要因に関する研究
(RS-23-13)

Study on factors influencing long-term trend of atmospheric mercury concentrations
in Asian-Pacific regions

[主任研究者]

丸本幸治 (環境・保健研究部)
研究の総括、実験全般の実施

[グループ]
自然環境

[共同研究者]

丸尾裕一 (環境・保健研究部)
大気中水銀観測、データの整理と解析
鈴木規之 (国立環境研究所)、高見昭憲 (国立環境研究所)
日本の大気中水銀観測のコーディネート
David Schmeltz (米国環境保護庁)、David Gay、
Guey-Rong Sheu (台湾中央大学)
アジア－太平洋地域の大気中水銀観測ネットワークのコーディネート
林 政彦 (福岡大学)
福岡県福岡市での大気中水銀観測への協力
武内章記 (国立環境研究所)
茨城県つくば市での大気中水銀観測への協力
谷水雅治 (関西学院大学)
関西地方での大気中水銀観測への協力
武邊勝道 (松江工業高等専門学校)
島根県松江市での大気中水銀観測への協力
丸本倍美 (基礎研究部)、愛澤秀信 (産総研)、
原 淳子 (産総研)、吉田映子、小野新平 (電中研)、
清水 直 (富山県大)
簡易水銀モニタリング手法の開発とアジア・南米
への適用による ASGM 水銀循環量評価

[研究期間]

2020 年度－2024 年度 (5 ヶ年)

[キーワード]

水銀 (Mercury)、大気 (Atmosphere)、長距離輸送 (Long-range transport)、沈着 (Deposition)、アジア (Asia)

[研究課題の概要]

本研究では、水俣条約の有効性評価に資する大気・降水中水銀の継続的なデータを取得することを第一の目的としている。また、その季節変動や経年変動の有無とそれらの要因、並びに放出源の影響も明らかにすることも目的の一つである。これらの目的を達成するため、水俣市と福岡市で大気中水銀の連続モニタリングを、水俣市、平戸市、福岡市、御前崎市で降水中水銀のモニタリングを実施する。また、新たに火山地帯である阿蘇仙酔峡において大気中水銀の連続モニタリングを実施、大気中水銀の放出源の一つである火山ガスの影響を評価していく。

一方、降水中水銀モニタリングについては、水俣条約における比較可能なデータの取得への対応するため、国際的な精度管理プログラムへ積極的に参加すると共に、台湾中央大学との共同研究を行い、データの信頼性の確保に努める。

[区分]

基盤研究

[背景]

[重点項目]

メチル水銀の環境動態
国際貢献

人間活動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。そのため、

国の枠組みを超えた国際的な対応が求められており、UNEP(国連環境計画)主導のもと、2017年8月に国際的な水銀規制条約(水俣条約)が発効されている。条約の有効性評価として長期的な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。とりわけ、大気中の水銀は国境を越えて輸送されることから、世界各国で協力してモニタリングを実施する必要がある。現在のところ、北米、ヨーロッパにおいてモニタリングネットワークが稼働しており、アジア地域でもアジア太平洋モニタリングネットワーク(Asian-Pacific Mercury Monitoring Network、以下 APMMN)が構築されている。日本国内では、環境省環境安全課の主導により2007年度から沖縄県辺戸岬で¹⁾、2014年度から秋田県男鹿市で大気・降水中水銀のモニタリングを実施している。国水研においてもこれまで熊本県水俣市と福岡県福岡市で大気中水銀の連続モニタリングを²⁾、水俣市、福岡市、長崎県平戸市、静岡県御前崎市で降水中水銀のモニタリングを実施している。

[目的]

水俣条約の有効性評価に資する大気・降水中水銀の継続的なデータを取得し、その季節変動や経年変動の有無とそれらの要因、並びに放出源の影響を明らかにする。また、APMMNへの協力を通してアジア太平洋地域のデータ蓄積とアジア各国における観測支援を行う。

[期待される成果]

1. 大気・降水中水銀の長期モニタリングデータの取得と東アジア地域における大気中水銀濃度及び水銀沈着量の経年変動の実態を明らかにし、地球規模の水銀循環の理解に貢献する。
2. APMMNへのデータ提供及びモニタリング技術移転、国際的な精度管理プログラムへの参加等による国際協力を通して、国際的な水銀モニタリング技術の向上に貢献する。また、アジア太平洋地域の大気中水銀モニタリングネットワークの中核的存在として日本をアピールできる。

[年次計画概要]

1. 2020 年度

前プロジェクト研究から引き続き、水俣市での大気・降水中水銀モニタリングを継続する。また、福岡市、平戸市、島根県松江市、兵庫県三田市、御前崎市、茨城県つくば市において降水中水銀モニタリングを開始する。降水中水銀データの信頼性向上のため、台湾中央大学とのラボ間測定データ比較を行うと共に、アメリカ地質調査所主導の Inter-Calibration プログラムに参加する。一方、大気中水銀の放出源である都市域(福岡県福岡市)や火山地帯(熊本県阿蘇市仙酔峡)での大気中水銀モニタリングを行う。

2. 2021 年度

水俣市、福岡市、阿蘇市において大気中水銀の連続モニタリングを継続する。福岡市と阿蘇市では他の化学物質のモニタリングも行い、大気中水銀濃度の変動要因について調べる。水俣市をはじめ各地点において降水中水銀のモニタリングを継続する。前年度に引き続き、国際的な精度管理プログラムに参加する。また、持ち運び及び設置が容易で、商用電源不用の簡易降水サンプラーの開発に着手する。

3. 2022 年度

引き続き、各地点における大気・降水中水銀モニタリングと国際的な精度管理プログラムへの参加を継続する。福岡市、阿蘇市におけるモニタリング結果を論文としてまとめる。阿蘇市において簡易降水サンプラーの試験運用を行う。

4. 2023 年度

引き続き、各地点における大気・降水中水銀モニタリングと国際的な精度管理プログラムへの参加を継続する。また、各地点において簡易降水サンプラーの試験運用も行う。

5. 2024 年度

引き続き、各地点における大気・降水中水銀モニタリングと国際的な精度管理プログラムへの参加を継続する。また、これらのデータを解析し、長期的なトレンドを明らかにすると共に、論文としてまとめる。簡易降水サンプラーを改良し、製品化を目指す。

[2023 年度の研究実施成果]

水俣市及び福岡市、並びに阿蘇仙酔峡における大気中水銀の連続モニタリング

図 1 に水俣市及び福岡市における 2023 年度の大気中水銀濃度の変動を示した。水俣市における 2023 年度のガス状水銀の平均濃度 $\pm$ 標準偏差は $1.28 \pm 0.19 \text{ ng m}^{-3}$ であり、過年度よりやや低かった。一方、福岡市における大気中のガス状金属水銀(Gaseous Elemental Mercury、以下 GEM)の年平均濃度は $1.96 \pm 0.58 \text{ ng m}^{-3}$ (2 時間平均の値より集計)、ガス状酸化態水銀(Gaseous Oxidized Mercury、以下 GOM)及び粒子態水銀(Particle Bound Mercury、以下 $\text{PBM}_{2.5}$)の平均濃度はそれぞれ $0.0067 \pm 0.046 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $0.0072 \pm 0.029 \text{ ng m}^{-3}$ であった。福岡市の GEM と $\text{PBM}_{2.5}$ の年平均値は昨年度と同程度であった。一方、GOM 濃度は 2018～2019 年度に一時的に年平均濃度が高くなっていたが、今年度も昨年度と同様に 2017 年度以前の値とほぼ同程度であった。福岡市の GEM、GOM、 $\text{PBM}_{2.5}$ はどれも短時間で急激に濃度が上昇

する現象が複数回観測されており、近傍の放出源の影響を受けていると推察される。

阿蘇仙酔峡における大気中 GEM 濃度の 2023 年度の年平均値は $1.62 \pm 0.34 \text{ ng m}^{-3}$ であり、水俣市における値とほぼ同程度であった(図 1)。GOM 濃度と $\text{PBM}_{2.5}$ 濃度は福岡市と同程度であり、それぞれ $0.013 \pm 0.021 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $0.0048 \pm 0.0053 \text{ ng m}^{-3}$ であった。GEM 及び GOM の濃度はどちらも春先から初夏にかけての夜間から早朝に高値を示すことが多かった。仙酔峡(標高約 900 m)は阿蘇中岳第一火口(標高 1,100 m)の東北東に位置しており、日中は麓からの上昇気流が、夜間は下降気流が卓越することから、夜間に火口から放出される火山性物質の影響を受けやすく、高濃度となっていると思われる。しかし、昨年度の後半に比べて濃度は低く、特に GOM と $\text{PBM}_{2.5}$ の濃度は 10 分の 1 程度であった。このことは、2023 年 3 月以降に火山活動が沈静化していること³⁾と整合的である。

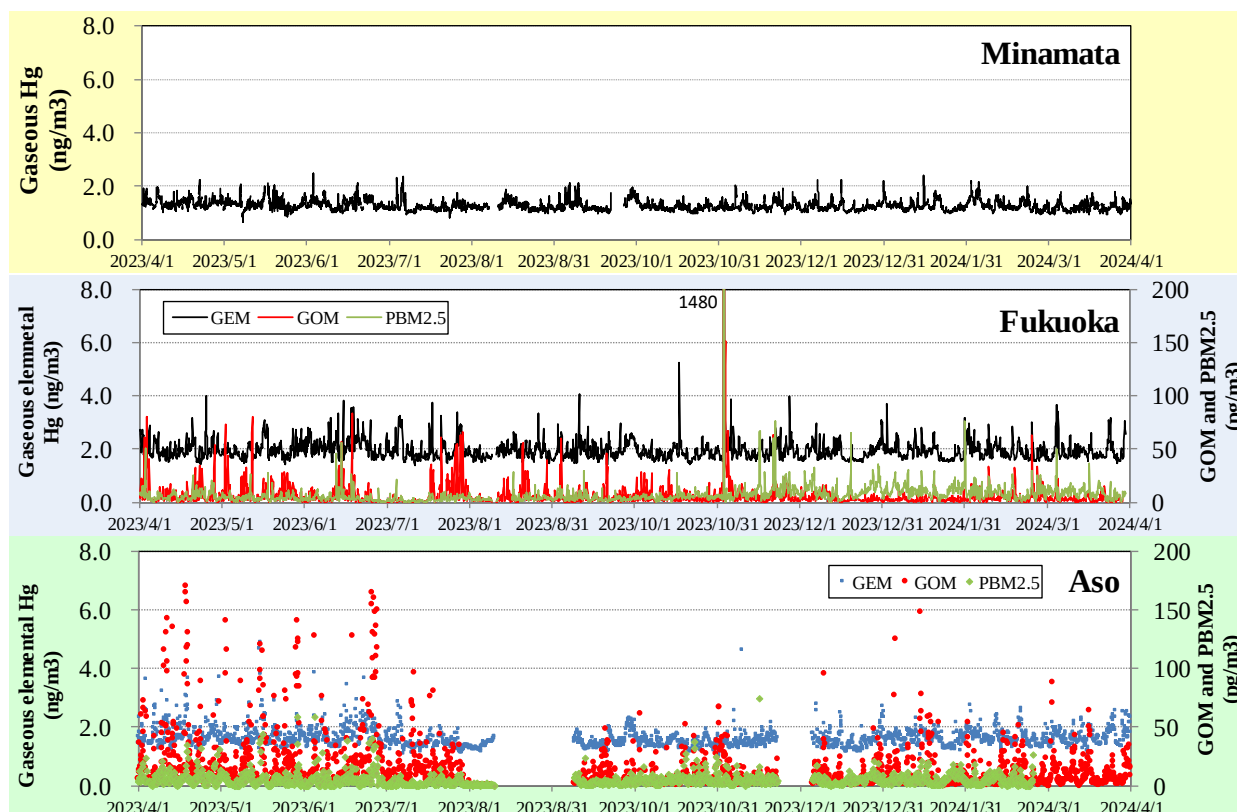


図 1 水俣市と福岡市、阿蘇仙酔峡における大気中水銀濃度の変動。(a) 水俣市のガス状水銀濃度、(b) 福岡市の形態別水銀濃度、(c) 阿蘇仙酔峡の形態別水銀濃度

水俣市及び福岡市における大気中形態別水銀濃度の長期変動

図 2 に 2011 年 6 月から 2023 年 12 月までの水俣市における各月の中央値の変動を示した。観測期間中の水俣市における大気中 GEM 濃度の平均値は 1.78 ng m^{-3} であり、最小自乗法を用いたトレンド解析では $-0.037 \text{ ng m}^{-3} \text{ yr}^{-1}$ 、つまり年間約 2% のペースで徐々に低下している。一方、図 3 には福岡市における 2013 年 6 月から 2023 年 12 月の大気中形態別水銀の月ごとの中央値の変動を示した。なお、Coarse PBM (粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以上の大粒子中水銀) は週単位でサンプリングしているため、月の中央値ではなく、月平均値を使用してトレンド解析を行った。福岡市でも水俣市と同様に、GEM と $\text{PBM}_{2.5}$ は長期的に濃度が低下する傾向にあることがわかった。GEM 濃度の長期的な濃度低下は、沖縄県辺戸岬¹⁾や台湾のルーリン山⁴⁾でも観測されており、その要因として中国の工業地帯が沿岸域から内陸部へシフトしつつあることや、中国の経済活動の低迷などによって大陸由来物質の長距離輸送の影響が緩和している可能性がある⁴⁾。しかしながら、北アイルランドの Mace Head⁵⁾や南アフリカのケープポイント⁶⁾でも長期的な濃度低下がみられていることから、地球規模の極めて広域的な影響を受けている可能性もある。 $\text{PBM}_{2.5}$ については微小粒子の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度そのものがやはり大陸からの長距離輸送の影響の緩和により低下しており⁷⁾、その影響を受けていると考えられる。一方、GOM と Coarse PBM には長期的な濃度変動傾向はみられていないが、GOM 濃度は 2018 年度と 2019 年度に特異的に高かった。これらの期間にはとりわけ夜間に高濃度となることが多く、気象条件を調べると、海陸風の影響を受けていることがわかった。すなわち、九州地方が高気圧に覆われて大気が安定しているときには夜間に陸からの風が吹き、日中は逆に海風が吹く。大気中水銀濃度は夜間に上昇するが、濃度上昇する形態には一定の傾向がないため、市街地内の様々な放出源から放出された物質の影響を受けているものと推察される。

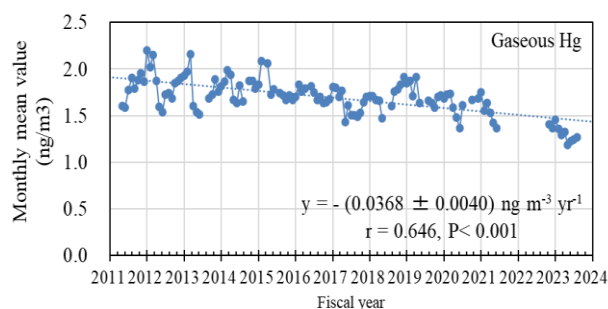


図 2 水俣市における大気中 GEM 濃度の長期変動

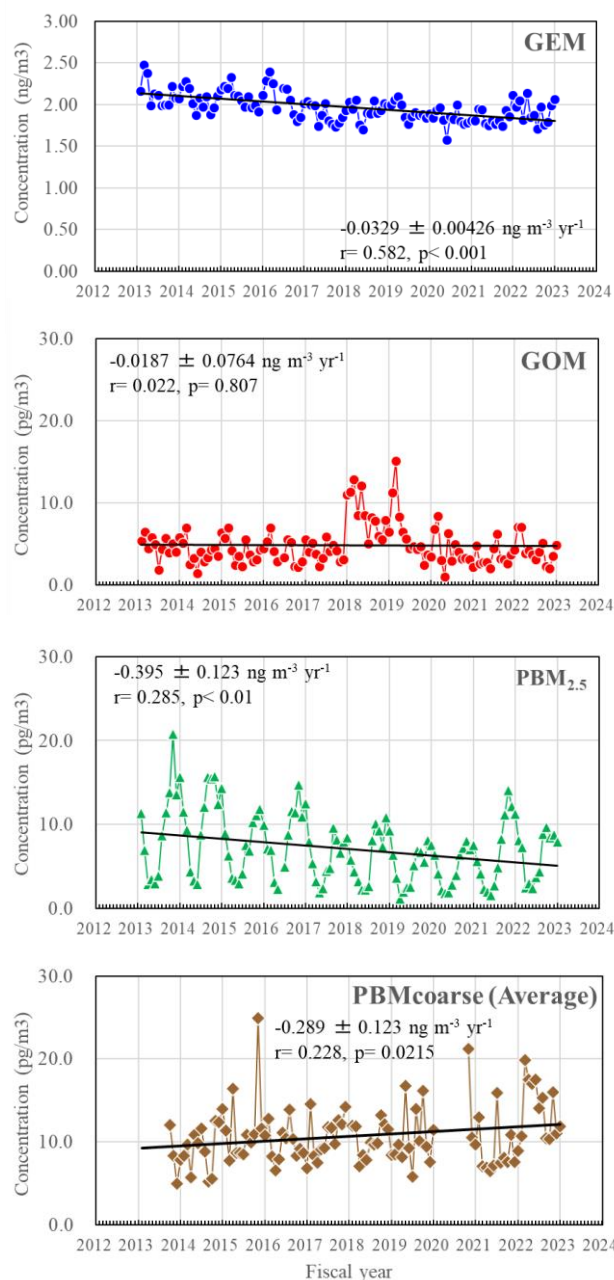


図 3 福岡市における大気中 GEM, GOM, $\text{PBM}_{2.5}$ 及び Coarse PBM の濃度の長期変動

降水中水銀濃度の長期変動

水俣市における 2023 年度の雨量加重平均濃度は 6.0 ng/L であり、過年度と比較してやや低かった。松江市、御前崎市の濃度もそれぞれ 6.1、5.3 ng/L であり、水俣市と同程度であった。一方、平戸市とつくば市でそれぞれ 7.1、6.7 ng/L であり、福岡市では最も高く 8.2 ng/L であったが、この濃度は昨年度の 8.6 ng/L とほぼ同程度であった。降水中濃度については地理的な分布傾向は見いだせなかった。

10 年以上観測を行っている水俣市、平戸市、福岡市、御前崎市については降水中水銀濃度の月毎の雨量加重平均値に基づいて経年変動を調べた。その結果を図 4 に示した。図より、最小自乗法による解析では九州地方の 3 地点における降水中水銀濃度に明確な経年変動はみられなかった。しかしながら、福岡市の降水中水銀濃度のトレンドは、大気中水銀の形態別濃度のトレンドと整合的である。すなわち、日本における降水中水銀の由来は多くが上空での大気中 GOM の雨滴への取込によるものであることがわかっており⁸⁾、また、大きい大気粒子は降水によって地表に沈着しやすいことから、大気中 GOM 濃度と Coarse PBM に明確な経年変動がなかったため、それを反映して降水中水銀の濃度にも経年的な変動がみられなかったものと推察される。

一方、御前崎市における降水中水銀濃度は経年的に低下傾向にあることがわかった。なお、降水量については明確な経年変動傾向はみられていない。御前崎市では大気中水銀濃度を計測していないため、その関連性は不明である。水銀以外の降水中主要イオン成分 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 H^+) の濃度で低下傾向を示しているのは SO_4^{2-} の非海塩性成分のみであり、その前駆物質である二酸化硫黄は人間活動によって放出される。そのため、御前崎市における水銀濃度の低下も人間活動由来の物質の影響が緩和していることに起因する可能性があるが、詳細は不明である。今後のさらなる解析が必要である。

ところで、今年度も台湾中央大学との共同研究による降水サンプラーの比較検証は継続しており、両者の値は概ね良好に一致している。また、今年度も

アメリカ地質調査所 (U.S. Geological Survey) が主催する降水中水銀分析値の相互比較プログラムに参加しており、継続的にデータの信頼性確保に努めている。

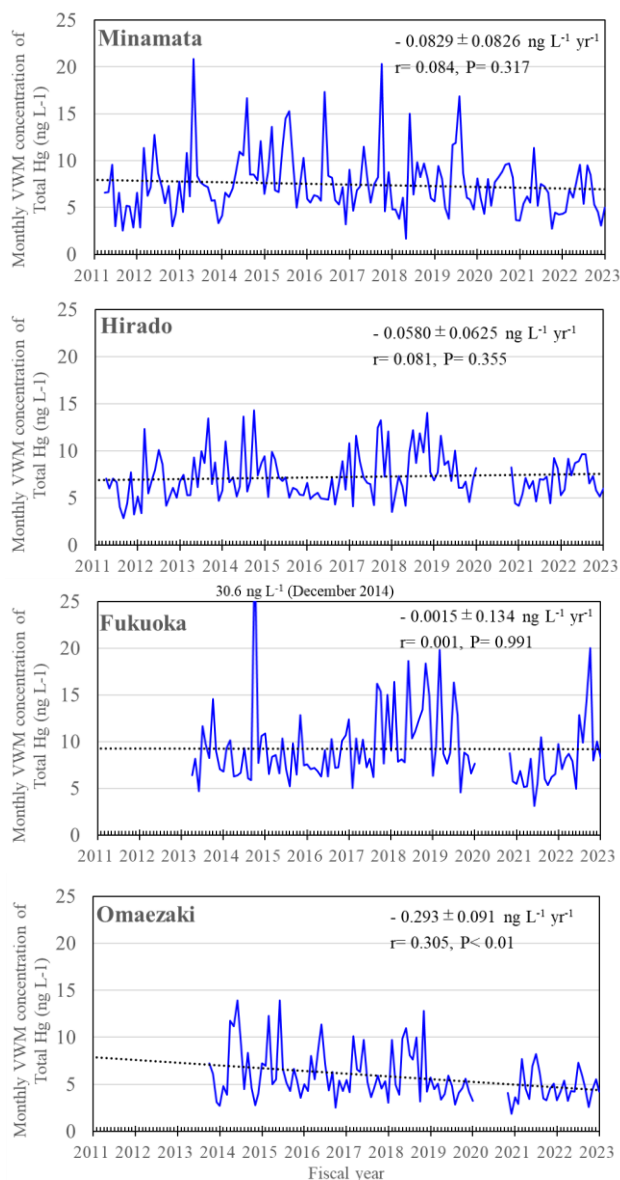


図4 水俣市、平戸市、福岡市、御前崎市における降水中総水銀濃度の経年変動

〔備考〕

環境省水銀対策推進室による「水俣条約に資する水銀等モニタリングに関する国内検討会」に委員として参加し、必要な助言を行っている。また、そのモニタリング分科会の座長としても活動している。これに関連して水銀対策室からの要請により、日本の大気中水銀測定マニュアルと自動連続分析装置で得られ

る濃度値を比較検討した論文を投稿中である。

一方、本研究に関連して環境研究総合推進費の安全確保領域に研究代表者として1件の研究課題を応募中である。

[研究期間の論文発表]

- 1) 高島久洋, 原 圭一郎, 林 政彦, 伊禮 聡, 兼保直樹, 高 良太, 小林 拓, 丸本幸治, 西田千春, 奥田知明, 長田和雄, 乙部直人, 白石浩一, 高見昭憲, 内尾英一, 上田佳代, 山崎明宏, 吉野彩子: 福岡における越境/局地大気汚染・健康影響に関する研究. エアロゾル研究. 印刷中.
- 2) Marumoto, K. et al. (2024) Comparison between Manual Sampling Method and Continuous Monitoring Method for Atmospheric Mercury at urban and rural sites; Toward the Accumulation of Comparable Data for Effectiveness Evaluation of the Minamata Convention. Environmental Monitoring and Contaminants Research, revised.

[研究期間の学会発表]

- 1) 丸本幸治, 丸尾裕一: 阿蘇火山地帯における大気中水銀形態別濃度と火山活動状況との関連性. 第64回 大気環境学会年会, つくば. 2023. 9.
- 2) 丸本幸治: 水銀による環境汚染の現状と課題. 第65回土壌物理学学会シンポジウム, 川崎. 2023. 10.
- 3) 青山直樹, 武邊勝道, 広瀬 望, 丸本幸治: 松江市及び水俣市の降水中の水銀量と気塊の輸送経路について. 第75回土木学会中国支部研究発表大会, 鳥取. 2023. 6.

[文献]

- 1) Marumoto K., et al. (2019) *Atmosphere* 10, 362.
- 2) Marumoto K., et al. (2015) *Atmospheric Environment* 117, 147-155.
- 3) 福岡管区気象台地域火山監視・警報センター (2024) https://www.data.jma.go.jp/vois/data/tokyo/STOCK/monthly_vact_doc/fukuoka/2023y/503_23y.pdf (アクセス日2024年2月3日)
- 4) Nguyen et al. (2019) *Science of the Total*

Environment, 686, 1049-1056.

- 5) Ebinghaus et al. (2011) *Atmospheric Environment*, 45, 3475-3480.
- 6) Martin et al. (2017) *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 2393-2399.
- 7) Ito, A. (2021) *Atmosphere*, 12, 1072, <https://doi.org/10.3390/atmos12081072>.
- 8) Sakata, M. and Marumoto, K. (2005) *Atmospheric Environment*, 39, 3139-3146.

■ 自然環境グループ (基盤研究)

[8] 緩和渦集積法による大気-陸域間のガス状金属水銀フラックス及び交換量の評価 (RS-23-16)

Evaluation of Air-Terrestrial Flux and Exchange of Elemental Mercury
Using Relaxed Eddy Accumulation Technique.

[主任研究者]

丸尾裕一 (環境・保健研究部)
水銀フラックス観測装置の開発
水銀フラックスの観測

[共同研究者]

丸本幸治 (環境・保健研究部)
水銀フラックス観測の共同実施
水銀分析に関する助言
武内章記 (国立環境研究所)
水銀フラックス観測の共同実施と助言
近藤文義 (海上保安大学校)
水銀フラックス観測の共同実施と助言
登尾浩助 (明治大学)
水銀フラックス観測の共同実施と助言

[区分]

基盤研究

[重点項目]

メチル水銀の環境動態

[グループ]

自然環境

[研究期間]

2023 年度 - 2024 年度 (2 年間)

[キーワード]

ガス状金属水銀 (Gaseous Elemental Mercury)、大気-陸域交換 (Air-Terrestrial Exchange)、緩和渦集積法 (Relaxed Eddy Accumulation)

[研究課題の概要]

大気-森林間の水銀循環メカニズムの解明に取り組む。広範囲のフラックスを直接的かつ非破壊的に測定できる緩和渦集積 (REA) 法によって、森林等の陸域におけるガス状金属水銀 (GEM) フラックスを評価する。さらに、測定した GEM フラックスに日本国の土地利用区分面積を乗じることで、日本国における大気-森林間の GEM 交換量を推定する。

[背景]

陸域は大気に対して水銀のシンク、ソースの両面を持っている (UNEP, 2018)。地球規模の水銀循環メカニズムを解明するためには、気候や土地利用区分ごとに水銀フラックスを評価することが重要である。従来、陸域におけるガス状金属水銀 (GEM) フラックスは傾度法やクローズドチャンバー法によって測定されてきた。しかし、傾度法は間接的にフラックスを推定する手法であり、フラックスの空間的なバラつきが大きい場合に十分な精度が得られない (Sommar et al., 2020)。また、クローズドチャンバー法は空間代表性が低いため、広域のフラックスを推定するには向かない (Sommar et al., 2020)。

近年、広範囲のフラックスをより直接的かつ非破壊的に測定できる緩和渦集積 (REA) 法が着目されている。しかし、日本国内において GEM フラックスを評価した例はほとんどない。森林は日本の国土面積の約 66% を占めるが、REA 法によって森林からの GEM フラックスを評価した例はアメリカ合衆国のホワイトオークとアメリカハナノキの混合林 (Bash & Miller, 2008; Bash & Miller, 2009) 以外にない。即ち、他の樹種が優先する森林や異なる気候帯における GEM フラックスの比較は行われていない。また、Bash & Miller (2009) が GEM フラックスを測定した期間は 6 月から 10 月の約 5 か月間であり、GEM フラックスの

季節変動も評価されていない。本研究は日本国内の森林等の陸域において、GEM フラックスを初めて評価し、水銀の年間交換量を評価するものである。

[目的]

1. 森林等の陸域において GEM フラックスとその季節変動を評価すること。
2. 陸域における GEM 交換量を推定すること。

[方法]

1. 理論

REA 法による GEM フラックス $F_{c,REA}$ は

$$F_{GEM_REA} = b\sigma_w(C_{GEM}^+ - C_{GEM}^-) \quad (1)$$

で求める (Cobos et al., 2002)。ここで、 b は実験係数、 σ_w は風速鉛直成分の標準偏差、 C_{GEM}^+ 、 C_{GEM}^- はそれぞれ鉛直上向き、下向き風に含まれる GEM の濃度である。実験係数 b は顕熱フラックスを渦相関法、REA 法によってそれぞれ計測することによって求める。渦相関法による顕熱フラックス $F_{T,EC}$ は

$$F_{T,EC} = \overline{w'T'} \quad (2)$$

で求める (文字, 2003)。ここで、 w' は鉛直風速の偏差、 T' は超音波風速計によって求められる音仮温度の偏差である。また、REA 法による顕熱フラックス $F_{T,REA}$ は

$$F_{T,REA} = b\sigma_w(T^+ + T^-) \quad (3)$$

で求める (文字, 2003)。(2)、(3)式より

$$b = \frac{\overline{w'T'}}{\sigma_w(T^+ + T^-)} \quad (4)$$

である。さらに、鉛直上向き、下向き風に含まれる GEM の濃度差を大きくし、測定精度を向上させるため、以下の条件を満たす場合にのみ大気を捕集する、双曲線 REA 法を採用した (Bowling et al., 1999)。

$$H = \left(\frac{w'}{\sigma_w}\right)\left(\frac{T'}{\sigma_T}\right) > H_{threshold} \quad (5)$$

ここで、 σ_T は音仮温度の標準偏差、 $H_{threshold}$ は大気を捕集する閾値であり、 $H_{threshold} = 0.6$ とした。

2. 測定方法

REA 装置は観測タワー、REA 制御部、ガス分析機の 3 つからなる。このうち REA 制御部は市販されて



図 1 開発した REA 制御部

いる装置がないため、自作した (図 1)。35 m 高さの観測タワーの上端に大気吸引口を取り付けた。観測タワーに既設されている 3 軸超音波風速計によって風速、風向、音仮温度を測定した。

大気吸引口の先は FEP チューブに接続し、ポンプによって REA 制御部に大気を引き込んだ。REA 制御部では、電磁弁によって上向き風、下向き風を分別し、それぞれに含まれる GEM を金アマルガム法によって水銀捕集管に捕集した。その際、マスフローコントローラーによって流量が 0.5 L/min となるよう制御した。捕集した GEM は加熱気化法によって脱離させ、大気中水銀自動連続モニター (AM6-F、日本インスツルメンツ社) へ送り、上向き風、下向き風それぞれに含まれる GEM 濃度を測定した。さらに、(1)、(4)式に従い、GEM フラックスを算出した。

[期待される成果]

1. 日本国における GEM フラックスの季節変動を考慮した GEM 放出及び吸収量の推計値が得られる。
2. 大気-陸域間の GEM フラックス評価することで、地球規模の水銀循環メカニズムの解明に寄与することができる。
3. REA 法を用いた GEM フラックス測定装置を開発することで、日本国内の様々な土地利用区分において GEM フラックスを評価するための足掛かりが得られる。

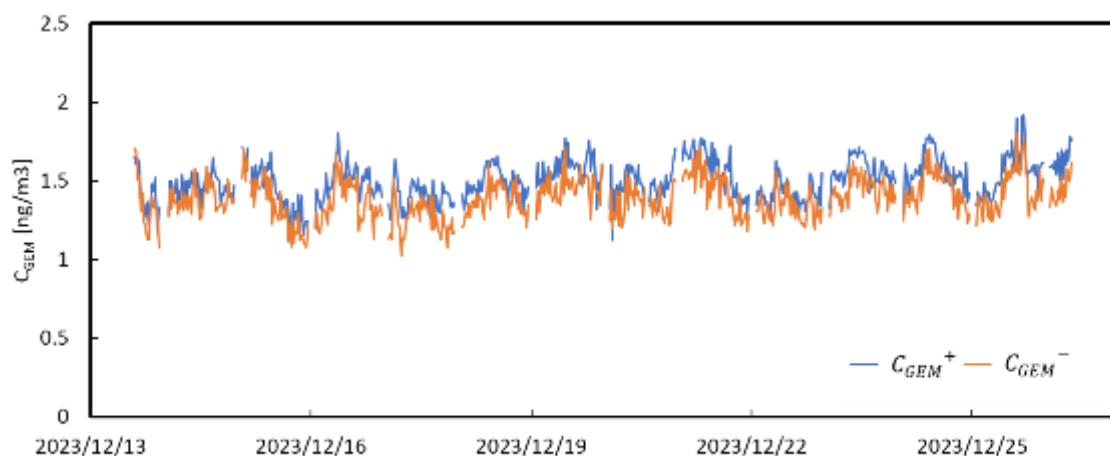


図2 GEM濃度の時系列変化

青は上向き風の GEM 濃度、オレンジは下向き風の GEM 濃度を表す。

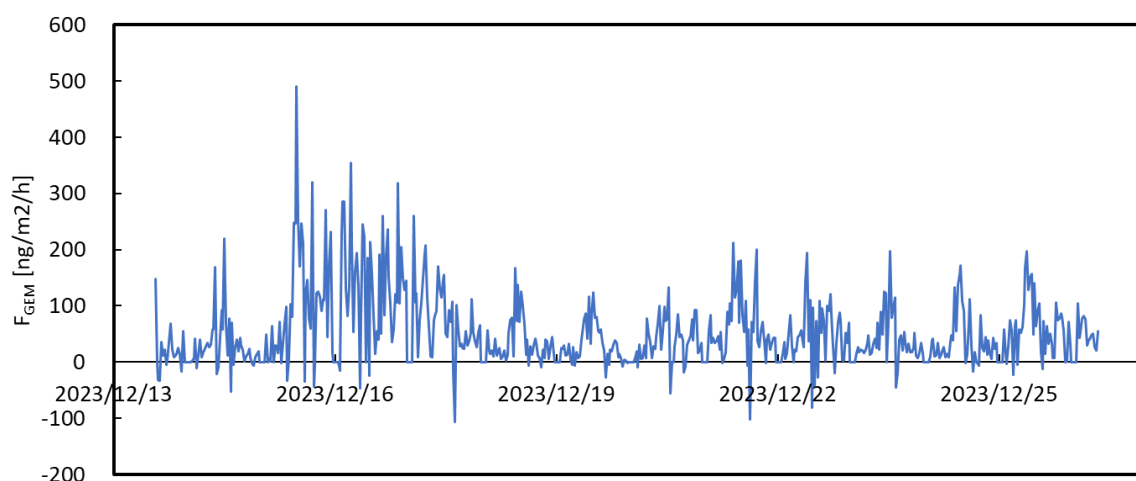


図3 GEMフラックスの時系列変化

[年次計画概要]

・2023 年度

REA 法による GEM フラックス測定装置を開発する。また、大気-カラマツ林間の GEM フラックスの観測を開始する。

・2024 年度

引き続き、大気-カラマツ林間の GEM フラックスの観測を継続することで、GEM フラックスの季節変動と年間 GEM 交換量を明らかにする。データをまとめて学会誌に論文として投稿する。

[2023 年度の研究実施成果]

REA 法による GEM フラックス測定システムを開発した(図 1)。2023 年 12 月 13 日に国立環境研究所の富士北麓フラックスサイト(山梨県富士吉田市)に測定システムを設置した。図 2 に 2023 年 12 月 13 日から 2023 年 12 月 26 日の GEM 濃度の時系列変化を示した。解析対象期間の上向き風の平均 GEM 濃度は $1.36 \pm 0.47 \text{ ng/m}^3$ 、下向き風の平均 GEM 濃度は $1.26 \pm 0.42 \text{ ng/m}^3$ であり、上向き風の GEM 濃度のほうが大きかった。平均 GEM フラックスは $58.5 \pm 66.4 \text{ ng/m}^2/\text{h}$ であり、観測サイトにおいて 12 月は GEM が放出されていることが分かった(図 3)。また、GEM フラックスは日中に大きく、夜間に小さかった。

[研究期間の論文発表]

なし

[研究期間の学会発表]

なし

[参考文献]

- 1) Bash, J. O., & Miller, D. R. (2008). A Relaxed Eddy Accumulation System for Measuring Surface Fluxes of Total Gaseous Mercury. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 25(2), 244–257. <https://doi.org/10.1175/2007JTECHA908.1>
- 2) Bash, J. O., & Miller, D. R. (2009). Growing season total gaseous mercury (TGM) flux measurements over an *Acer rubrum* L. stand. *Atmospheric Environment*, 43(37), 5953–5961. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.008>
- 3) Bowling, D. R., Delany, A. C., Turnipseed, A. A., Baldocchi, D. D., & Monson, R. K. (1999). Modification of the relaxed eddy accumulation technique to maximize measured scalar mixing ratio differences in updrafts and downdrafts. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D8), 9121–9133. <https://doi.org/10.1029/1999JD900013>
- 4) Cobos, D. R., Baker, J. M., & Nater, E. A. (2002). Conditional sampling for measuring mercury vapor fluxes. *Atmospheric Environment*, 36(27), 4309–4321. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00400-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00400-4)
- 5) Sommar, J., Osterwalder, S., & Zhu, W. (2020). Recent advances in understanding and measurement of Hg in the environment: Surface-atmosphere exchange of gaseous elemental mercury (Hg⁰). *Science of the Total Environment*, 721, 137648. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137648>
- 6) UNEP. (2018). *Global Mercury Assessment 2018*. Nairobi.
- 7) 文字信貴. (2003). 植物と微気象-群落大気の乱れとフラックス- (1st ed.). 大阪公立大学共同出版会.117

■自然環境グループ(業務)

[9]水俣湾水質モニタリング及び水俣地域における各種活動支援(CT-23-06)

Implementing of Seawater quality monitoring in Minamata Bay and supporting of various regional activities around Minamata area

[主任担当者]

松山明人(国際・総合研究部)
課題総括・推進

[共同担当者]

原口浩一(国際・総合研究部)
水銀分析、海水試料採取
熊本県立・水俣高校、水俣漁業協同組合
試料採取、計測

[区分]

業務

[重点項目]

メチル水銀の環境動態
地域・福祉向上への貢献

[グループ]

自然環境

[業務期間]

2020 年度～2024 年度(5 ヶ年)

[キーワード]

メチル水銀(Methylmercury)、総水銀(Total mercury)、水俣湾(Minamata Bay)、地域活動支援(Support for various regional activities)

[業務課題の概要]

1. 水俣湾水質モニタリング

2006 年度から継続している水俣湾の海水中水銀モニタリングを引き続き実施する。モニタリング頻度は、季節を変えながら年 3 回程度行う。同時に水俣湾埋め立て地・親水護岸においても海水中の水銀モニタリングを実施する。

2. 水俣地域における各種活動支援

水俣高校との研究・教育コラボレーション活動を基軸として活動する。実際には水俣漁協等を業務課題パートナーとして位置づけ、具体的な共同研究テーマを設定し活動を遂行する(例:水俣湾における効率的な牡蠣養殖方法の開発)。

[背景]

水俣湾水質モニタリングについては、2010 年(平成 22 年)4 月 16 日に閣議決定された「水俣病被害者の救済及び水俣病問題の解決に関する特別措置法」の救済措置の方針に則り活動を行う。本特措法の方針には以下の文章が明記されている。

4. 水質汚濁状況の監視の実施

特措法 4. 水質汚濁状況の監視の実施－原因企業が排出したメチル水銀による環境汚染を将来にわたって防止するため、水質汚濁の状況の継続的な監視やその他必要な所要の措置を講じます。

以上の内容を受けて、本業務課題は遂行される。同時にこれまで行ってきた研究成果を社会に生かす事を念頭に、水俣漁協や水俣高校等とともに活動を共有し社会での実業務に対するアドバイスや教育支援活動を通じて、地元地域に貢献する。

[目的]

1. 水俣湾の水銀モニタリングを行い、海水中に急激な水銀濃度変動等が起きていないかを監視する。
2. 水俣湾埋め立て地からの水銀溶出が起きていないかを監視する。
3. これまでの研究活動によって蓄積された多くの科学的な知見を、社会へ還元することについて試みる。

[期待される成果]

1. 本課題を遂行することによって、水俣湾の水質状

況が定期的に把握される。

- [1] 水俣湾埋め立て地内部に起きている状況が推定できる。
- [2] 水俣地域における活動を支援することにより、(国立水俣病総合研究センター(以下、国水研)の水俣における認知度を向上させることができる。また、課題活動を通じてこれまで当センターに蓄積してきた多くの知見や知識を様々な角度から地元に戻元し、地域貢献を積極的に行うことが可能となる。

[年次計画概要]

2023 年度

水俣湾及び親水護岸の水質モニタリングを継続し、水俣湾を監視する。水俣高校、水俣漁協と協力し、水俣湾における効率的な牡蠣養殖方法について研究開発を行う。牡蠣養殖に関しては、前年度実施した牡蠣養殖に関する研究開発結果を評価し、改良点を見いだす。改良点を具体的に実験に反映させ、さらにもう1年研究開発を継続する。

2024 年度

水俣高校担当者と継続するか否かを協議の上、適切な今後の活動方針について検討する。継続しない場合は、水俣漁協と協議の上、これまでえられた知見を基に具体的な牡蠣養殖方法について報告書を作成する。

[2023 年度の業務実施成果の概要]

1) 水俣湾水質モニタリング

2023 年度は昨年度と同様に年2回(2022 年6月、10月)水俣湾水質モニタリングを行った。採水場所については従来どおり、水俣湾内は St. 1~St. 3 の3ヶ所、親水護岸は A~E の5地点とした(図-1)。また、水俣湾内の採水深度は St.1 及び2については0m、-6m、-10m、海底面上1m、St.3 については0m、-6m、海底面上1mとし、海水11試料を毎回採水した。採水方法はこれまでと同様、予め深度センサーを取り付けたビニールホースを船上から海中に沈め、メーター直読で水中ポンプにより深度別に採水した。親水護岸においては、海底面より10cm上方且つ親

水護岸に用いられている鋼矢板側面のすぐ横において、ステンレス製採水器を用いて行った。水俣湾内で採水した海水試料についての水銀分析項目は海水中の溶存態メチル水銀濃度、溶存態総水銀濃度、懸濁物質(SS)重量、SS中総水銀濃度とした。海水の物理化学特性は、pH、DO、海水温度、塩分濃度、クロロフィルa、濁度とした。親水護岸で採水した海水試料については、海水中の溶存態総水銀濃度、海水試料1Lあたりに含まれるSS中の総水銀濃度とした。



図-1 水俣湾・水質モニタリング採水地点及び牡蠣養殖カゴ設置地点

本年度の水俣湾内における溶存態総水銀濃度についての結果を図-2に、溶存態メチル水銀濃度についての結果を図-3に示し、親水護岸における水質モニタリング結果を図-4に示す。

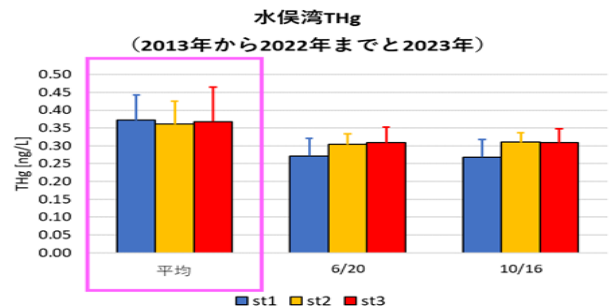


図-2 水俣湾・溶存態総水銀濃度分析結果

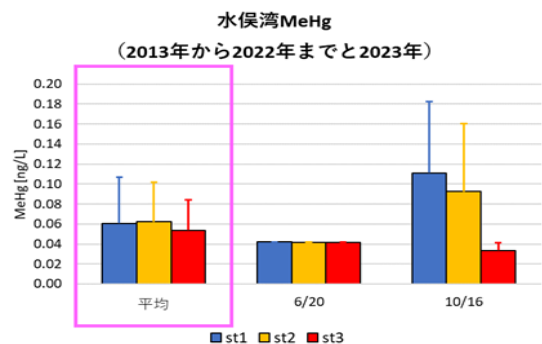


図-3 水俣湾・溶存態メチル水銀濃度分析結果

水俣湾内について 2023 年度は季節を変えて 2 回水質モニタリングを実施したが、図-2 の結果より溶存態総水銀濃度については、過去 10 年間(2013 年度～2022 年度)の平均と比べ大きな変動はなく安定していた。2023 年度の溶存態総水銀濃度の全体平均値は $0.29 \pm 0.04 \text{ ng/L}$ であった。

一方、図-3 の結果より、2023 年度は溶存態メチル水銀濃度について、昨年 2022 年度と同様に過去 10 年間の平均と比べ変化した。2017 年 11 月と同様、2022 年度 10 月後半の水俣湾における溶存態メチル水銀濃度は今年 6 月に比べ試料採取場所によって異なるが、数倍以上増加した。全体平均値は $0.06 \pm 0.05 \text{ ng/L}$ であった。

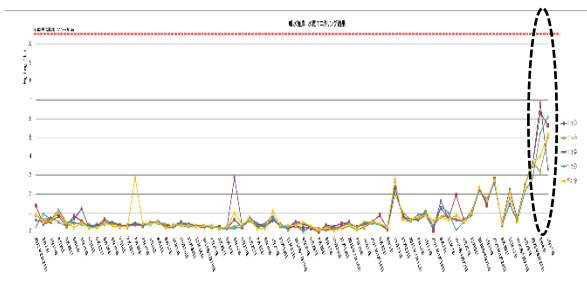


図-4 親水護岸・溶存態総水銀濃度分析結果

また、図-4 の結果より、親水護岸においては 7 年前と比べて徐々にではあるが溶存態総水銀濃度の上昇が認められる。現状として環境基準値 (500 ng/L) に比べ濃度は低く大きな問題はないと考えられるが、水質モニタリングを継続する必要がある。今年の溶存態総水銀濃度平均値は $4.55 \pm 0.63 \text{ ng/L}$ であり、2022 年よりも高くなった。

2) 水俣地域における各種活動支援(副題 水俣湾における効率的な牡蠣養殖技術の開発)

本課題は 2016 年度に開始された水俣高校の SGH (スーパーグローバルハイスクール) 事業を国水研が支援してきたことに端を発する。現在は同校の探究活動(現 oyster project)の一環として継続され、国水研が支援している。具体的には国水研が水俣漁協に協力を依頼し、水俣高校を加えた三者で取り組みが実施されている。これまでの長期に亘る活動によって得られた基礎データを元に、水俣湾での牡蠣養殖に関する検討を継続実施している。

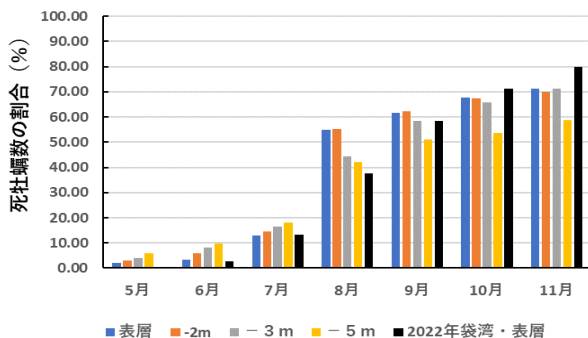
今年度は昨年度の結果を受けて、牡蠣の養殖場所として袋湾の水深別による牡蠣の生育の違いを把握し牡蠣養殖に適した水深を探る事を目的に実験を行った。牡蠣養殖カゴは、図-1 に示す袋湾の位置に設置した。牡蠣養殖カゴの設置水深は、今年度は -2m を新たに増やし表層(-0.5m～-1m)、-2m、-3m、-5m の 4 水深とした。図-1 に牡蠣養殖筏の設置位置を示す。

牡蠣養殖実験は 2023 年 5 月に着手し 2024 年 2 月まで実施する。岩手・三陸より購入した真牡蠣・稚貝 800 個体を養殖筏に吊り下げられた養殖カゴ 4 水深に投入した。その後毎月 1 回、養殖牡蠣 65 個体を無作為に採取し、各個体の殻・縦長さ、殻・横長さ、殻厚み、殻重量を測定した。最終調査の 2 月には、無作為に選んだ養殖牡蠣 65 個体の殻を割って、むき身重量を測定すると共に、別途養殖カゴを 4 個準備し、その中に牡蠣個体数別(200, 100, 50, 25 個)4 段階に振り分けた場合の牡蠣生育状況を把握している。また牡蠣観測と同時に各海域の水温、塩分濃度、各種栄養塩濃度 (NO_3 , NO_2 , NH_4 , PO_4 , T-N, T-P) 及びクロロフィル a 濃度を水深別に測定した。昨年 2022 年度は 7 月後半から 8 月後半にかけて、有明海・八代海にカレニアミキモトイによる赤潮が発生したが、2023 年度夏季は水俣湾全体への赤潮の影響はほぼ皆無であった。

<海水中の栄養塩濃度>

これまでの過去の観測結果より、水俣湾海域の海水中栄養塩濃度(DIN=硝酸態窒素+亜硝酸態窒素+アンモニア態窒素)は、海苔等の養殖基準となる $7 \mu\text{mol/L}$ ¹⁾の半分以下と極めて低い状態で推移していることがわかっている(年間を通じて $1 \sim 3 \mu\text{mol/L}$ 程度)。2023 年度、袋湾海水中の DIN 濃度の平均は表層が $(4.68 \pm 3.11 \mu\text{mol/L})$ 、-2m ($2.63 \pm 1.36 \mu\text{mol/L}$)、-3m ($2.17 \pm 1.23 \mu\text{mol/L}$)、-5m ($2.61 \pm 1.30 \mu\text{mol/L}$) 全体平均では $3.02 \pm 1.04 \mu\text{mol/L}$ となった。昨年の濃度傾向とは異なり、表層が最も高く中層にから -5m にかけて比べ栄養塩濃度としてはほぼ同様の傾向にある。一般海水中の栄養塩レベルとしては依然として低く、過去の観測データと比較しても大差はない。

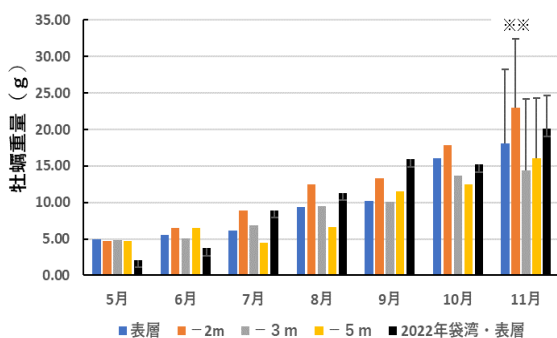
＜牡蠣死個体数に関する経時変化＞



図－5 牡蠣死個体数・累積経時変化

図－5 の結果から昨年度(2022 年)実施した表層・牡蠣養殖実験結果に比べ、同じ表層で 2023 年は、牡蠣の死個体数が 7 月から 8 月にかけて明確に多くなり、赤潮の被害が顕著であった昨年よりも死個体数の割合は高くなった。2022 年は 8 月から 9 月にかけて赤潮が発生し、牡蠣死個体数が急激に上昇、最終的には 2023 年を上回る牡蠣死個体数割合となったが、その差は 10%程度であった。この 2023 年 8 月に急激に牡蠣死個体割合が変動した原因の一つは海水温の上昇にあると思われる。一般に牡蠣の生育範囲は 0℃から 30℃とされ、牡蠣生育の最適海水温は 15℃から 25℃とされる¹⁾。2022 年は海水温が最大でも 29℃であったのに対し、2023 年は夏季表層で 30℃以上の海水温に達した。1℃程度の差ではあるが、牡蠣に与えた影響は大きかったものと予想される。また別途、葦北地域の牡蠣養殖業者に確認したところ、通常であれば牡蠣養殖最終の牡蠣死個体割合は 70%程度で推移するとの事であった。結果 2023 年の袋湾は赤潮の影響はなく、ほぼ通常の海洋環境であったことが窺える。

＜水深別・牡蠣重量変動・経時変化＞

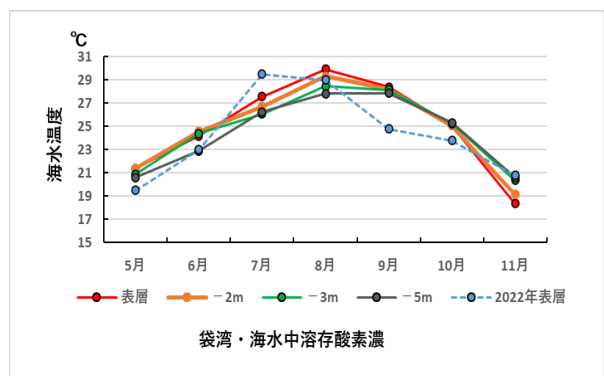


図－6 水深別・牡蠣重量変動・経時変化

図－6 の結果より、今年度に新たに設置した－2m の牡蠣養殖カゴの牡蠣生育が他水深に比べ明らかに良いことが分かった。この理由としては、上述したように表層から－2m にかけて海水中の栄養塩濃度が他水深に比べ高く、クロロフィル濃度も 2022 年に比べ 2023 年は平均的に高く維持されていたことから、牡蠣の生育に適していた事があげられる(クロロフィル a 平均濃度 2022 年 3.1⇒2023 年 4.3μg/L)。一方 2023 年の表層夏季海水温は 30℃以上に達し、牡蠣死個体割合も同月では 2022 年よりも増加した。しかし、8 月以降の死個体割合の変動は鈍化しており、夏季生き残った牡蠣は、その後、各水深の海水特性に合わせて生育を続けていたと考えられる。

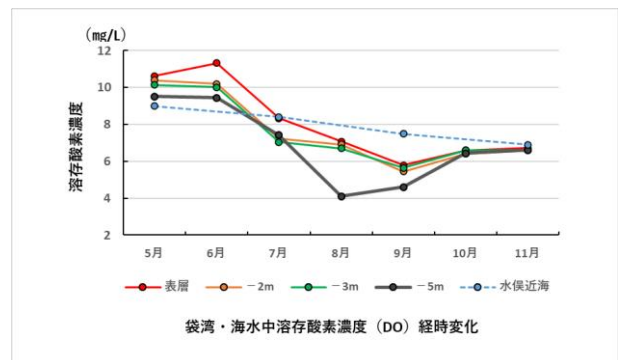
＜海水温及び溶存酸素濃度(DO)経時変化＞

図－7 に海水温の水深別経時変化を示し、図－8 に DO の水深別経時変化を示す。



図－7 水深別、海水温の月別経時変化

今年度、昨年度ともに最も海水温が高くなったのは表層であるが、生育限界とされる海水温 30℃は超過していなかった。



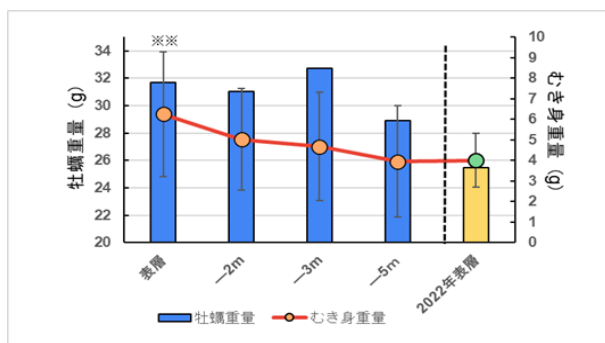
図－8 水深別・溶存酸素濃度(DO)・経時変化

図－8の結果より、水俣近海の表層におけるDO濃度は年間を通じて 8mg/L 程度に維持されているが、袋湾においては年間を通じて DO 濃度が低いことが明らかとなった。この理由としては袋湾が極めて強い閉鎖系水域であること及び、過去に底質が浚渫されておらず、現在も貯木場として活用されているため有機物が豊富で海水中での微生物活性が高いことが予想される。2022 年は表層を除く他 2 水深(－3m、－5m)で、年間平均 3mg/L 程度の貧酸素状態となっていることが分かった。牡蠣は貧酸素状態に強い耐性をもつことで知られているが、溶存酸素濃度が 3mg/L 以下となった場合、牡蠣の大量斃死が起きたことが報告されている²⁾。

城水産研報,第 19 号,2019.

- 2) 二枚貝漁場における問題点と環境改善技術、水産 :<https://www.jfa.maff.go.jp/j/kenkyu/pdf/pdf/3-1.pdf>

<牡蠣むき身重量及び牡蠣重量の関係>



図－9 2024 年 2 月時点における牡蠣重量及びむき身重量の関係

本結果より 2023 年度は表層の牡蠣生育が最もよい結果となった。その原因の一つに海水温があげられる。2023 年 2 月に比べ、2024 年 2 月における表層海水温は凡そ 2.5℃高かった。この事が牡蠣生育に良い影響を及ぼしたと考えられる。

<次年度計画>

次年度 2024 年を本課題の最終年度として位置付けて、これまでのデータをまとめ報告書を作成する。同時に夏場の海水高温化による牡蠣の斃死を減らすために、養殖筏に寒冷紗を設置し、海水高温化を抑制可能かどうかについて検証する。

[文献]

- 1) マガキの身入り向上試験について,富川なす美 宮

■自然環境グループ(業務)

[10]小・中学生を対象とした科学技術研究に関するアウトリーチ活動(CT-23-07)

Outreach activities related to science and technology research for elementary and junior high school students

[主任担当者]

丸本倍美(基礎研究部)

業務全般の実施

出前授業・質問に対する回答作成

[共同担当者]

丸本幸治(環境・保健研究部)

出前授業・質問に対する回答作成

吉野健児(環境・保健研究部)

多田雄哉(環境・保健研究部)

質問に対する回答作成

本多俊一(UNEP)

出前授業・質問に対する回答作成

[区分]

業務

[重点項目]

地域・福祉向上への貢献

[グループ]

自然環境

[業務期間]

2020 年度－2024 年度(5 ヶ年)

[キーワード]

アウトリーチ(Outreach)、水俣病(Minamata disease)、水銀(Mercury)、小中学生(Elementary and junior high school students)、科学(Science)

[業務課題の概要]

研究者や研究機関は、科学的知識や研究成果等を国民に周知することが求められている。国水研が位置する水俣市は水俣病が発生した町として国内外に

知られているが、小中学生の水銀そのものに対する知識は乏しい。そこで、水俣市内外の小中学校において水銀に関する出前授業を実施し、水銀に関する正しい知識を提供する。また、双方向性を重視するために、研究者からの一方的発信ではなく、出前授業後前に子供たちからの質問を把握し、授業内容に反映させる。併せて、水銀に関する出前授業以外に依頼された事案についても積極的に対応することで地域に貢献する。

[背景]

研究者や研究機関は、科学的知識や研究成果等を国民に周知することが求められている。国水研が位置する水俣市は水俣病が発生した町として国内外に知られているが、小中学生の水銀そのものに対する知識は乏しい。

[目的]

水俣市内外の小中学校において水銀に関する出前授業を実施し、水銀に関する正しい知識を提供する。水銀に関する出前授業以外に依頼された事案についても積極的に対応することで地域に貢献する。

[期待される成果]

小中学生に対して、水銀に関する正しい知識や水銀以外の科学的知識を提供することができる。アウトリーチ活動を通じて地域に貢献することができる。

[年次計画概要]

1. 2020 年度

水俣第二小学校における出前授業及び質問箱の設置。

2. 2021 年度

水俣第二小学校及びそれ以外の水俣市内の小学

校における出前授業及び質問箱の設置

ていただいた。

3. 2022 年度

水俣市内外の小中高への出前授業

4. 2023 年度

水俣市内外の小中高への出前授業

夏休みの作品募集の実施

職場体験事業の開始

5. 2024 年度

水俣市内外の小中高への出前授業

各種団体への支援

夏休みの作品募集

職場体験事業

[2023 年度の業務実施成果]

今年度は小中高等合わせて、延べ 51 件のアウトリーチ活動を実施したので概要を報告する。以下は訪問先、延べ回数及び延べ人数の表である。

訪問先	延べ回数	延べ人数
小学校	2 回	124 名
中学校	2 回	12 名
高校・高専	40 回	277 名
水俣環境アカデミア	3 回	72 名
小児慢性特定疾患児 支援団体	5 回	8 名

1. 小中学校へのアウトリーチ活動

訪問先は、水俣第一・佐敷小学校であった。水俣第一小学校では、職業体験イベント「一小まつり」において研究者のお仕事体験という授業を計 4 コマ実施した。授業内容は、獣医師の仕事の紹介及び吹き矢体験(担当:丸本倍美)・研究者の仕事紹介及び化学実験(担当:丸本幸治)であった。佐敷小学校では水銀に関する出前授業を実施した。また、今年度より小中高生を対象とした夏休みの作品募集及び表彰式を実施した(応募数 習字:325 名 絵画:86 名)。水俣市内中学 2 年生の職場体験事業にも参加し、6 名の参加者に 2 日間、国水研の様々な職種を経験し



図 1 授業風景



図 2 水銀に関する出前授業風景



図 3 職場見学風景

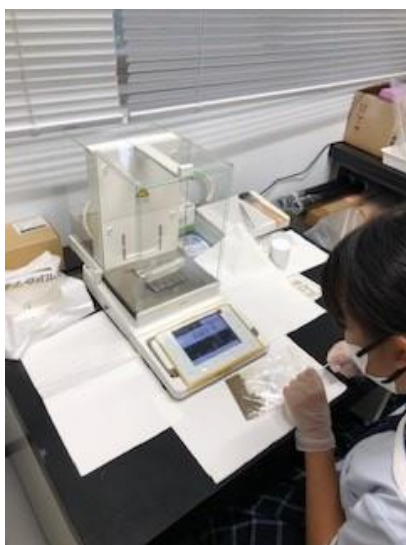


図4 毛髪の重量を測定中の中学生

2. 高校・高専へのアウトリーチ活動(担当:丸本倍美・丸本幸治)

渋谷教育学園幕張高等学校及び神奈川学園高校の生徒さんに水銀に関する授業及び施設見学を実施した。



図5 授業風景

また、水俣高校普通科及び商業科2年生の授業科目「総合的な探究の時間」への通年指導を実施した。内容は、総合的な探究の時間を進めるためのテキストブック作成・探究活動全般に関する指導・ポスターの作り方の授業・ポスター及び発表原稿添削等である。指導回数及び人数は丸本倍美が27回・延べ207名、丸本幸治が11回・延べ12名であった。指導した生徒さんの中で4グループ10名が熊本スーパーハイスクールで発表した。また、1名がNIMDフォーラムにて英語で口頭発表を実施した。松江高専の

生徒さんのNIMDフォーラム発表の支援も行った。



図6 NIMDフォーラムでの発表風景

また、昨年度の総合的な探究の時間で指導した3年生の生徒さんの環境科学会2023年会での発表を支援し、その結果、生徒さんの最優秀発表賞の受賞に繋がった。



図7 環境科学会2023年会での発表



図8 環境科学会2023年会で最優秀発表賞を受賞

3. 水俣環境アカデミア・小児慢性特定疾患児支援団体との連携事業(担当:丸本倍美・丸本幸治)

水俣環境アカデミア主催の SDGs未来都市フェスタにおいて講師を務め、「プラスチックの種類を当ててみよう!」「調理で残った生ごみで生命の不思議を体験しよう!」という実習を市内小中学生に実施した。



図 9 SDGs未来都市フェスタ

また、国水研と水俣環境アカデミアの共催で東京都医学総合研究所・新井信隆博士による「脳のかたちと働きー認知症のメカニズムと治療法ー」というタイトルの市民講座を開催した。



図 10 水俣環境アカデミアとの共催企画

小児慢性特定疾患児支援団体(一般社団法人 mirai)との連携で、児童に対しての理科実験指導及び職業体験を実施した。

4. 水銀をより身近に感じてもらうための取り組み

水銀に関する出前授業を継続的に実施しているが、生徒児童の水銀に関する知識が乏しく、自分自身の体にも水銀が含まれていることに関する認識が低い。水銀をより身近に感じてもらうための取り組みとして、水銀に関する出前授業の前に、生徒自身の毛髪中

水銀濃度を測定し、その結果を授業前に知らせることとした。結果を知った後で水銀の話を聞くことで、水銀を身近な物質として感じる事ができたか、また、測定結果を見てどう感じたかについてアンケート調査を実施した。以下はそのアンケート結果をまとめたものである。

水銀を身近な物質と感じる事ができたか？

できた	89%
できない	0%
どちらでもない	11%

毛髪水銀濃度は予想通りか？

高かった	36%
予想通り	25%
低かった	39%

アンケートの結果、授業の前に自身の毛髪水銀濃度を知ることで、水銀をより身近な存在であると捉えることが出来ると考えられた。自身で判断できる高校生以上に対する出前授業では、事前の毛髪水銀濃度測定は効果的であるが、小中学生に対してはどのような取り組みをするべきか今後検討していきたい。

[備考]

なし

[業務期間の論文発表]

なし

[業務期間の学会発表]

- 1) 丸本倍美, 丸本幸治: 水俣病の病理標本を利用した活動・国立水俣病総合研究センターらしい教育活動, 「公害教育」研究会, 鳥取市, 2023.8.
- 2) 丸本倍美, 丸本幸治: 公害発生地域の小学生に対する水銀に関するアウトリーチ活動, 日本環境教育学会 第34回年次大会, 鳥取市, 2023.8.
- 3) 浮池広基, 錦井良子, 丸本倍美, 丸本幸治: 2050年までにカーボンニュートラルは可能か, 環境科学会 2023 年会, 神戸市, 2023. 9.