

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境学研究系自然環境学専攻

海洋物質循環学分野

平成 28 年度 修士論文

大槌湾および東北沿岸域における堆積物中の水銀の分布と挙動に関する研究  
Distributions and behaviors of mercury in sediments of Tohoku coastal area and Otsuchi Bay,  
Japan

2016 年 08 月 29 日提出

2016 年度 9 月修了

指導教員 小畑 元 准教授

47-136799 陳 聡

# 目次

1. 序論.....	2
1.1. 自然環境における水銀.....	2
1.2. 水銀の存在状態とその循環.....	3
1.3. 水銀と公害.....	5
1.4. 日本の沿岸域における水銀の分布.....	6
1.5. 本研究の目的.....	7
2. 方法.....	8
2.1. 堆積物中の水銀の分析法（加熱気化－金アマルガム捕集－冷原子吸光法） ...	8
2.1.1. 装置.....	8
2.1.2. 試薬.....	11
2.1.3. 試料ボートの洗浄.....	11
2.1.4. 水銀分析手順.....	11
2.2. 含水率の測定.....	12
2.2.1. 装置.....	12
2.2.2. 含水率測定の手順.....	12
2.3. サンプリング.....	13
3. 結果と考察.....	15
3.1. 水銀の分析条件.....	15
3.1.1. 検量線.....	15
3.1.2. 標準土壌試料の分析.....	17
3.2. 海底堆積物柱状試料中の総水銀濃度の鉛直分布.....	18
3.3. 海底堆積物柱状試料中の水銀と他の微量金属、TOC の比較.....	21
3.4. 三陸沿岸域の表面堆積物中の水銀濃度.....	24
3.5. 大槌湾内における表層堆積物中の水銀濃度.....	25
4. 結論.....	30
5. 謝辞.....	31

## 1. 序論

### 1.1. 自然環境における水銀

水銀は周期表の第 12 属 6 周期に位置し、原子番号は 80、原子量は 200.59 である。融点は $-38.9$  °Cであり、常温、常圧状態下では唯一の液体金属元素であり、単体としては Hg(0)として存在している。環境中における水銀の多くは無機態の水銀として存在し、形態を変えながら循環している。環境中に放出された水銀は生物に取りこまれた後、主にメチル水銀として生体組織内に保持される (Sakata and Marumoto, 2002)。メチル水銀は食物連鎖によって連鎖の上位に位置する生物に次第に濃縮されていき、その濃縮倍率は数千~数百万倍と言われている (Mason and Reinfelder, 1996)。

一方で、水銀は古くから人類が利用してきた元素であり、3500 年前のエジプトや、古代中国でも使用されてきた。水銀の原石である辰砂 (HgS) は古くから顔料や漢方薬としても用いられており、水銀と他の金属の合金であるアマルガムの作製法や、めっき法も当時すでに修得されていた (Caley, 1928)。

現在でも、水銀は人間生活に有用な金属として温度計、気圧計などの計測機器、蛍光灯や電池などの工業製品、医薬品、金採掘などの広い分野で利用されている (Blum, 2013)。

先行研究より、海水中の総水銀濃度は 0.016~0.0364 ppb であり、陸に近づくとも高くなると報告されている (Fitzgerald et al., 2007)。堆積物中では主に無機水銀として存在し、有機水銀は総水銀の約 1 %と報告されている (Tomiyasu et al., 2000)。なお、人為汚染のない母岩由来の水銀のバックグラウンド値は 30 ng/g 以下である (中川, 2008)。

海洋における水銀の循環において、海底堆積物は安定なリザーバーの一つとして考えられている。しかし、環境中に放出された水銀が海底に至るまでの挙動、例えば無機水銀の有機化、生物への取り込み経路など、いまだにわかっていないことも多い。

## 1.2. 水銀の存在状態とその循環

地球上における水銀循環を図-1に示す。環境中の水銀は、単体（0価）および無機態や有機態（1価、2価）で存在している。また、大気中の水銀は主にガス状金属水銀（0価）として存在し、微量のガス状水銀（2価）および粒子状水銀も存在する。

天然の水銀の供給源としては、火山活動、地熱地帯の噴気、水銀鉱床からの揮発、土壌・植物・水圏からの揮発と推定されている（河野ら、2014）。火山活動と地熱地帯の噴気などの供給源から年間80~600tが放出される。揮発量については、海洋から年間2000~2950t、陸上と植物などの陸上生態系から年間2000~3400t、合計で4000~6350tであると報告されている(Mason et al., 2012)。

水銀の人為発生源には、電力施設、工業、化石燃料の燃焼、銅・亜鉛などの生産精錬、一般ごみや医療関連ごみ、汚泥の燃焼、金採掘などが挙げられる。人間活動による水銀の年間放出量は、産業革命以後の約200年でほぼ3倍に増加したと推定されている(Sunderland et al., 2007)。図-2に示すように、1964年日本の年間水銀需要は約2,500tであった。しかし近年、他の安全な物質への代替や水銀使用量の削減などにより、年間水銀需要は約10t程度に急速に減少している（環境省、2013）。現在、年間の全人為発生源からの発生量は約2000tであると報告されている(Sunderland et al., 2007)。

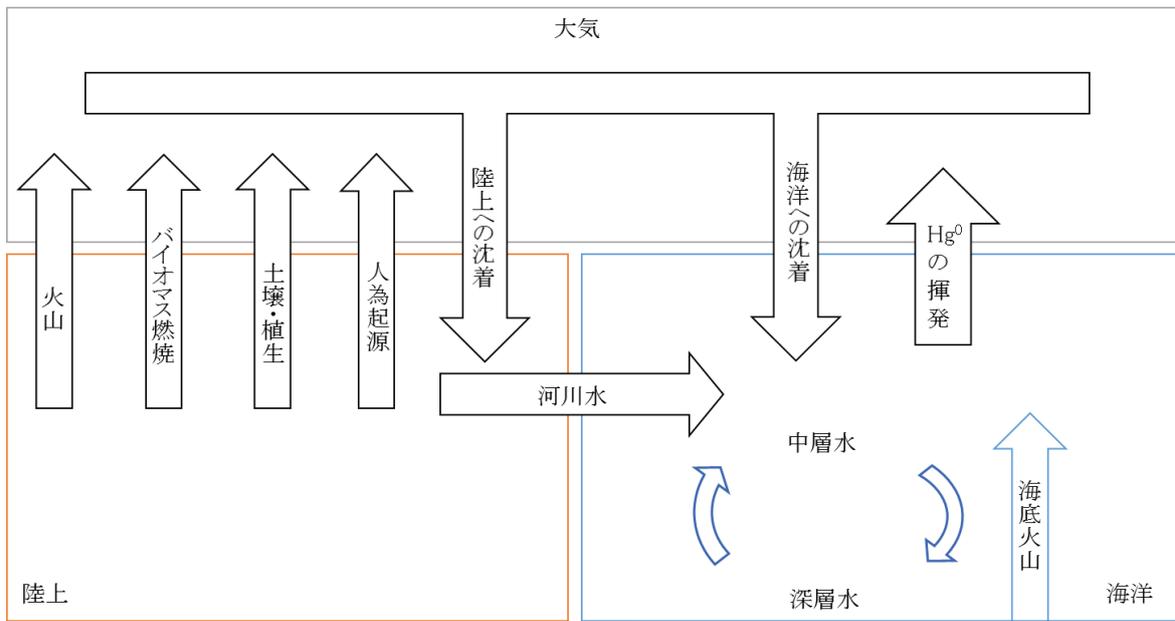


図-1 地球上の水銀循環

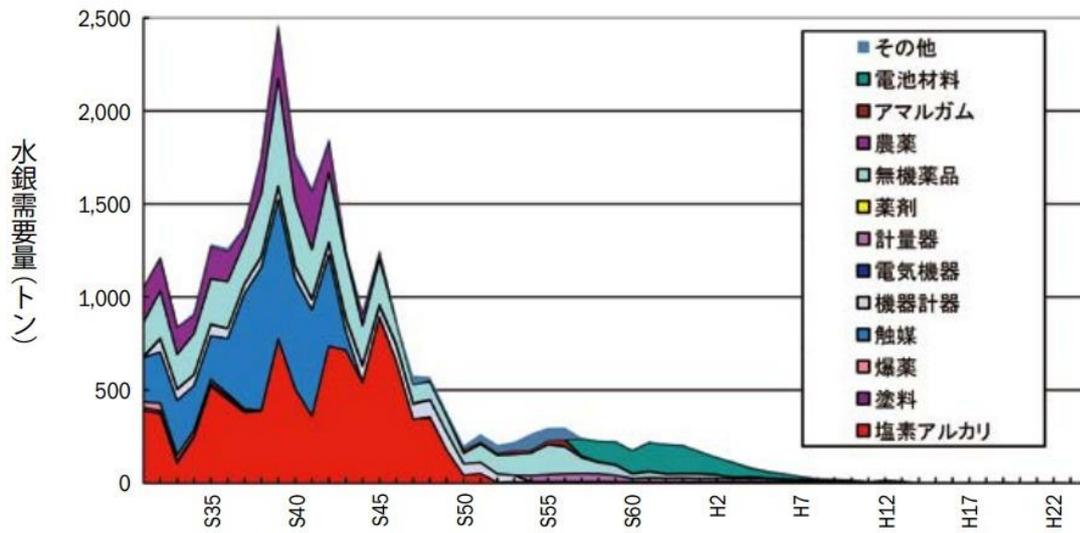


図-2 日本における水銀需要の推移 (環境省, 2013)

### 1.3. 水銀と公害

人間が放出した有害物質によって引き起こされた疾病は過去に報告されている。例えば、四大公害病といわれる、カドミウムによるイタイイタイ病・メチル水銀による熊本水俣病・新潟水俣病・大気汚染による四日市喘息などが挙げられる。

その中で水銀は水俣病を引き起こした主因として知られている。1965 年ごろ熊本県水俣市の新日本窒素肥料（株）の工場において製品の製造工程で副生したメチル水銀化合物が工場排水とともに排出され、これが水俣湾を汚染した。この水俣湾に生息する魚介類の体内にメチル水銀化合物が蓄積され、この魚介類を継続して多量に摂取した地域住民に中毒性の神経系疾患が発生した。これが水俣病である。その主な症候としては、感覚障害、運動失調、求心性視野狭窄、聴力障害等が認められる。また、母親が妊娠中にメチル水銀のばく露を受けたことにより起こった胎児性水俣病等では、成人とは異なった病像を示す場合もあった。水俣病は、環境汚染により引き起こされた健康被害であることはもとより、汚染された地域の自然や地域社会全体にも、大きな問題をもたらすことになった。

国際的な視点で見ると、水銀は様々な排出源から環境に排出され、地球規模での環境汚染や健康被害が懸念されている。世界規模での健康危害や環境汚染の広がりが明らかになってきたため、国連環境計画（ONEP）の政府間交渉委員会において「水銀に関する水俣条約」が 2013 年 10 月に採択された。

現在、乾電池や体温計、蛍光灯など、焼却による水銀の排出量が高い製品については、代替技術が開発されている。蛍光灯についても一本当たりの使用量が 1970 年代に比べると、四分の一に当たる 5~10 mg 程度と、かなり少なくなっている（環境省, 2013）。

#### 1.4. 日本の沿岸域における水銀の分布

海上保安庁海洋情報部の海洋汚染調査報告第 42 号平成 26 年調査結果から、海水と海底堆積物中の水銀の濃度を表-1 に示す。

表-1 海水及び海底堆積物の水銀濃度（海上保安庁海洋情報部，2014）

湾域	海水			堆積物	
	平均値 (ppb)	最小値(ppb)	最大値(ppb)	最小値(ppb)	最大値(ppb)
内浦湾	0.00033	0.00029	0.00035	160	170
仙台湾	0.00043	0.00029	0.00059	13	190
東京湾	0.00037	0.00019	0.00056	28	590
駿河湾	0.00040	0.00027	0.00086	34	120
伊勢湾	0.00033	0.00027	0.00044	3.4	220
大阪湾	0.00046	0.00034	0.00054	130	350
紀伊水道	0.00035	0.00026	0.00045	140	160
瀬戸内海	0.00054	0.00033	0.00079	—	—
響灘	0.0016	0.0013	0.0019	28	130
豊後水道	0.00041	0.00031	0.00048	2.3	13
鹿児島湾	0.00031	0.00025	0.00040	53	89
若狭湾	0.0010	0.0010	0.0010	—	—
富山湾	0.0026	0.0023	0.0032	41	180
外洋域	0.00031	0.00015	0.0012	—	—

東京湾における表層堆積物の水銀濃度は 260～500 ppb（Sakata et al., 2008）であり、水俣病が発生した八代海における堆積物中の水銀濃度は 86-3460 ppb（平均 570 ppb）と報告されている（Tomiyasu et al., 2000）。さらに中国の全海域における総水銀濃度は 10-500 ppb（Pan and Wang, 2012）、アメリカのサンフランシスコ湾の総水銀濃度は 220~350 ppb となっている(Sarkar et al., 2004)。

## 1.5. 本研究の目的

海底堆積物は、河川や氷河によって運ばれた粒子状物質、大気を経由して運ばれる土壌粒子や火山灰、沿岸の侵食によりもたらされる砕屑物、海底熱水活動からもたらされる物質、プランクトンなどの生物遺骸、化学沈殿物など、様々な物質から構成される。また、海底堆積物は連続的に堆積しており、海洋で進行している沈降過程の時間的経過を記録している (Håkanson, 1992)。この特性を利用して海洋環境における化学物質の輸送過程や循環についての手がかりを得ることが可能になる。堆積の歴史を記録している、柱状試料を採取し、水銀の鉛直分布を明らかにしていくことで、水銀の堆積状況やその水銀の起源、拡散に関する重要な知見も得ることができる。

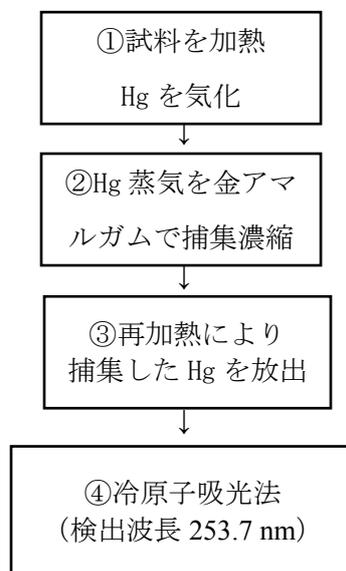
一方、2011年3月、東北地方太平洋沖地震によって大規模な津波が引き起こされた。最大で海岸から6 km内陸まで浸水し、最大の遡上高は岩手県大船渡市の綾里湾において40.1 mであった。津波により、陸上の人工物が沿岸域に運ばれるとともに、過去に海底堆積物に蓄積された重金属元素も攪拌され、広域に拡散している可能性がある。また、地球化学図(2007)の調査により三陸沖の水銀の分布が調べられているが、震災前の調査であり、全国規模の調査であるため各地方における調査地点の密度は低くなっている。

水銀は大気からの降下、岩石の風化、人為的発生源などにより水圏環境中に供給される。水銀の蓄積および毒性は生態学にとって非常に重要である (Nurberg, 1984)。そこで本研究では、2011年の震災後の岩手県大槌湾および三陸沿岸海域の海底堆積物の総水銀量を測定してその分布を解明し、水銀循環過程を検討することを目的とした。

## 2. 方法

### 2.1. 堆積物中の水銀の分析法（加熱気化－金アマルガム捕集－冷原子吸光法）

堆積物中の水銀の分析には加熱気化－金アマルガム捕集－冷原子吸光光度法を用いた（図－3）。本分析法では、堆積物中の水銀化合物を試料加熱炉で気化させ、酸化促進炉を通して発生したガス状の水銀化合物を分解させるとともに妨害成分を除去し、水銀を原子化する。原子化された水銀ガスは水銀捕集管で金アマルガムとして捕集し、この際妨害成分を除去し、ガス状の水銀を濃縮・精製する。加熱分解終了後に捕集管内の金アマルガムを再加熱し、水銀を再度気化させ、石英吸光セルで波長 253.7 nm の吸光度を測定する。



図－3 加熱気化-金アマルガム捕集冷原子吸光法原理

#### 2.1.1. 装置

本研究の加熱気化法による水銀分析には水銀分析装置マーキュリー/MA-3000（日本インスツルメンツ社）を使用した（感度：0.01 ppb～120 ppm）（図-4）。制御用ソフトは MA3Win（日本インスツルメンツ社）を利用した。試料を測る電子天秤は METTLER TOLEDO 社製の NewClassic Balances ML Models を用いた。水銀測定装置の内部構成を図-5に示す。

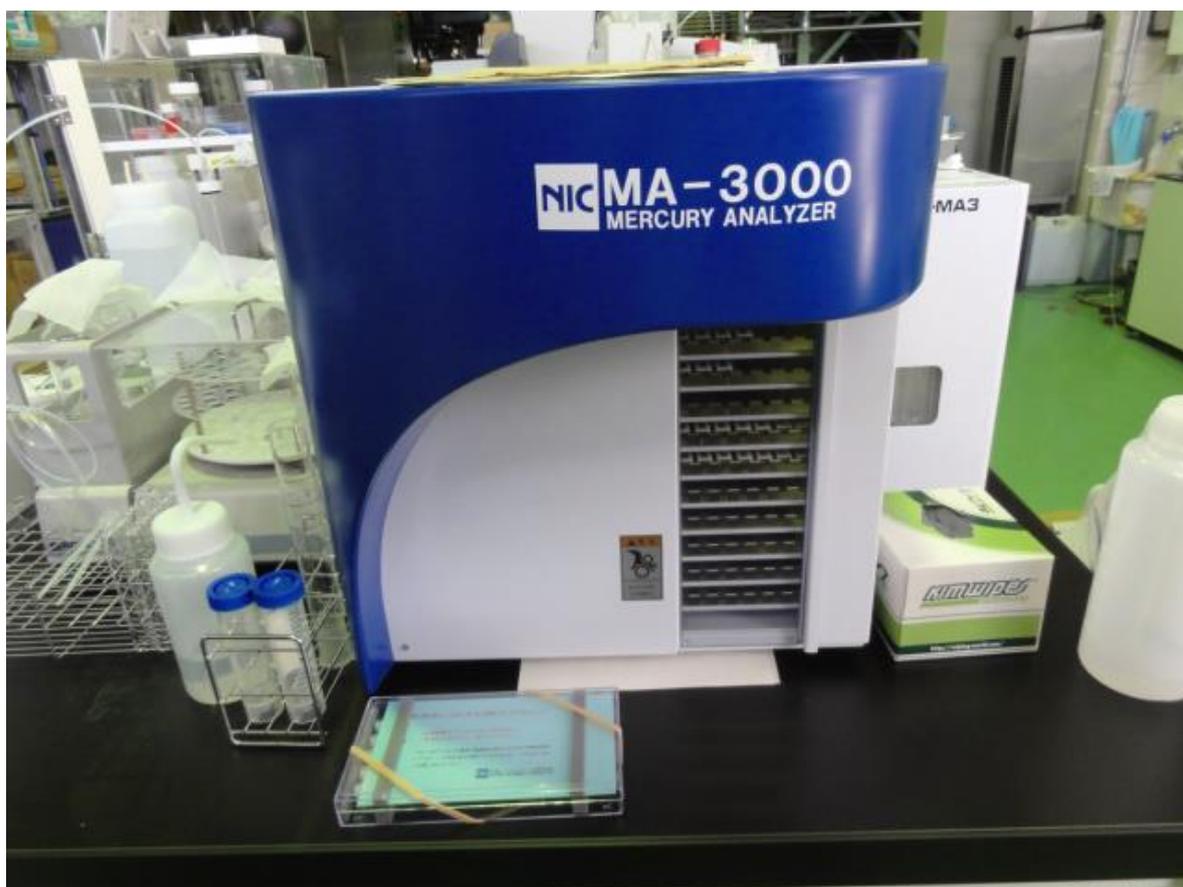


図-4 分析に使用した水銀分析装置マーキュリー/MA-3000（日本インスツルメンツ社）

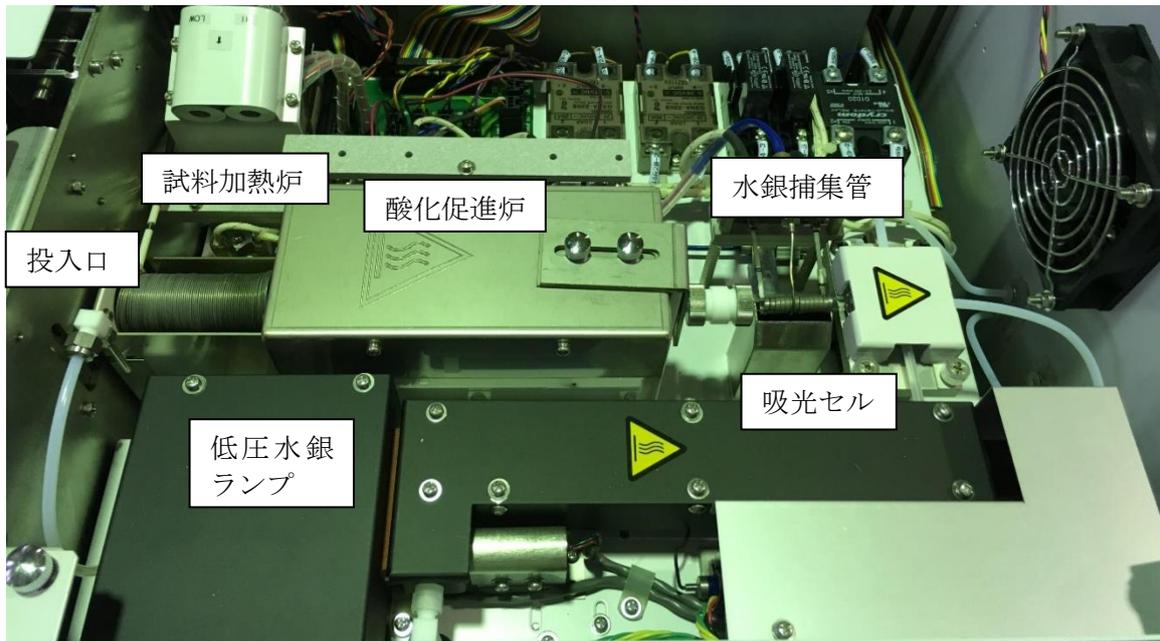


図-5 水銀測定装置の内部構成

### 2.1.2. 試薬

試薬の調整および、試料の希釈には、Merck-Millipore 社製の Direct-Q UV によって精製された超純水 (MQW) を使用した。水銀標準液は、和光純薬工業株式会社の水銀標準液 (1000 ppm) を MQW で希釈し、0.1 ppm と 1 ppm の標準溶液として使用した。標準溶液を長期保存するため、システインを少量添加し、PE (ポリエチレン) 製ボトルで冷蔵庫に保存した。土壌標準物質には JSAC0402、JSAC0403 (社団法人 日本分析化学会) と Jlk-1 (産業総合研究所) を用いた。

### 2.1.3. 試料ボートの洗浄

全ての試料は試料ボートに添加して水銀測定装置で測定した。試料ボートは、測定前に繰り返し MQW を添加し、MA3000 本体で加熱処理を行うことによって微量の水銀を取り除くことが可能である。また、試料ボートのブランク値が高い場合、浸漬洗浄用の中性洗剤に浸し、30 分以上超音波洗浄した。その後、1%硝酸溶液に浸し、MQW ですすいだ後、100 °C で 2 時間乾燥させた。

### 2.1.4. 水銀分析手順

毎回試料の測定前には、デジタルピペットを用いて、標準溶液を試料ボートに注ぎ、検量線を作成した。水銀を蒸発させないように、サンプル袋から直接 100 mg-200 mg 程度の試料を葉さじで水銀測定装置の試料ボートに載せ、測定した。実験操作中の汚染を防ぐため、ポリエチレン製の手袋を付けた状態で作業を行った。

## 2.2. 含水率の測定

### 2.2.1. 装置

堆積物の含水率の測定においては、送風定温乾燥器 DRX620DA(アドバンテック東洋株式会社製)を用いて試料を乾燥した。サンプルの含水率を測る電子天秤は METTLER TOLEDO 社製の PB153-S を用いた。

### 2.2.2. 含水率測定の手順

Agilent Technologies 社製 2 ml ポリエチレン製バイアルに試料を充填し、重量を測定した後、80 °Cで約 3 日間加熱した。重量が一定となるまで加熱を続け、その後乾燥試料の重量を測定して堆積物試料の含水率を計算し、乾燥重量ベースの水銀含有量を計算した。

次の式 (1) によって分析試料の含水率を計算し、含水率補正の計算は式 (2) によって計算した (越野, 1988)。

$$\text{含水率 (\% (質量分率))} = ((A-B) / A) \times 100 \dots \dots (1)$$

A : 採取した分析試料の質量 (g)

B : 乾燥後の分析試料の質量 (g)

$$[\text{補正濃度}] = [\text{測定濃度}] \times (100 / (100 - \text{含水率})) \dots \dots (2)$$

### 2.3. サンプルング

本研究で用いたコア試料は、海洋研究開発機構 (JAMSTEC) 学術研究船新青丸 KS-14-19 次研究航海 (2014 年 10 月 9 日～10 月 15 日)、KS-15-12 次研究航海 (2015 年 9 月 29 日～10 月 4 日) (図-6 ; 表-2) の 2 つの航海においてマルチプルコアラーを用いて採集した。

また 2013 年 07 月、09 月、11 月、2014 年 01 月、03 月には、東京大学大気海洋研究所国際沿岸海洋研究センター所有の研究船グランメーユにより大槌湾の St 4、St 6、St 8 の各測点においてスミスマッキンタイヤ型採泥器で表層堆積物を採取した (図-6)。

採取したコアは表層から 1 cm ずつにカットして PE 袋に入れた。大槌湾の表層堆積物は採取した後、直接 PE 袋に保存した。全ての堆積物試料は凍結した状態で実験室に持ち帰った。

表-2 KS-14-19 および KS1-5-12 の調査地点

地点	緯度	経度	水深(m)
OT3	39°21.59' N	141°59.0' E	76
OT3-2	39°20.72' N	142°1.5' E	122
OT3-2N1	39°23.36' N	142°1.6' E	44
OT3-3S1	39°18.64' N	142°4.4' E	151
OT3-3	39°20.77' N	142°4.4' E	149
OT3-3N1	39°22.96' N	142°4.4' E	141
OT3-3N2	39°25.11' N	142°4.4' E	150
OT3-4	39°20.38' N	142°7.1' E	193
OT3-4N1	39°22.56' N	142°7.2' E	173
OT3-4N2	39°24.71' N	142°7.2' E	165
OT4	39°20.04' N	142°10.0' E	296
OT4N1	39°22.16' N	142°10.0' E	270
OT4N2	39°24.31' N	142°10.0' E	250

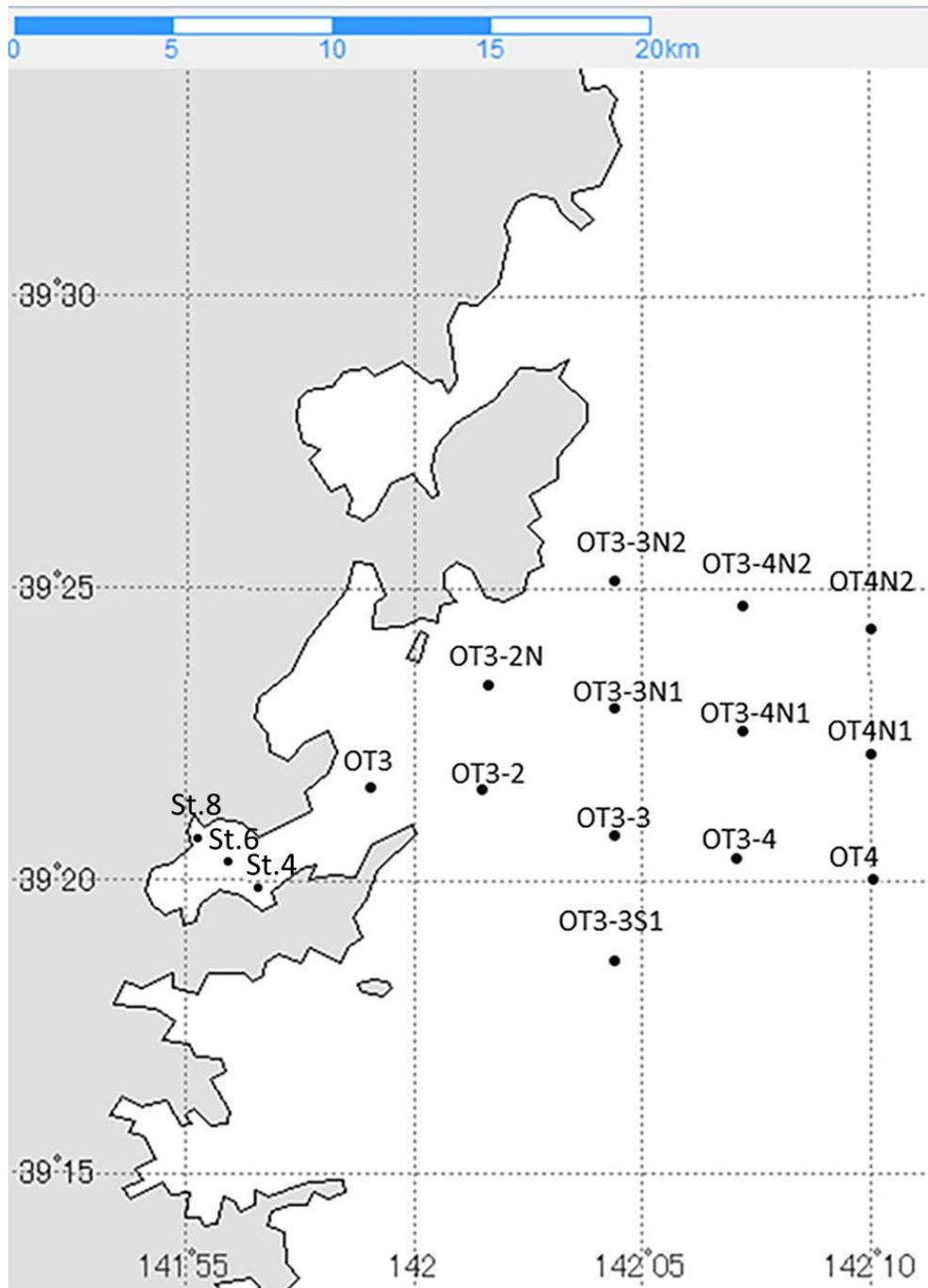


図-6 KS-14-19およびKS-15-12航海の測点図（東北沿岸域）と大槌湾における測点図

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 水銀の分析条件

##### 3.1.1. 検量線

まず、検量線の検証を行った。今回の水銀分析機器では短光路セルと長光路セルのデュアルセル方式による分析を行うため、一回の検量線を作成するたびに「HIGH」と「LOW」という2つの検量線を描く。用意した0.1 ppm、1 ppmの水銀標準溶液を使用し、0 ng、2 ng、5 ng、10 ng、20 ng、50 ng、100 ngの水銀を試料ポートに添加して測定を5回繰り返した。本研究で作成した検量線はHIGHとLOWどちらも回帰式の決定係数 $R^2$ が0.9991-0.9997となっており（図-7）、標準溶液を用いた検量線は良い直線性を示した。また、ブランク値は0.005 ngであり、検出限界は0.1 ngとなった。堆積物試料200 mgを使用した場合、検出限界は0.5 ppbとなる。

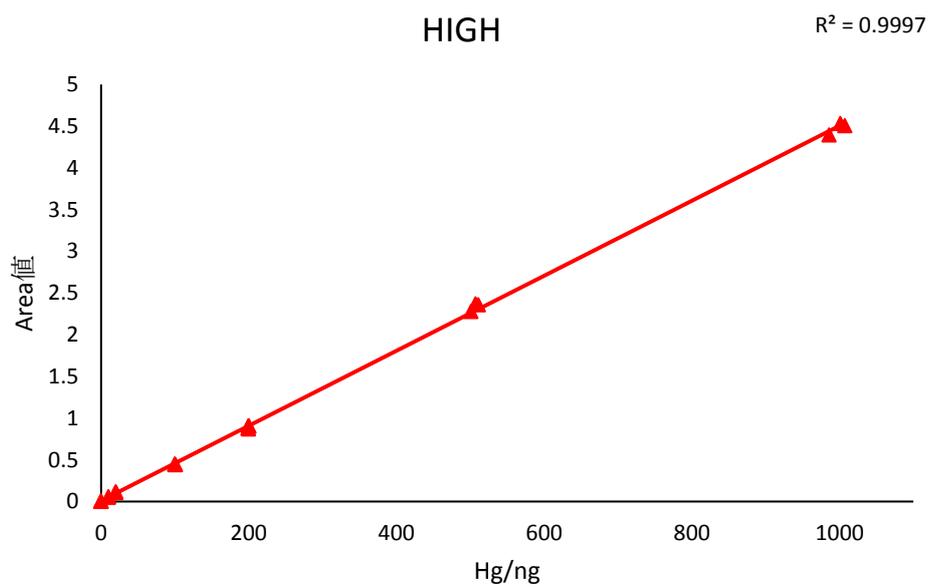
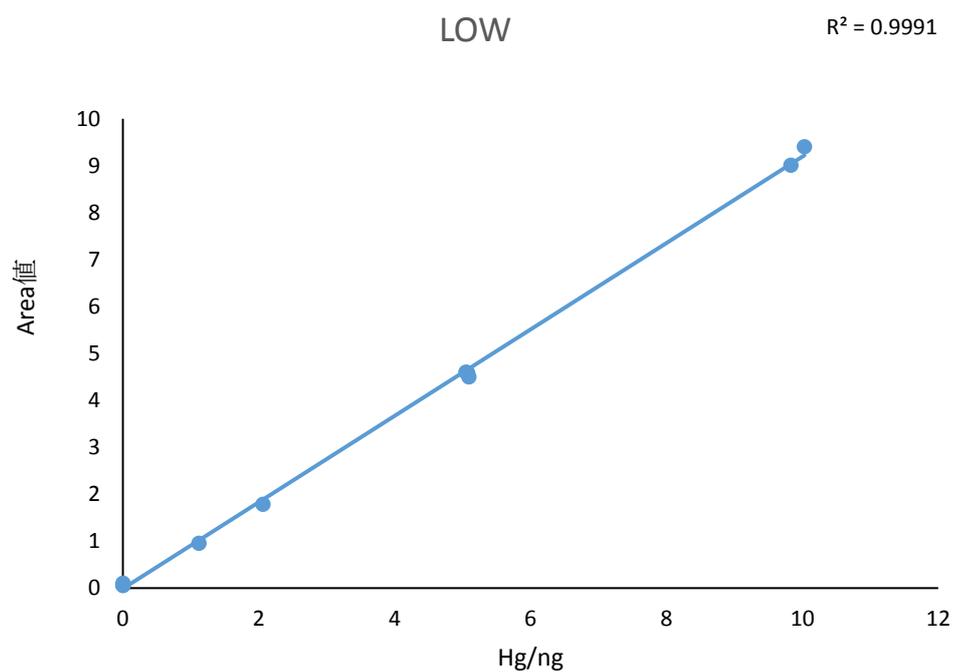


図-7 本研究における検量線

### 3.1.2. 標準土壌試料の分析

検量線を作成した後、標準土壌試料を測定し、繰り返しの測定精度および回収率を調べた。標準土壌試料の水銀含有量の測定結果を表-3に示す。標準試料5回繰り返し測定の結果、変動係数は10%未満となり繰り返し精度は良好であった。また、標準試料の推奨値とも誤差範囲内で一致した。以上の結果から、本分析法を用いて海底堆積物中の総水銀を十分に精度良く測定することが可能となった。

表-3 標準試料の分析

試料名	測定値(ppb)					平均値 (ppb)	推奨値 (ppb)	変動係数 (%)
	1	2	3	4	5			
JLk-1	149	130	134	143	140	140±10	142	7.24
JSAC 0402	1410	1440	1460	1440	1440	1440±18	1300±100	1.28
JSAC 0403	11000	11000	11800	11000	11700	11300±412	11100±1000	3.65

### 3.2. 海底堆積物柱状試料中の総水銀濃度の鉛直分布

本研究では三陸沖の海底堆積物柱状試料中の総水銀濃度の鉛直分布を明らかにした。ここでは、KS-14-19次航海（2014年）で採取したOT3-3②およびKS-15-12次航海（2015年）で採取したOT3-3②、OT4①における水銀濃度の鉛直分布を示す。まず、大槌湾の湾口に近しいOT3-3②における海底堆積物中の総水銀濃度の鉛直分布を示す(図-8)。2014年に採取された試料では、4-5 cmで水銀濃度最大値95.6 ppbが検出された、最小値は27 cm-28 cmの12.8 ppbであり平均濃度は37.5 ppb (n=29)となった。2015年に採取した試料では11.5 ppb-61.6 ppbの水銀が検出され、平均25.4 ppb (n=27)という結果が得られた。二年間の水銀濃度を比較すると、10 cm以深での濃度の変化が小さくなるという共通の傾向が見られた。また、表層で高濃度を示し、深くなるにつれて水銀濃度が減少していくという傾向も共通していた。

KS-15-12次航海（2014年）において得られたOT3-3②、OT4①の2測点における水銀濃度の鉛直分布を図-9に示す。大槌湾口に近しいOT3-3②における水銀濃度は、OT4①よりも全体的に高い。OT4①においては、鉛直的に水銀濃度は急激に変化していない。先行研究により、北極海堆積物における表面水銀濃度は34-116 ppb、5 cm以深では10-65 ppbに下がった後、不変のままであると報告されている(Gobeil et al., 1999)。今回のOT4①の結果は、これまでに得られた外洋域堆積物の水銀濃度とほぼ同程度であったことから、OT4①における水銀の濃度レベルについては、人為影響が少ないと考えられる。

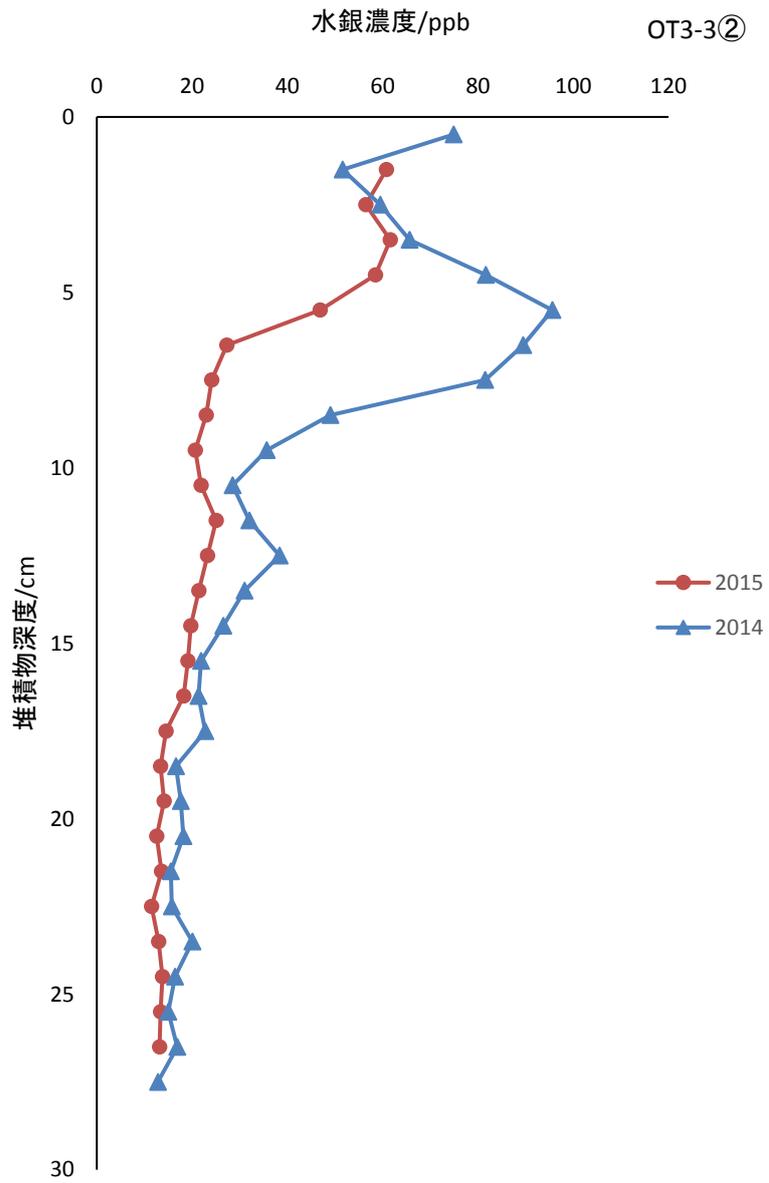


図-8 2014年および2015年のOT3-3②における海底堆積物中の総水銀濃度の鉛直分布

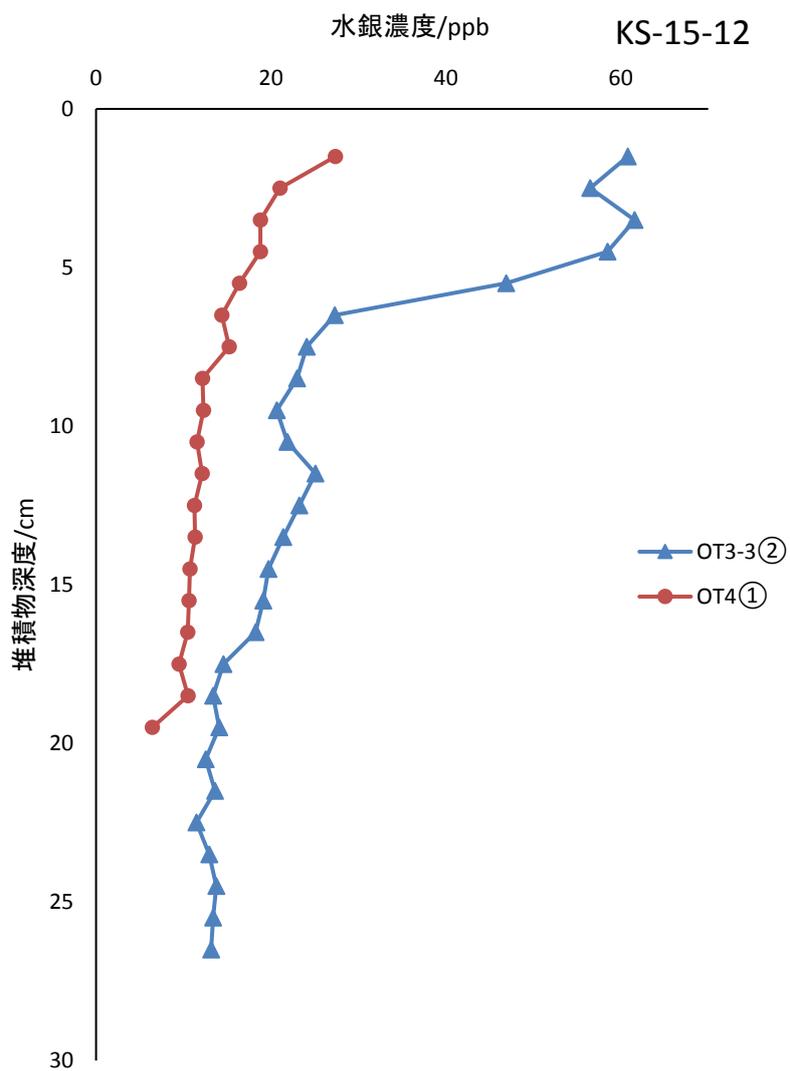
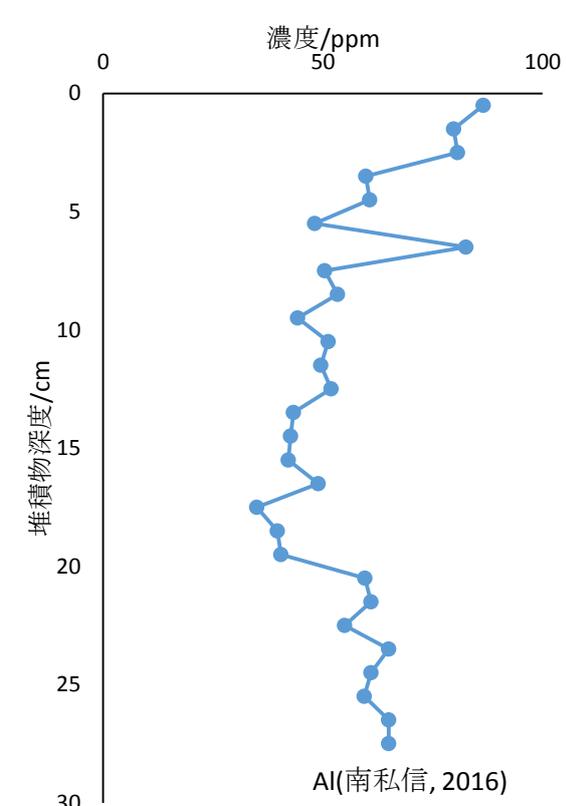
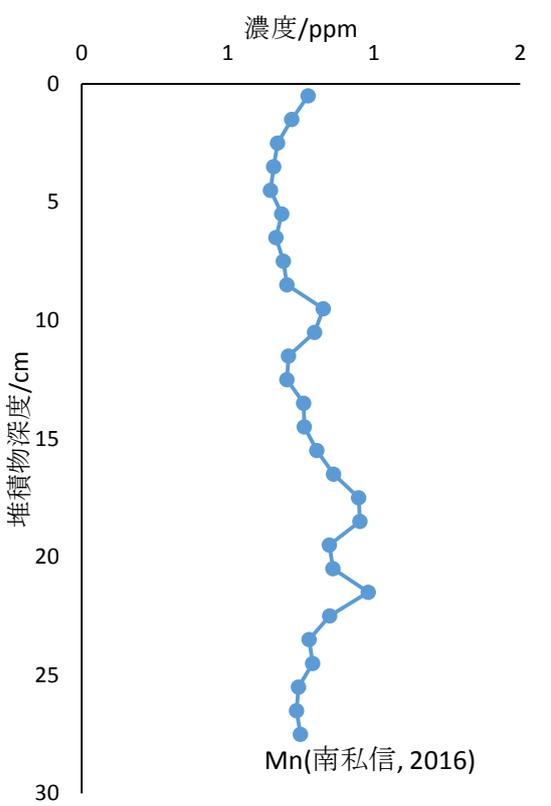
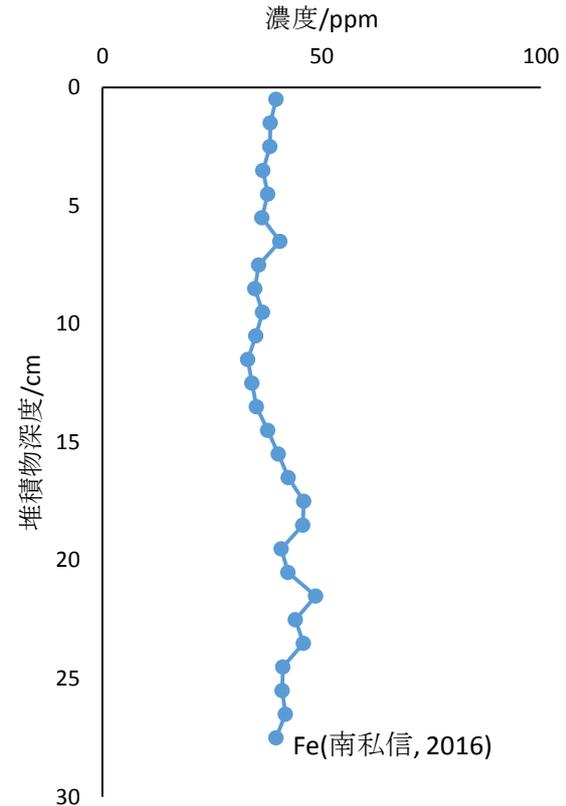
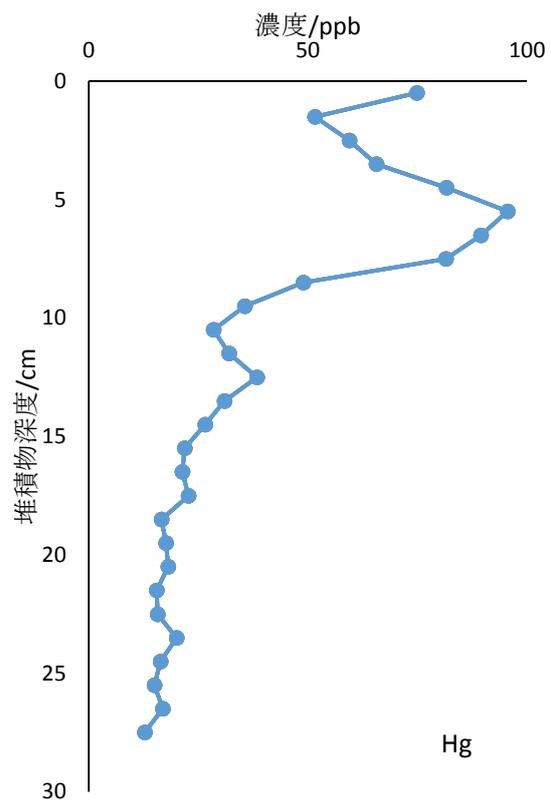


図-9 KS-15-12 次航海 OT3-3②、OT4①における海底堆積物中の総水銀濃度の鉛直分布

### 3.3. 海底堆積物柱状試料中の水銀と他の微量金属、TOC の比較

KS-14-19 次航海 OT3-3②において水銀の他に、堆積物中の鉄、アルミニウム、マンガン(南私信, 2016)、Total Organic Carbon 濃度、C/N 比(小川ら, 2016)が得られている。その鉛直分布を図-10 示す。

水銀濃度の最大値は 5-6 cm で 95.6 ppb、Fe 濃度の最大値は 21-22 cm で 48.7 ppm、Al 濃度の最大値は 0-1 cm で 86.5 ppm、Mn 濃度の最大値は 21-22 cm で 0.98 ppm、Total Organic Carbon 濃度の最大値は 8-9 cm で 22.6%が得られている。Al や TOC 濃度の最大値は 5 から 10 cm にあり、水銀と類似した変化傾向が見られた。同じ柱状試料に含まれる有機物中の炭素同位体比から、陸上植物起源の有機物がこの深度には多く存在することが明らかとなっている(小川ら, 2016)。本研究で観測された水銀の最大値についても、有機物と同様に陸上から輸送されてきた水銀を反映している可能性が高い。また、Hg/Al 比  $(6.78 \pm 4.34) \times 10^{-4}$  が地殻の存在比  $6.10 \times 10^{-7}$  に比べて非常に高いことから、陸上の人為起源の水銀の痕跡を示している可能性が考えられる。



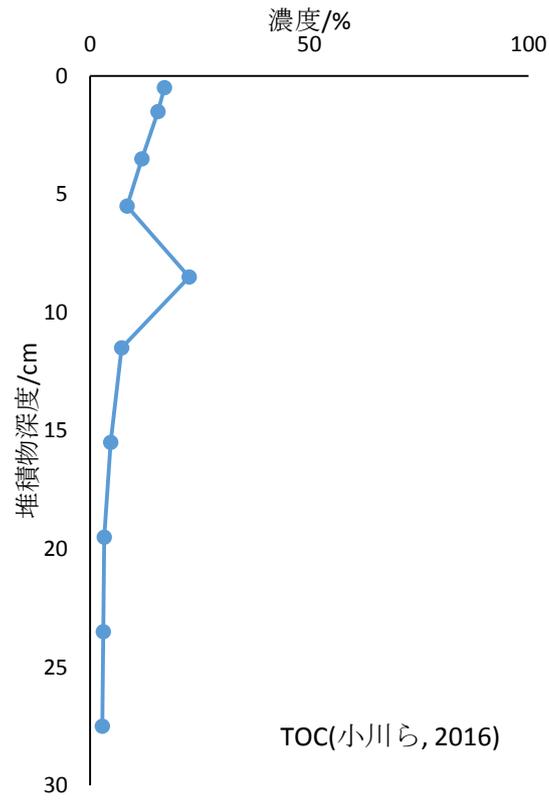


図-10 KS-14-19 次航海 OT3-3②における堆積物各元素濃度の分布

### 3.4. 三陸沿岸域の表面堆積物中の水銀濃度

三陸沿岸海域の表面堆積物中の水銀濃度の分布を図-11 に示す。大槌湾湾口から外洋域にかけて、水銀濃度は OT3-3 で最大 60.8 ppb となり、その後湾口から離れるに従い、濃度が減少した。水銀濃度の最小値は最も湾口に近い OT3 (14.8 ppb) で検出された。津波の影響後に河川経路で輸送された粒子状物質により希釈され、湾口付近の濃度が低くなった可能性が考えられる。水俣湾、八代海 (Tomiyasu et al., 2000)、東京湾 (Sakata et al., 2008) の濃度分布と比較すると、水俣湾・八代海では陸上近くから外洋域に向けて、1069-124 ppb と減少し、東京湾では 500-260 ppb へと減少した。大槌湾から外洋域にかけてはこれらの海域に比べると全体の濃度レベルは低く、河川からの人為汚染の影響は相対的に少ないと考えられる。

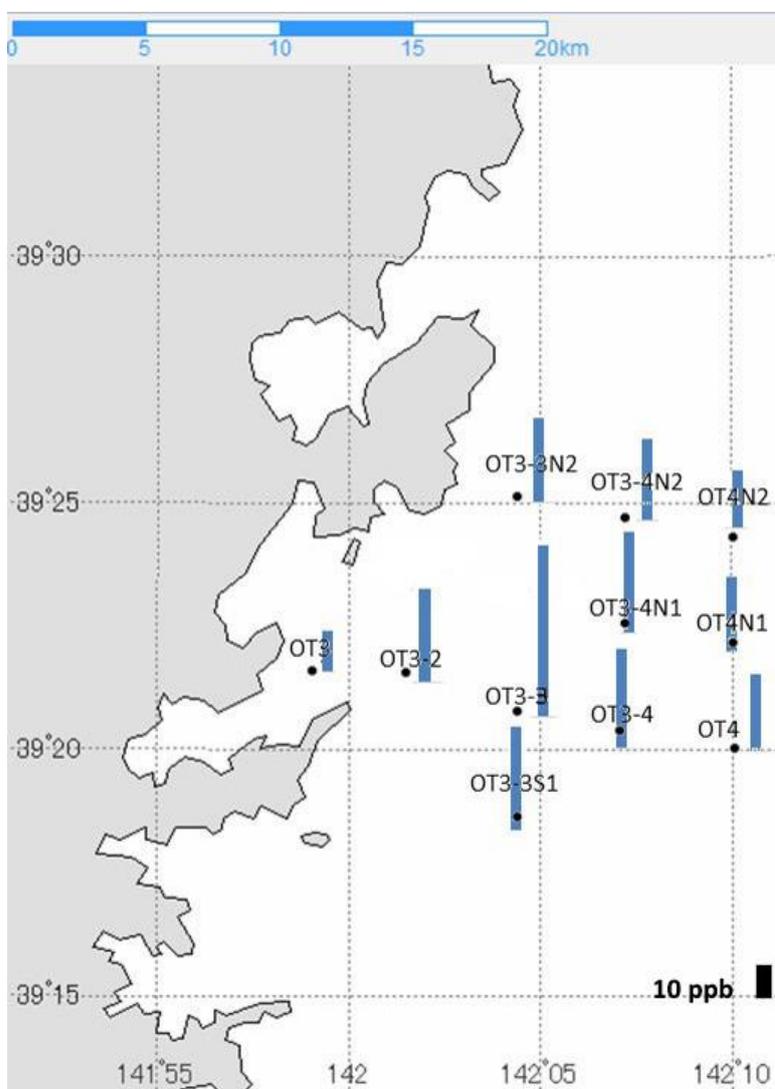


図-11 三陸海域の表面堆積物中の水銀の濃度分布

### 3.5. 大槌湾内における表層堆積物中の水銀濃度

大槌湾の St4、St6、St8 において水銀の他に、堆積物中の鉄、アルミニウム、マンガン濃度(南私信, 2016)、Total Organic Carbon 濃度、C/N 比(小川ら, 2016)が得られている。その分布を図-12 および表-4 に示す。また各測点における水銀濃度の経時変化を図-13 に示す。

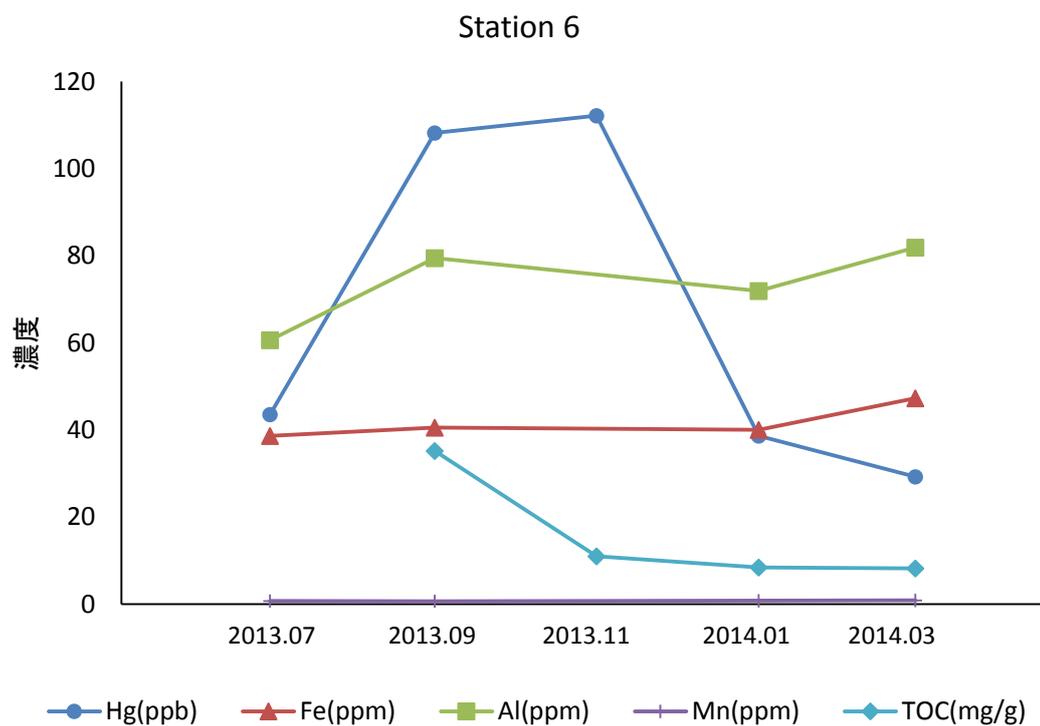
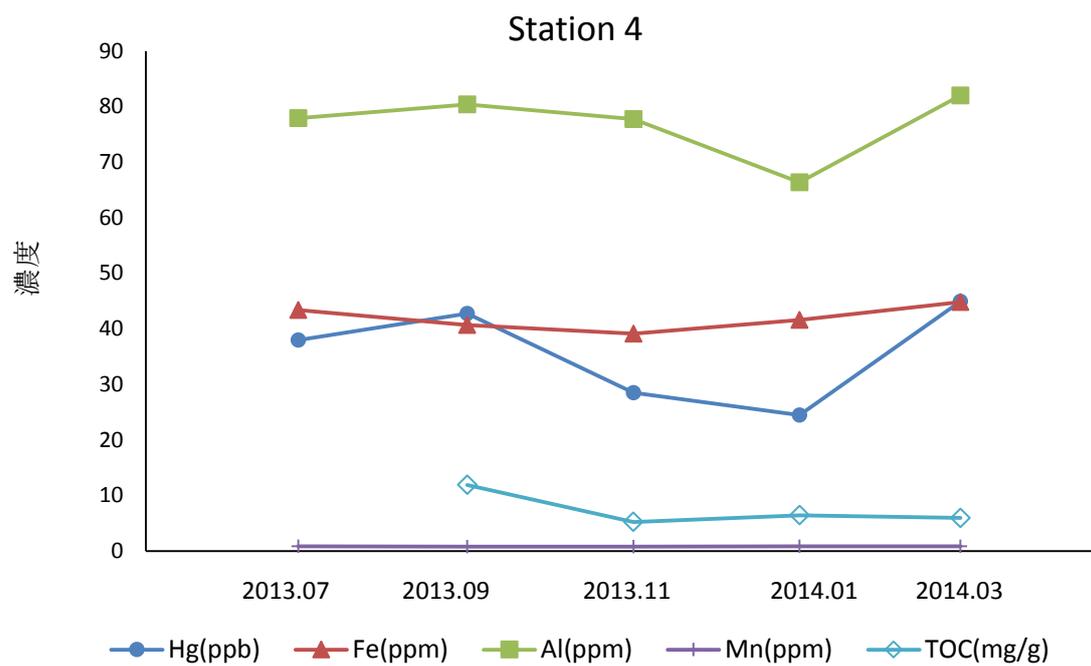
図-12 を見ると、他のパラメーターと比べて水銀濃度の変化が大きくなっていることがわかる。先行研究により、地殻全体における各元素の平均濃度については、鉄 4100 ppm (約 6%)、アルミニウム 82000 ppm (約 8%)、Mn 950 ppm、Hg 0.05 ppm と報告されている(桜井, 1997)。地殻中において Hg を Fe、Mn、Al と比べると、重量比で 10 万~100 万分の 1 程度であるが、大槌湾の海底堆積物中では 1000 分の 1 程度となる。大槌湾で重量比が高くなっているのは、人為的な影響を大きく受けていることを示唆している。Fe、Mn、Al などの元素と比べて変化が大きいのは、人為的な影響を受けた物質の供給量が大きく変化した可能性を示唆している。一方、St4、St6、St8 の濃度変化を見ると、St6 での変化が最も大きい。St6 は鵜住居川の影響を最も強く受けると考えられることから、鵜住居川から供給された粒子状物質が St6 における水銀の濃度変化に最も大きく寄与している可能性が考えられる。

河川水中の総水銀濃度と TOC 濃度は関係していると言われている(Shi et al., 2005; Conaway et al., 2003; Furutani and Rudd, 1980)。しかし、本研究で同様な影響が見られておらず、河口域における有機物との挙動のちがいについては今後の課題になる。

表-4 大槌湾の表面堆積物中の水銀、鉄、アルミニウム、マンガン濃度およびTN、TOC

	Hg(ppb)	Fe(ppm)	Al(ppm)	Mn(ppm)	酸処理補正済み		C/N
					TN(mg/g)	TOC(mg/g)	
St4							
Jul-13	38.00	43.37	77.89	0.88	-	-	-
Sep-13	42.78	40.67	80.37	0.81	0.65	8.63	13.31
Nov-13	28.52	39.11	77.76	0.80	0.30	2.35	7.73
Jan-14	24.46	41.62	66.35	0.85	0.07	0.78	11.23
Mar-14	44.93	44.84	82.00	0.86	0.05	0.45	9.83
St6							
Jul-13	43.59	38.63	60.62	0.76	-	-	-
Sep-13	108.19	40.53	79.47	0.67	1.52	22.83	15.06
Nov-13	112.14	-	-	-	0.72	11.98	16.66
Jan-14	38.65	40.05	71.91	0.79	0.45	3.42	7.67
Mar-14	29.29	47.28	81.87	0.90	0.09	1.08	12.32
St8							
Jul-13	51.25	43.56	72.32	0.89	2.16	33.13	15.37
Sep-13	44.40	42.52	66.14	0.82	0.17	1.90	11.21
Nov-13	57.73	42.43	79.60	0.82	0.25	2.67	10.66
Jan-14	49.76	42.77	74.14	0.83	0.10	0.64	6.22
Mar-14	73.42	41.56	75.92	0.81	0.19	1.69	8.74

\*Fe、Al、Mnのデータは(南私信, 2016)により ; TN、TOCのデータは(小川ら, 2016)より。



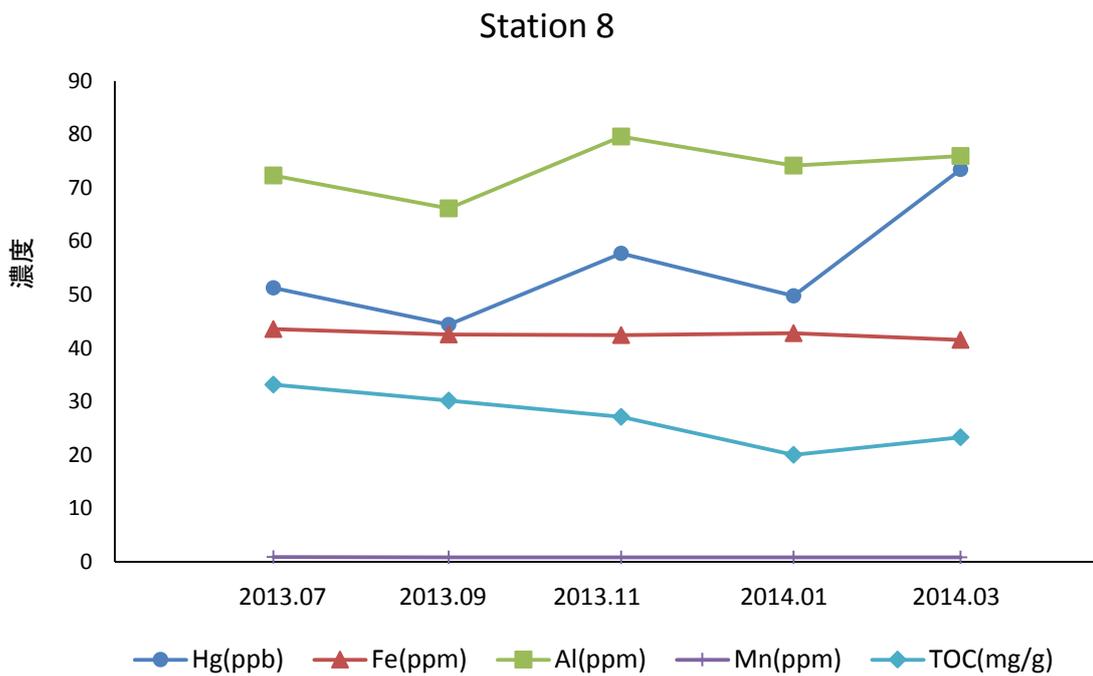


図-12 St4、St6、St8 における各元素濃度

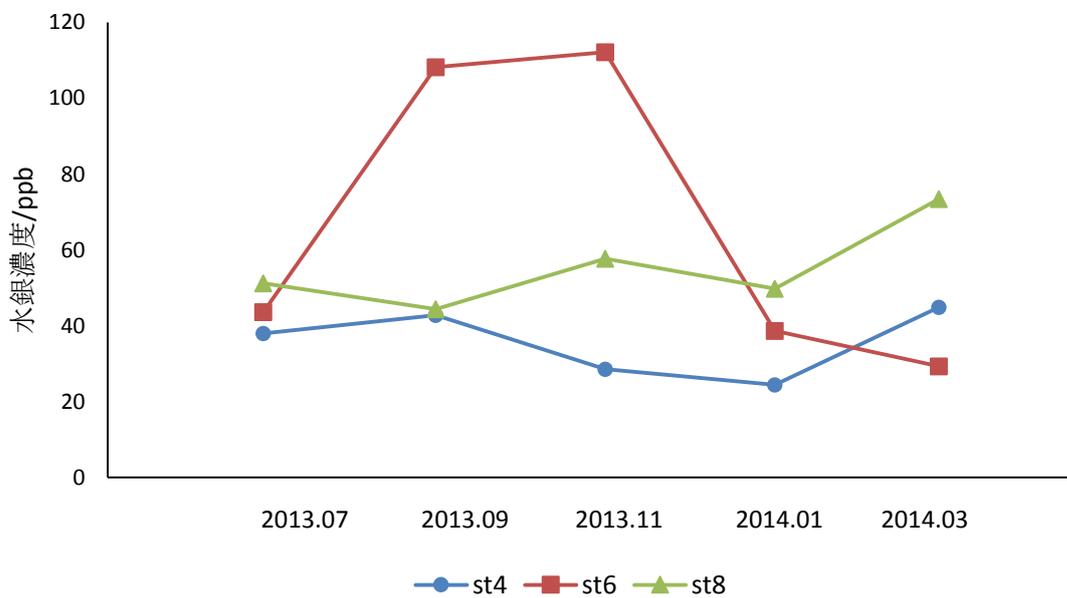


図-13 各年 St4、St6、St8 における水銀濃度

本研究では、大槌湾内における表層堆積物中の水銀濃度は 22.4-116 ppb（平均 52.5 ppb）、三陸域の表層堆積物中の水銀濃度は 14.8-60.8 ppb（平均 32.0 ppb）となった。これまでに調べられた世界の様々な海域における表層堆積物中の総水銀濃度を示す（表-5）。人口が密集している地域の水銀濃度が高いことが示されている。また、水俣病が発生した水俣湾や袋湾における水銀濃度はさらに高い。一方で大槌湾では人間活動が少なく、また付近に大きな鉱山が存在しないため、水銀濃度が他の地域よりも低いと考えられる。

本研究において、大槌湾、三陸域では問題となるような水銀汚染の痕跡は見られなかった。陸上に存在した人為起源の水銀が、津波の引き潮によって沖合まで輸送された痕跡は見られたが、すでに新しい堆積物粒子によって希釈され始めていると考えられる。

表-5 これまでに調べられた世界の様々な海域における表層堆積物中の総水銀濃度

Study area	THg range ppb	THg(AVG) ppb	References
Pearl River Estuary	109-453	202	(Yu et al., 2012)
Bohai Bay	80-450	140	(Hu et al., 2005)
Gulf and Gulf of Oman	<1-16.67	-	(Mora et al, 2004)
San Francisco Estuary	220-350	-	(Conaway et al., 2007)
Hugli River Estuary	89-294	155	(Sarkar et al., 2004)
Taranto Gulf	36-7730	2777	(Spada et al., 2012)
Tokyo Bay	260-510	429	(Sakata et al., 2008)
Yatsushiro Sea	86-3460	570	(Tomiyasu et al., 2000)
Fukuro Bay	300-4800	3600±1600	(Tomiyasu et al., 2006)
Minamata Bay	1400-3400	2900±900	(Tomiyasu et al., 2006)
Otsuchi Bay	22.4-116	52.5	This study
Touhoku coastal area(surface)	14.8-60.8	32.0	This study

#### 4. 結論

大槌湾および東北沿岸域における堆積物中の水銀濃度分布を明らかにした。大槌湾内における表層堆積物中の総水銀濃度は 22.4-116 ppb (平均 52.5 ppb)、三陸域の表層堆積物中の総水銀濃度は 14.8-60.8 ppb (平均 32.0 ppb) となった。三陸沿岸海域における堆積物中の水銀濃度の鉛直分布は、表層で濃度が高く、10 cm 以深から深度とともに濃度が減少した。また、水銀濃度は OT3-3 で最大 60.8 ppb となり、OT4①における水銀の濃度は外洋域と同レベルで、陸上から離れるとともに人為的影響が少なくなることが示唆された。

また、地殻中における Hg は Fe、Mn、Al と比べると、一般的には重量比で 10 万～100 万分の 1 程度あるのに対し、大槌湾の海底堆積物中では 1000 分の一程度となった。このことより、大槌湾の堆積物も人為的な影響を大きく受けていると考えられる。

本研究の結果を考察すると、大槌湾および東北沿岸域における堆積物中の水銀濃度は人間活動からの影響を受けているが、他の海域と比較するとその影響は小さい。陸上に存在した人為起源の水銀が、津波の引き潮によって沖合まで輸送された痕跡は見られたが、すでに新しい堆積物粒子によって希釈され始めていると考えられる。大槌湾内表層堆積物における水銀濃度の変化傾向、また水銀と他の元素の関係については十分に解明されていないため、今後も研究を進めていく必要がある。

## 5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導ご鞭撻を頂きました指導教員の小畑元准教授に厚く御礼申し上げます。実験の指導や、議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた穴澤活郎准教授には、深く感謝しております。

実験する場所を提供して下さった布浦鉄兵准教授はじめ柏キャンパス環境安全センターの皆様、海底堆積物の試料やデータを提供して下さいました南秀樹教授（東海大学・海洋生物化学科）、堆積物の含水率を測定する送風定温乾燥器やデータを提供して下さいました小川浩史准教授、試料を提供して下さいました真塩麻彩実助教（静岡県立大学・食品栄養科学部）、多くの皆様のおかげで本論文を完成させることが出来ました。

私の初めての研究生生活にあたり、その基礎および取り組みについてご指導いただいた蒲生俊敬教授、中山典子助教、近藤能子様、研究内容の討論やいつも手伝いをして下さいました金泰辰様、黄国宏様、いつも日本語を修正して下さいました原拓冶様、研究室の皆様感謝の意を表します。

また、私を励まして下さいました孫思怡様にも心から感謝しております。

その他、助けていただいた多くの皆様に感謝しております。

## 6. 引用文献

- Blum, J. D. (2013): Mesmerized by mercury. *Nature Chemistry* 5, 1066
- Caley, E.R. (1928): Mercury and its compounds in ancient times. *J.Chem.Edu.*5 : 419–424
- Conaway, C. H., J. R.M. Ross, R. Looker, R. P. Mason, A. R. Flegal (2007): Decadal mercury trends in San Francisco Estuary sediments. *Environmental Research*, Volume 105, Issue 1, September 2007, Pages 53–66
- Conaway, C. H., S. Squire, R. P. Mason, A. R. Flegal (2003): Mercury speciation in the San Francisco Bay estuary. *Marine Chemistry*, Volume 80, Issues 2–3, January 2003, Pages 199–225
- de Mora, S., S. W. Fowler, E. Wyse, S. Azemard (2004): Distribution of heavy metals in marine bivalves, fish and coastal sediments in the Gulf and Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 49, Issues 5–6, September 2004, Pages 410–424
- Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., C. R. Hammerschmidt (2007): Marine Biogeochemical Cycling of Mercury. *Chem. Rev.*, 2007, 107 (2), pp 641–662
- Furutani, A., and J. W. M. Rudd (1980): Measurement of Mercury Methylation in Lake Water and Sediment Samples. *Appl. Environ. Microbiol.* October 1980 vol. 40 no. 4 770-776
- Gobeil, C., R. W. Macdonald, J. N. Smith (1999): Mercury Profiles in Sediments of the Arctic Ocean Basins. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (23), pp 4194–4198
- Hakanson, L. (1992): Sediment variability. G.A. Burton Jr. (Ed.), *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 19–36
- Hu, J., Y. Wan, B. Shao, X. Jin, W. An, F. Jin, M. Yang, X. Wang, M. Sugisaki (2005): Occurrence of trace organic contaminants in Bohai Bay and its adjacent Nanpaiwu River, North China. *Marine Chemistry*, Volume 95, Issues 1–2, 2 May 2005, Pages 1–13
- Mason, R. P., A. L. Choi, W. F. Fitzgerald, C. R. Hammerschmidt, C. H. Lamborg, A. L. Soerensen, E. M. Sunderland (2012): Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environmental Research*, Volume 119, November 2012, Pages 101–117
- Mason, R. P., J. R. Reinfelder, and F. M. M. Morel (1996) : Uptake, Toxicity, and Trophic Transfer of Mercury in a Coastal Diatom, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30 (6), pp 1835-1845
- Nurberg H.W. (1984): The voltametric approach in the trace metals chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Anal. Chimacta*, 164, pp. 1–21
- Pan, K. and W.-X. Wang (2012): Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Science of The Total Environment*, Volumes 421–422, 1 April 2012, Pages 3–16
- Sakata, M., and K. Marumoto (2002): Formation of atmospheric particulate mercury in the Tokyo metropolitan area. *Atmospheric Environment*, Volume 36, Issue 2, January 2002, Pages 239–246
- Sakata, M., Y. Tani, T. Takagi (2008) : Wet and dry deposition fluxes of trace elements in Tokyo Bay. *Atmospheric Environment* Volume 42, Issue 23, July 2008, Pages 5913–5922

- Sarkara, S. K., S. Frančišković-Bilinski, A. Bhattacharya, M. Saha, H. Bilinski (2004): Levels of elements in the surficial estuarine sediments of the Hugli River, northeast India and their environmental implications. *Environment International*, Volume 30, Issue 8, October 2004, Pages 1089–1098
- Shi, J.-B., Liang, L.-N., Jiang, G.-B. (2005): The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China. *Environment International*, Volume 31, Issue 3, April 2005, Pages 357–365
- Sunderland, E. M., R. P. Mason (2007): Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochemical Cycles*, Volume 21, Issue 4
- Takashi T., A. Matsuyama, T. Eguchi, Y. Fuchigami, K. Oki, M. Horvat, R. Rajar, H. Akagi (2006): Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan. *Science of The Total Environment*, Volume 368, Issue 1, 1 September 2006, Pages 283–290
- Tomiyasu T., Nagano A., Yonehara N., Sakamoto H., Rifardi, Oki K., Akagi H. (2000) : Mercury contamination in the Yatsushiro Sea, south-western Japan: spatial variations of mercury in sediment, *Sci Total Environ.* 2000 Aug 10; 257(2-3):121-32.
- Yu, X., H. Li, K. Pan, Y. Yan, W.-X. Wang (2012): Mercury distribution, speciation and bioavailability in sediments from the Pearl River Estuary, Southern China. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 64, Issue 8, August 2012, Pages 1699–1704
- 越野正義 (1988) : 第二改訂詳解肥料分析法, p.20~23, 養賢堂, 東京
- 河野百合子・富安卓滋 (2014) : 2010年から2012年における鹿児島市大気中水銀濃度変動. *分析化学*, Vol. 63 (2014) No.1, p.17-21
- 環境省 水俣病の教訓と日本の水銀対策, 2013.09
- 桜井弘 (1997) : 元素 1 1 1 の新知識. 講談社
- 小川 浩史, 佐野 有司, 小畑 元, 白井 厚太郎, 杉原 奈央子, 真塩 麻彩実, 穴澤 活郎, 高田 秀重, 水川 薫子, 南 秀樹 (2016) : 陸域由来の環境汚染物質の流入実態の解明, 平成 27年度東北マリンサイエンス拠点形成事業成果報告書, pp.129-155
- 中川良三(2008):環境土壌中の残留水銀の形態および動態. *地球環境* 13(2), 245-252 (2008)