

# 水俣湾における高頻度な水銀採水調査による微量水銀輸送量の測定

## Measurement for Transport of Trace Mercury by Highly- Frequent Water Sampling in Minamata Bay

矢野真一郎<sup>1</sup>・多田彰秀<sup>2</sup>・田井 明<sup>3</sup>・矢野康平<sup>4</sup>・井村一樹<sup>5</sup>・藤原竜二<sup>5</sup>

Shinichiro YANO, Akihide TADA, Akira TAI, Kohei YANO, Kazuki IMURA and Ryuji FUJIWARA

We conducted highly-frequent water sampling for mercury speciation in sea water and suspended solid (SS) in Minamata Bay with continuous current and SS measurements. As a result, the followings were clarified: i) Particulate total mercury (T-Hg) in bottom layer was higher than that in surface and middle layer; ii) Dissolved T-Hg and methylmercury (MeHg) were almost uniform vertically. Negative correlation between T-Hg and MeHg was shown; iii) Annual particulate T-Hg transport from Minamata Bay to the Yatsushiro Sea was estimated as 5-13kg. These results suggest that highly-frequent mercury measurement plays an important role in an accurate estimation of mercury mass balance.

### 1. はじめに

1956年5月1日熊本県西部に位置する八代海沿岸で、人類史上類例がない公害といわれるほど甚大な被害をもたらした「水俣病」が公式に確認された。これは、中枢神経中毒症であり、原因物質はメチル水銀であると解明された。このメチル水銀は水俣市内にある化学工場でアセトアルデヒドや塩化ビニルを製造する際に生成され排出されたものであった。メチル水銀は海洋生態系中の食物連鎖で生物濃縮され、体内にメチル水銀が高濃度に蓄積された二枚貝や食用魚を多量に摂食することで発症した。この事態を受け、熊本県は1977年から10年間にわたり、環境庁（当時）が定めた暫定除去基準である総水銀25ppm（以下、全て乾重量濃度）以上が残留している底質を浚渫し、埋立地に封入する事業を行った。事業前の1974年には、湾内で最高2700ppmが測定された（赤木, 1995）。また、浚渫作業前の1985年時点においては、湾内の最大濃度が553ppmであったが、浚渫完了後の1987年には最高12ppmという値であったことが報告されている（水俣市, 2007）。その後、継続的な魚介類の水銀濃度測定が実施され、1997年には熊本県知事により安全宣言が発表されている。

しかし、近年に行われた現地調査では、未浚渫の海域の底質には未だに自然界のバックグラウンド濃度（0.2ppmオーダー）を超えた値である10ppm以下の総水

銀が存在しており、(Tomiyasuら, 2006)、これらが八代海中央部から南部にかけて拡がっていると考えられるという報告がされている (Tomiyasuら, 2000)。このような非常に微量なメチル水銀による毒性に関しては完全に解明されている訳ではないが、メチル水銀の高い濃縮が起こりうる大型魚類（マグロ、鮫など）や、哺乳類（鯨など）等を摂食した場合に受ける影響について国際的には以前から懸念されている。我が国では、妊婦が多量に摂食した場合に胎児が間接的に曝露され、非常に軽微な神経障害（音に対する反応が1/1000程度遅れるといった程度であり、社会生活に支障がでるものではない）を持つというリスクが指摘されており、厚生労働省から妊婦の魚介類摂食量に関する注意が行われている（厚生労働省, 2005）。

水俣湾とその外海に位置する八代海を対象とした水銀動態に関する研究は、汚染が著しかった時代には、例えばKudoら（1984）などにより1975年から1980年までの底質中の総水銀濃度の変化について調査が行われてきた。汚染が低下し安全となった現在の状態については、Rajarら（2004）により八代海全体の流動シミュレーションから水俣湾における水銀のマスバランスが推定されている。それによると、水俣湾から八代海への総水銀の年間流出量として150kg程度であると推定されている。しかし、矢野ら（2003, 2004）によると、2002年冬季と2003年夏季に水俣湾中央部で行った連続観測により8.5～30kg程度であると見積もられている。このように、現段階の数値シミュレーション結果と観測結果では大きな差が生じている。これは、水俣湾における水銀動態をモデル化するのに必要なパラメータが不明であることや、水銀のメチル化（メチレーション）や無機化（デメチレーション）への影響因子とそれらのメカニズムが分か

1 正会員 博(工) 九州大学准教授 大学院工学研究院環境都市部門  
2 正会員 博(工) 長崎大学教授 工学部社会開発工学科  
3 正会員 博(工) 九州大学特任助教 大学院工学研究院環境都市部門  
4 学生会員 九州大学大学院工学府海洋システム工学専攻  
5 学生会員 長崎大学大学院生産科学研究科

っていないことによると考えられる。さらに、過去の連続観測においては、過去の水銀データや、観測期間中に1回しか測定が行われていない水銀濃度を利用したために、フラックスの推定において水銀濃度に一定値を仮定しており、見積もりの精度は不明である。そこで、本研究では、矢野ら(2006)で行われたSSフラックス連続観測と同じ方法により定点での流動とSSに関する観測を行い、さらに、一週間に一回程度という現状の水銀濃度測定としては非常に高い頻度での採水調査を並行して実施し、水銀輸送量の高精度な見積もりを試みた。

## 2. 現地観測の概要

2009年7月29日～2009年10月25日の89日間に、図-1示す瀬瀬と呼ばれる常時干出している瀬の南側に位置する測点Sta.A(北緯 $32^{\circ}11.072'$ 、東経 $130^{\circ}22.084'$ 、平均水深13.5m)に設置された観測槽において、ADCP(Nortek社製, Aquadopp Profiler 1000kHz)を1台(海底設置)、ワイパー付きの後方散乱光式クロロフィル濁度計(アレック電子社製, Compact-CLW)を2台、塩分水温計(同社製, Compact-CT)を2台、DO計(同社製, Compact-DOW)を1台、図-2のように設置し、連続観測を行った。なお、塩分水温計のうち1台は、槽を支えるワイヤにブイで係留し、海面の変動に応じて測定位置が変化できるようにした。これにより、潮位変化に関係なく水面位置での塩分と水温の測定が可能となった。また、水面位置の機器については、定期的に交換し、付着物による影響を可能な限り少なくするようにした。底層の機器は交換していない。各計測器のサンプリング間隔はADCP:15分、濁度計:30分毎に60秒間、塩分水温計:1分、DO計:30分毎に60秒間である。ADCPの測定層厚、プランクおよびヘッドの海底面からの高さはそれぞれ100cm, 50cm, 0cmとした。すなわち、第1層(最下層)の中心位置は海底面上100cmとなる。

観測槽設置地点における海水中水銀濃度の鉛直分布、メチル化の状態、ならびにそれらの時間変動を知るために、概ね1週間間隔(潮汐が小潮や大潮になるタイミングに合わせて)の採水サンプリングを行った。観測日当日の採水時刻は、当日の潮汐予報より下げ潮最強時前後30分で実施された。観測槽に観測船を横付けし、槽上に木製の踏み台を設置し、その上からポンプ式採水器を用いて、海水のサンプリングを行った。水深は採水器のホース先端に多項目水質計YSI6600(YSIナノテック社製)を取り付け、採水位置を船上で厳密に( $\pm 10$ cm程度)確認している。採水は、表層より順に水面下0m, 2m, 4m, 6m, 8m, 10m, ならびに海底面から1mの7層について行い、詳細な鉛直分布を求めた。採水したサンプルは、観測終了後に、SS濃度、SS中の総水銀(懸濁態総

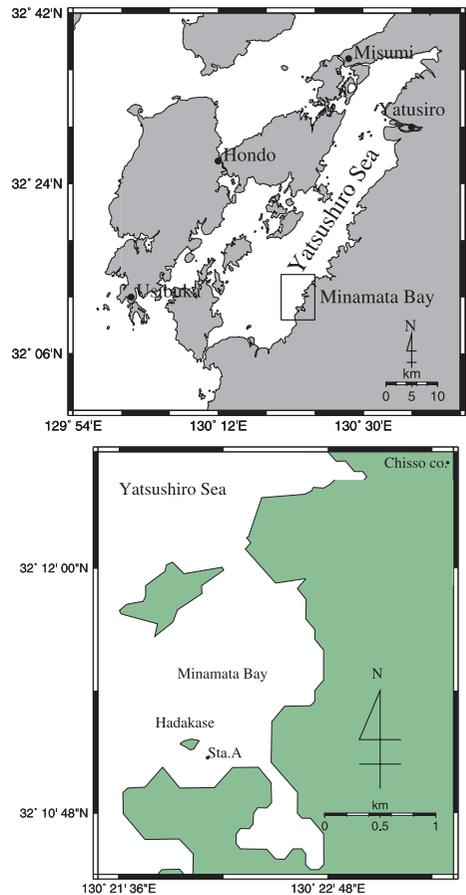


図-1 観測地点(上図:水俣湾の位置, 下図:水俣湾)

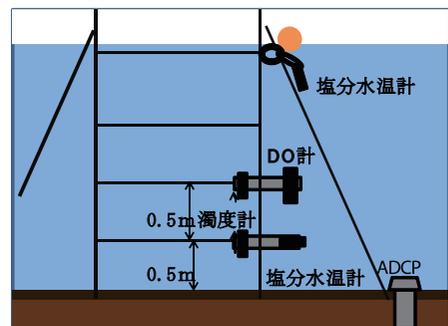


図-2 観測機器設置状況の概略図

水銀)、SS中のメチル水銀(懸濁態メチル水銀)、溶存態総水銀、溶存態メチル水銀が測定された。総水銀は還元気化原子吸光光度法(循環式-改良型)で、メチル水銀はジチゾン抽出-ECG-GLC法により測定された((財)日本公衆衛生協会, 2001)。

さらに、採水と並行して、多項目水質計(アレック電子社製, AAQ1183)により、水温・塩分・DO・濁度などの鉛直分布を測定している。

3. 観測結果と考察

(1) ADCPの反射強度とSS濃度の関係

ADCPから得られた反射強度 $RL$  (ADCPの受波レベル)からSS濃度への変換を、矢野ら (2006) と同様の手順で行った。

まず、体積後方散乱強度 $SV$ をdB表記されたソナー方程式

$$SV = RL - SL + TL - A \dots\dots\dots(1)$$

で表す。ここで、 $SL$ :送波レベル、 $TL$ :球面拡散と海水の吸収による伝播損失、 $A$ : ADCPのトランスデューサーの特性に依存する定数である。 $TL$ に含まれる海水の吸収係数は、Francois・Garrison (1982) の実験式より推定した。それによると、吸収係数は、水深、水温、塩分、pHの関数として表されている。水深はADCP付属の水深計データを、水温は塩分水温計による測定値から代表値を、塩分は採水時に多項目水質計で測定した値を用いて、pHは8と仮定し推定したところ、0.319dB/mが得られた。

次に、 $SL+A$ の値はセンサーの特性から決定される定数であり、SS濃度が非常に小さいときには超音波散乱がほとんどないため $SV$ が0になると考え、 $SL+A$ を39.9dBとした。また、ADCPで測定される反射強度 (単位: count) からdBへ変換するためのファクターは0.45dB/countとした。また、反射強度は3つのトランスデューサーで得られた値の平均値を用いた。

以上より、 $SV$ が推定され、懸濁態粒子の粒度分布に大きな変化がない範囲では、 $SV$ と濁度計から推定されたSS濃度との関係式 (2) より、ADCPの反射強度分布からSS濃度の推定が可能となる。

$$SS = \alpha \exp(0.23SV) \dots\dots\dots(2)$$

比例定数 $\alpha$ については、採水サンプリングにより測定されたSS濃度を用いて、(2)式から得られたSS濃度推定値との回帰直線を求めることで決定した。今回の観測では、 $N=91$ 個のデータで求めたが、実測値の分布が狭い範囲であったことから、相関係数の高い単独の回帰直線が得られなかった。そこで、SSの成分や粒度分布の変化に伴い $\alpha$ にある程度の幅があるものと想定して、全データを使用した平均的な回帰直線を求め、それにより2分割したデータ群をそれぞれ使用して得られた2本の回帰直線を設定し、それぞれに対応する $\alpha$ を決定して、SS濃度の推定を行うことにした。結果として得られた $\alpha$ は、0.58と1.69となり、3倍の幅を持つが同オーダーでの評価は可能と判断し、これらの値を用いて以下の評価を行っている。

(2) 水銀の鉛直分布の時間変化

観測期間中の潮位変化 (T.P.+1.95mを基準とする)を図-3 (a) に、懸濁態総水銀 (単位海水体積当たり)、

溶存態の総水銀の濃度分布の時間変化をそれぞれ図-3 (b), (c) に示す。

懸濁態総水銀は、底面近くで再懸濁によると考えられる高い濃度を示していた。一方、溶存態総水銀については比較的一様で鉛直分布があまり見られなかった。図示しないが、8/29~9/5の期間に一部溶存態メチル水銀が上昇していた所があり、そこでは逆に溶存態総水銀の減少が対応していた。また、10/18~10/25では総水銀が増加しているが、メチル水銀は減少していた。このようなことから、今回の測定結果からは、溶存態総水銀と溶存態メチル水銀には負の相関があると考えられる。これは、宮原 (1983) に報告されている底質中の総水銀とメチル水銀の平衡状態に関する関係と符合している。本論文において、懸濁態のメチル水銀については言及していないが、

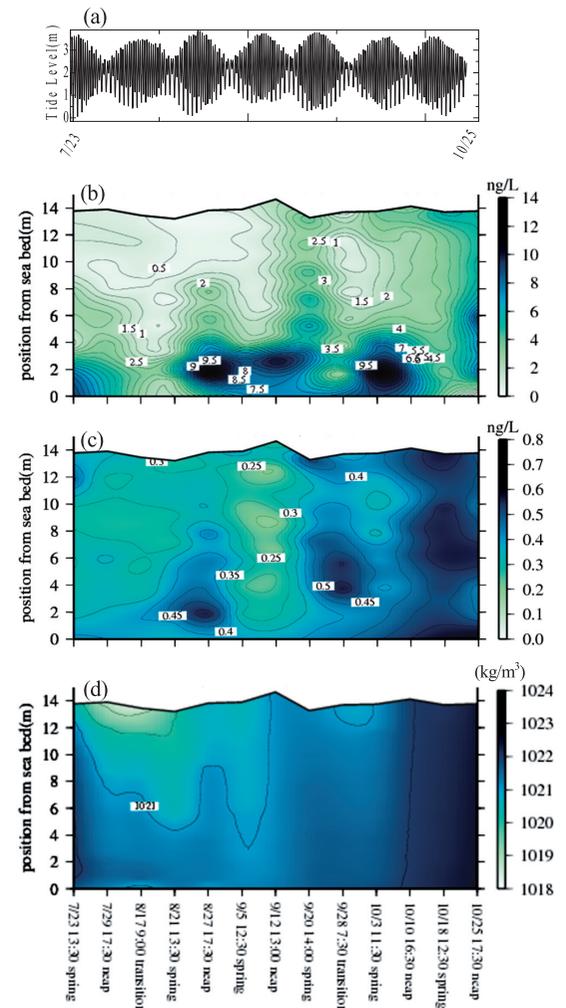


図-3 (a) 潮位 (T.P.+1.95mを基準として) (b) 懸濁態総水銀の変化 (ng/L) (c) 溶存態総水銀の変化 (ng/L) (d) 密度分布の変化 (kg/m³)

前述の通り測定は行っており、データの信頼性が確保された段階で発表する予定である。それらのデータを用いて、水俣湾の水銀平衡状態に関する検討を行う必要がある。

さらに、影響要因の一つであると考えられる観測期間中の密度分布の時間変化を図-3 (e) に示す。今回の結果からは水銀との明確な相関は見られなかった。現時点では水俣湾におけるメチル化のメカニズムが解明されていないため、メチル水の増減と環境の変化を調査し、さらに過去に行ってきた定期採水 (月1回ベース) の調査結果と総合して影響要因を特定する必要がある。

なお、我が国の環境基準 (水質汚濁防止法) では、メチル水銀などのアルキル水銀は検出されないこととなっているが、本研究で採用しているメチル水銀測定法は、公定法 (塩酸性ニトロエーテル抽出-ECD-GLC法) と比較して検出限界が非常に低いため極めて微量なメチル水銀が測定されていた。また、総水銀の環境基準は0.0005mg/L以下であり、現状の水俣湾が十分に満足していることが分かる。

(3) SSの輸送について

本研究は水銀輸送量の算定を目的としているが、その参考とするため、初めにSS輸送量とその卓越方向を求めた。まず、ADCPの反射強度から (1) で述べた方法を用いてSS濃度の鉛直分布を求めた。ただし、ここでは最小値の $\alpha$ を使用した。次に、ADCPより得られた流速とSS濃度よりSSフラックスを求めた。流向データにより、SSフラックスを16方位に分類した。さらに、測定時間間隔 (900秒) と層厚 (1m) を掛け、正反対同士の収支をとることで、観測期間中について各層毎にnetの単位幅当たりSS輸送量を算定した。それを水深積分したものを図-4に示す。ただし、ADCPによる測定では、その超音波が水面における反射の影響を受けるため、水面付近は水深の1割程度厚さの層において、データに信頼性がない (サイドローブ干渉)。今回の観測では、最低潮位を示した時点における水深の9割程度の範囲が観測期間中でデータが全て揃うということになる。その結果、海底面上9m程度までがその範囲であったため、9m層までについて積分して算定した。

netの輸送方向が北 (北北西~北北東) と西 (西~南西) に明確に分かれていることが示された。これは、連続観測を行ったSta.Aの北西方向に存在している裸瀬とその周辺の浅瀬の影響を受けたために、主流方向が二分されたためと考えられる。さらに、北方と比較して西方のSS輸送が大きいことが分かる。

(4) 懸濁態総水銀の輸送について

SS濃度に懸濁態総水銀濃度 (単位懸濁物質あたり、mg/kg) を掛け合わせ、さらに流速と流向を用いること

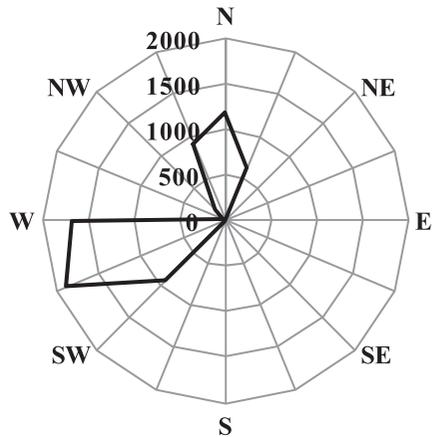


図-4 観測期間中におけるnetの単位幅当たりSS輸送量 (kg/m)

で懸濁態総水銀フラックスを求めた。この際に、総水銀濃度は時間変化を線形的に考慮して使用した。そして、SSの場合と同様に、観測期間中における各層毎の懸濁態総水銀輸送量 (単位幅当たり、net) を算定した。それを水深積分したものを図-5に示す。当然ながらSSと同様に、netの輸送方向が西と北に分断されていることが分かる。しかし、SSとは異なり総水銀は西方よりも北方への輸送が卓越していたことが分かる。これは、水銀濃度が時間的にも変化するため、従来のように観測期間内で水銀濃度を一定と仮定して輸送量を算定することには、算出精度に問題があることを意味している。

最後に、懸濁態総水銀輸送量の算定結果より、西部湾口を通して水俣湾から八代海へ流出する年間総水銀輸送量を推定した。まず、図-5で示されている輸送量のうち、西、西南西、南西の成分を西方向と南方向にベクトル分解し、そのうち西方向成分の輸送量のみを足し合わせることで求めた。そして、これを一年間に引き延ばし、西

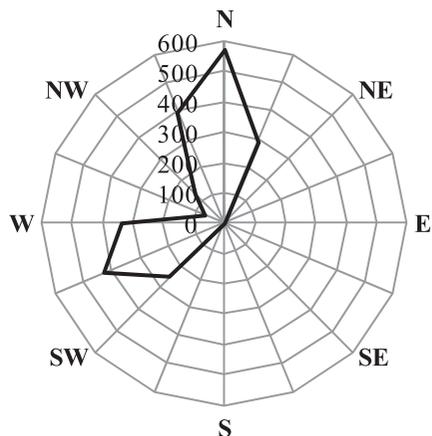


図-5 観測期間中におけるnetの単位幅当たり懸濁態総水銀輸送量 (mg/m)

部湾口の幅 (1200m) を掛け合わせることで換算した。その結果, (1) で得られた $\alpha$ の幅を考慮すると, 一年間で水俣湾から西部湾口を通して八代海へ流出する懸濁態総水銀量は5kg~13kgと算定された。溶存態総水銀は懸濁態より1オーダー低いことや, 北部湾口は西部湾口と比べて幅が1/6程度と狭いことから, おおむね平常時の年間輸送量はこの程度と見積もって良いと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では, 水俣湾における水銀動態の数値モデルの精度検証に必要となる水銀輸送量について, 現状で最も精緻と考えられる観測を行った。その結果, (1) 懸濁態総水銀は底層付近で高いこと, (2) 溶存態総水銀・メチル水銀は水深方向にほぼ一様であり, 一部でメチル化が進行した時期が見られたが, そこでは総水銀が減少していたこと, (3) 一年間に西部湾口から八代海へ流出する懸濁態総水銀は10kg前後であること, などが明らかとなった。

今後, 同様の連続観測を実施し, 今回の結果の再検証を行いたい。また, 現在開発中の水銀動態モデルに必要なモデルパラメータの決定や, 既存の水銀動態モデル (例えば, Zagerら, 2007) とのパラメータ比較を行うために, 影響因子との相関性についても検討していく予定である。

**謝辞:** 本研究の一部は, 平成21年度科学研究費補助金基盤研究B「北部アドリア海ソサ川河口域の高濃度残留水銀の動態に及ぼす密度成層の影響について」(研究代表者: 多田彰秀) により実施された。水俣市漁業協同組合(岩崎巧組合長)に多大な協力を頂いた。さらに, 現地調査において, 九州大学工学部環境流体力学研究室, ならびに長崎大学工学部水圏環境システム工学研究室内の学生諸氏に献身的に協力頂いた。ここに記し, 深甚なる感謝の意を表す。

#### 参 考 文 献

- 赤木洋勝 (1995): 有機水銀汚染-水俣病のその後と海外の実情, 病態生理, Vol. 14, No. 8, pp. 597-604.
- 厚生労働省 (2005): 妊婦への魚介類の摂取と水銀に関する注意事項, <http://www.mhlw.go.jp/>.
- (財) 日本公衆衛生協会 (2001): 水銀汚染対策マニュアル, 89p.
- 水俣市 (2007): 水俣病-その歴史と教訓-, 103p.
- 宮原昭二郎 (1983): 水俣湾からの水銀の移動について, 環境汚染へのとりくみ-重金属の生物影響- (山縣 登, 土井陸雄, 最首 悟, 田口 正, 編), 恒星社厚生閣, pp. 149-161.
- 矢野真一郎・多田彰秀・押川英夫・中村武弘・赤木洋勝・松山明人・富安卓滋・Rudolf Rajar・Milena Horvat (2003): 水俣湾における底泥動態の現地観測, 海岸工学論文集, 第50巻, pp. 1006-1010.
- 矢野真一郎・多田彰秀・松山明人・押川英夫・富安卓滋・赤木洋勝・中村武弘・Rudolf Rajar・Milena Horvat (2004): 水俣湾における微量残留水銀動態に関する現地観測, 海岸工学論文集, 第51巻, pp. 1216-1220.
- 矢野真一郎・田井 明・大淵義剛・多田彰秀・松山明人・Rudolf Rajar (2006): 水俣湾湾口におけるSS輸送の現地観測, 海岸工学論文集, 第53巻, pp. 951-955.
- Francois, R.E. and G. R. Garrison (1982): Sound absorption based on ocean measurements. Part II: Boric acid contribution and equation for total absorption, J. Acoust. Soc. Am., Vol. 72, No. 6, pp. 1879-1890.
- Kudo, A. and S. Miyahara (1984): Mercury dispersion from Minamata Bay to the Yatsushiro Sea during 1975-1980, Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol. 8, pp. 507-510.
- Rajar, R., D. Zagar, M. Centina, H. Akagi, S. Yano, T. Tomiyasu and M. Horvat (2004): Application of three-dimensional mercury cycling model to coastal seas, Ecological Modeling, Vol. 171, pp. 139-155.
- Tomiyasu, T., A. Nagano, N. Yonehara, H. Sakamoto, Rifardi, K. Oki and H. Akagi (2000): Mercury contaminant in the Yatsushiro Sea, south-western Japan: spatial variations of mercury in sediment, Sci. Total Environ., Vol. 257, pp. 121-132.
- Tomiyasu, T., A. Matsuyama, T. Eguchi, Y. Fuchigami, K. Oki, M. Horvat, R. Rajar and H. Akagi (2006): Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan, Sci Total Environ., Vol. 368, pp. 283-290.
- Zagar, D., G. Petkovsek, R. Rajar, N. Sirkic, M. Horvat, A. Voudouri, G. Kallos and M. Cetina (2007): Modelling of mercury transport and transformations in the water compartment of the Mediterranean Sea, Marine Chemistry, Vol. 107, pp. 64-88.