

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21404003

研究課題名（和文）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

研究課題名（英文）Influence of density stratification on the dynamic behavior of high contaminated mercury at the mouth of Soca River in the Gulf of Trieste.

研究代表者

多田 彰秀（TADA AKIHIDE）

長崎大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90144328

研究成果の概要（和文）：

北部アドリア海ソサ川河口域で2009年から2010年に渡って実施した水質観測および採水調査の結果、以下のようなことが明らかとなった。(1)ソサ川からの淡水流入の影響を強く受けて、水深1mから水深2mの表層部近傍で塩淡水成層が形成されている。(2)水俣湾での観測結果と同様に、密度躍層部でメチル水銀濃度の最大値が出現している。(3)メチル水銀と各種水質指標との2変量相関分析結果に基づけば、水温とDOおよびpHに高い相関が確認された。

研究成果の概要（英文）：

In order to realize the influence of density stratification on the dynamic behavior of high contaminated mercury at the mouth of Soca River in the Gulf of Trieste, field observations on water quality and marine water sampling have carried out for two years. The obtained results are as follows; (1)The density stratification between marine water and fresh water often occurs due to the runoff of Soca River significantly. (2)The maximum concentration of methyl-mercury appears close to hypolimnion. (3)The correlation coefficients between methyl-mercury and water temperature, dissolved oxygen are significant.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2010年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：水工学

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：残留水銀の動態，密度成層，形態別水銀濃度，現地観測，数値シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

数千年以上にわたり人類による水銀の利用は続けられてきたが、この間、生物濃縮に起因した水銀中毒症が繰り返し発生してきた。わが国においては、その代表的な事例として熊本・鹿児島両県にまたがる八代海内の

水俣湾沿岸におけるアセトアルデヒド工場からのメチル水銀流出に起因する『水俣病』が挙げられる。水俣湾では1981年～1987年にかけて環境修復事業がなされ、現在では安全宣言が出されている。しかし、未浚渫の海域の底泥中には大量の水銀（無機水銀やメチ

ル水銀)が残留し、無機水銀のメチル化が進行していること、それらは水俣湾から八代海東岸に沿って拡大傾向にあること (Tomiyasuら (2000)) が報告されている。

一方、海外においても海域の水銀汚染事例は数多く存在する。例えば、アドリア海北部に位置するトリエステ湾に注ぐ国際河川ソサ川の河口域 (河口部や干潟、沿岸域も含む) は、スロベニア共和国アドリアの水銀鉱山から約 500 年間にわたって排出し続けた水銀によって高濃度に汚染されている。とくに、融雪洪水時や季節風時 (東北東からの強風) には、密度流や吹送流の発生に伴って高濃度水銀を含有した底泥の溶出や巻上げが顕著に生じ、北部アドリア海トリエステ湾北岸沿いに移流・拡散する現象が確認されており、高濃度水銀による 2 次汚染が顕在化している。

これまでの水銀に関する研究では、水銀の生物濃縮に関する生物学的・生化学的研究が主流であった。上述したような波浪や流れ、密度成層など物理学的外因に伴う底泥中水銀の溶出あるいは巻上げの発生機構に関する定量的な研究は、これまで国内外を問わずほとんど実施されてこなかった。さらに、溶出あるいは巻上げられた残留水銀が潮汐残差流や吹送流、密度流などの流れによって輸送されながら沿岸域を長期に移流・拡散していく過程を流体力学的な観点から把握するとともに、高精度に数値予測できる手法の確立をもなされてこなかったのが現実である。

2. 研究の目的

本研究では、水俣湾 (潮汐流、総水銀で 0.5ppm 以下の微量水銀) とは卓越する流動特性および水銀汚染状況の著しく相違するアドリア海北部のトリエステ湾に注ぐ国際河川ソサ川河口域 (密度流と吹送流が卓越、総水銀で 14ppm 以上の高濃度汚染海域も存在する) に着目し、ソサ川河口域とその外海となるトリエステ湾を含んだ海域において物理学的外因 (波浪や流れ、密度成層等) を正確に把握し、それらに伴って発生する底泥中残留水銀の溶出や巻上げの発生機構およびその基本特性を詳細に解明するとともに、海域内に残留する水銀の動態予測モデルを開発して、長期にわたる残留水銀の広域移流拡散予測シミュレーションを可能とすることを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 融雪洪水時および夏期成層時にソサ川河口域に出現する密度流の実態解明

[a. 平成 22 年 5 月上旬 (融雪洪水時) の現地観測] ソサ川河口域に 1km 間隔の格子網 (4km×4km) を想定し 23 の観測点を設定するとともに、2 台の多項目水質計を駆使して水温、塩分、クロロフィル a (以降、Chl-a と

略記する)、pH および濁度の鉛直分布を測定し、塩淡成層の強度やその水平的な拡がり等の実態を解明する。また、塩淡成層下の 3 次元流動構造については、ADCP の曳航観測を 5 つの観測ライン上 (上述の格子網を構成する 5 つのライン、その延長は 4km) で 3 時間毎に 4 回 (満潮時、下げ潮最強時、干潮時、上げ潮最強時) 行って明らかにする。

[b. 平成 22 年 7 月中旬～8 月下旬 (夏期成層期) の長期連続観測] 平成 21 年 8 月下旬の現地観測結果に基づき、水温成層下で貧酸素現象が顕著に出現するソサ川流軸上の観測地点を 3 点 (河口より下流側の沿岸域に位置する) 選定する。その内 2 点には、海底面より 0.3m および 1.0m の水深に小型メモリー DO 計 (JFE アック株製 Compact-DO) を 1 台ずつ計 4 台設置し、水温成層の発達とともに底層近傍の溶存酸素濃度の時間的変化を長期モニタリングする。他 1 点には、同水深に同小型メモリー DO 計を 1 台ずつ計 2 台設置するとともに、同地点の海底面上に新規購入の海底設置型超音波ドップラー流速計 ((株)ハイドロシステム開発製 超音波式流速・濁度プロファイラー ADC-TP 0.6 MHz) 1 台を沈設して底泥直上近傍の流動特性をも把握する。これらの観測データに基づき、底層近傍での貧酸素水塊の発生・消滅メカニズムを明らかにする。

[c. 平成 22 年 8 月下旬 (夏期成層期) の現地観測] ソサ川の流軸に沿った約 6 km 区間上の 13 ヶ所の観測点において、2 台の多目的水質計を用いて水温、塩分、濁度、pH、Chl-a および DO の鉛直分布を水深 0.5m 毎に計測し、得られた観測データより水温成層に関する縦断特性および溶存酸素濃度の鉛直分布特性などを定量的に解明する。さらに、平成 22 年 5 月上旬 (融雪洪水時) の現地観測の際に設定した 5 つの観測ライン上 (観測ライン 1 つの延長は 4 km) で ADCP の曳航観測を 3 時間毎に 4 回 (満潮時、下げ潮最強時、干潮時、上げ潮最強時) 行って、水温成層下の河川ブルームの平面二次元的特性についても明らかにする。

(2) 底泥中残留水銀および底泥直上の海水中に含まれる水銀の測定

平成 22 年 5 月上旬および平成 22 年 8 月下旬の現地観測でも同様に実施する。すなわち、平成 21 年度と同じ 5 つの採泥・採水地点において、採泥器と採水時の水深が正確にモニタリング可能な新型採水器を用いて、それぞれ底泥コア (コア長約 0.3m) および底泥直上の海水、躍層・表層の海水 (各 2 リッター) が採取される。これらの試料に含まれる水銀濃度については、ヨゼフ・ステファン研究所で

事前処理を行った後、帰国後、鹿児島大学および国立水俣病総合研究センターで分析された。

(3) 底泥中残留水銀のメチル化機構に及ぼす淡水流入（河川水）の影響評価

(1)の[a.平成22年5月上旬（融雪洪水時）の現地観測]および[c.平成22年8月下旬（夏期成層期）の現地観測]の結果に基づいて底泥中と底泥直上海水中の形態別水銀濃度の鉛直分布との照合を行い、ソサ川からの淡水流入に伴う底泥中に含まれる無機水銀のメチル水銀への遷移率の応答を解明する。

4. 研究成果

(1) 北部アドリア海での現地観測

融雪洪水期の2010年5月6日～5月11日、夏季成層期の2010年8月26日～9月1日および秋季循環期の2009年9月9日および2010年10月13日～18日に多項目水質計で得られたデータから、ソサ川河口域 T1 地点における塩分および水温の鉛直分布について図-1に示す。図-1(a)は、塩分の鉛直分布を示しており、全観測日で塩淡成層が発生している。2010年5月9日の観測では、表層で急激に塩分が低下している。これは観測時に降雨が計測されており、ソサ川からの淡水流入の影響を大きく受けたものと判断される。一方、水温の鉛直分布を示す図-1(b)では、塩分の鉛直分布と同様に、全観測日で水温成層が確認される。また、ソサ川河口域では水深が深くなるにつれて水温が上昇している。これもソサ川から流入する冷淡水の影響によって生じた現象であると考えられる。

図-2は、2009年9月9日、2010年5月9日、8月30日、10月15日に観測点 T1 で採水された試料から、ソサ川河口域の総水銀、メチル水銀および総水銀に対するメチル水銀比の鉛直分布を示したものである。2010年5月9日から直上水のデータを取得しているが、北部アドリア海ソサ川河口域の底質には多量の水銀が堆積していることが認められる。とくに、2010年8月30日の採水結果から顕著な数値が検出された。このような、直上水の値を除くと全ての観測に共通して、メチル水銀およびメチル水銀比の数値が塩分および水温の躍層付近でピークに達していることが確認できる。水俣湾および北アドリア海ソサ川河口域は、海象特性が異なるフィールドにも関わらず、共通点として密度躍層付近においてメチル水銀が最大になることが確認された。このことから、メチル水銀の動態と成層発生には関係性があるものと推測される。

また、底泥コアの分析結果に基づけば、海側の観測点からソサ川河口に近づくにつれて、底泥に含まれるメチル水銀濃度が上昇する傾向が確認された。

(2) 統計学的な分析結果

北部アドリア海ソサ川河口域での観測結果から水銀濃度に及ぼす影響要素を明らかにするため、2変量相関分析および重回帰分析を行った。表-1から、ソサ川河口域では有意な相関は得られなかったものの、各種水質指標の中では、水温、DOおよびpHとの相関が最も高いことが確認された。さらに、総水銀に関しては、水温とpHに高い相関が得られた。

表-2は、従属変数をメチル水銀として重回帰分析を行った結果を示す。表-2に示す分析結果に基づけば、メチル水銀の増大に対して濁度が最も影響を及ぼしており、2変量相関分析とは全く異なる結果となった。これは、ソサ川河口域での観測データ数が統計学的方法で分析するには十分でないことを示唆している。

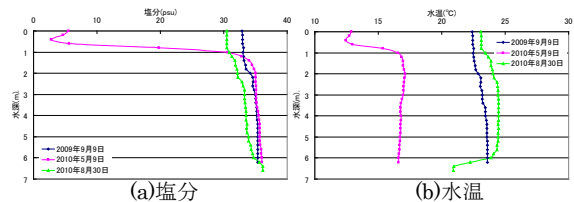


図-1 ソサ川河口域における塩分および水温の鉛直分布（観測地点 T1）

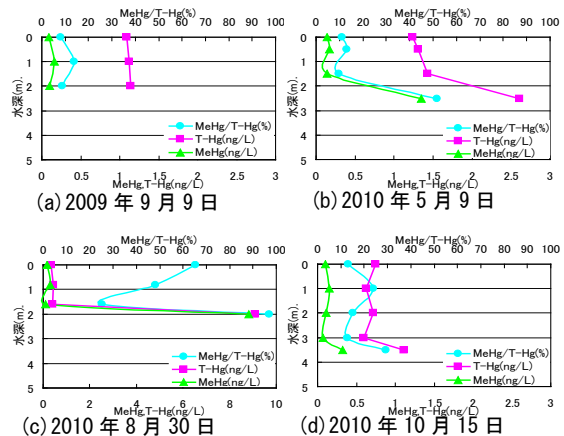


図-2 ソサ川河口域での総水銀、メチル水銀、メチル水銀比の鉛直分布（観測点 T1）

表-1 2変量相関分析の結果

	塩分	水温	D.O	pH	Chl-a	濁度	σ_t
Me-Hg	-0.18	0.32	-0.30	-0.45	0.04	0.14	-0.23
有意確率	0.35	0.09	0.11	0.02	0.83	0.47	0.23
T-Hg	0.36	-0.73	0.36	0.89	0.06	-0.45	0.47
有意確率	0.05	0.00	0.06	0.00	0.74	0.01	0.01

表-2 重回帰分析

R	R ²	調整済みR ²	F 値	有意確率
0.65	0.43	0.27	2.71	0.04
水質指標	非標準化係数	標準化係数	t値	有意確率
海水塩分	-0.01	-0.36	-0.55	0.59
水温	0.00	-0.03	-0.09	0.93
DO	-0.18	-1.13	-1.83	0.08
PH	-0.26	-0.36	-0.61	0.55
クロロ	0.03	0.24	0.41	0.69
濁度	-0.04	-1.00	-1.96	0.06

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① 矢野真一郎, 田井明, 矢野康平, 松山明人, 藤原竜二, 多田彰秀, 園田育子, 水俣湾における海水中の水銀の形態と輸送に関する現地調査, 土木学会論文集B2 (水工学), 査読有, Vol. 68, No. 4, 2012, pp. I_1567 - I_1572.
- ② Matsuyama, A., Eguchi, T., Sonoda, I., Tada, A., Yano, S., Tai, A., Marumoto, K., Tomiyasu, T. and Akagi, H., Mercury Speciation in the Water of Minamata Bay, Japan, 査読有, *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 218, 2011, pp. 399-412.
- ③ 矢野真一郎, 多田彰秀, 田井明, 矢野康平, 井村一樹, 藤原竜二, 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, 土木学会論文集B2 (海岸工学), 査読有, Vol. 66, No. 1, 2010, pp. 961 - 965.

[学会発表] (計3件)

- ① 矢野康平, 矢野真一郎, 田井明, 藤原竜二, 多田彰秀, 松山明人, 園田育子, 水俣湾内における2010年夏季の微量残留水銀の動態, 平成23年度土木学会西部支部研究発表会, 鹿児島大学, 2012年3月3日
- ② Yano, S., Tada, A., Matsuyama, A., Tai, A., Yano, K., Imura, K. and Fujiwara, R., In-site Measurement for Transport of Trace Mercury by Highly-Frequent Water Sampling in Minamata Bay, *Proc. of the 10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Halifax, Canada.*, 2011.07.28, p. 340.
- ③ 矢野康平, 田井明, 矢野真一郎, 井村一樹, 藤原竜二, 多田彰秀, 水俣湾内における浮遊懸濁物の粒度分布特性に関する現地観測, 平成22年度土木学会西部支部研究発表会, 九州工業大学, 2011

年3月5日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多田 彰秀 (TADA AKIHIDE)
 長崎大学・工学部・教授
 研究者番号: 90144328

(2) 研究分担者

富安 卓滋 (TOMIYASU TAKASHI)
 鹿児島大学・理学部・教授
 研究者番号: 60217552

松山 明人 (MATSUYAMA AKITO)
 国立水俣病総合研究センター・疫学研究部・リスク評価室長
 研究者番号: 00393463

矢野 真一郎 (YANO SHIN-ICHIROU)
 九州大学・工学研究院・准教授
 研究者番号: 80274489

(3) 連携研究者

RAJAR RUDOLF
 リュブリャナ大学・名誉教授
 研究者番号: なし

HORVAT MILENA
 ヨゼフステファン研究所・環境科学部長
 研究者番号: なし