

学位論文の要旨

氏名	河野 百合子
学位論文題目	大気中水銀レベル評価におけるバイオモニターとしての 着生シダ植物の検討とインドネシア水銀汚染地域へのその応用

本論文は着生シダ植物を用いた *in situ* バイオモニタリングによる大気中水銀濃度の評価法についてまとめたものである。

第1章は、研究の背景と目的について示した。水銀は広く自然界に存在する微量元素であり、大気・水・地殻といった環境中を化学形の変化を伴いながら循環している。大気はこうした水銀循環における主要なリザーバーの1つである。水銀は自然発生源と人為発生源の双方から大気へ放出されており、人為発生源から大気に放出される水銀の約20%は零細・小規模金採掘（ASGM）から排出されていると見積もられている（UNEP, 2008）。ASGMでは水銀を用いて金を精錬しており、多くの場合、使用された水銀は回収されることなく環境中へ排出されていることが問題となっている。大気中に存在する水銀の90%以上を占める Hg^0 は大気中滞留時間が0.5-2年と長く、沈着するまでに発生地から長距離輸送されるため、水銀の生態系や人体への影響を評価するためには、発生源を中心とする広範囲での継続的な追跡調査（モニタリング）が必要である。水銀の機器による捕集・分析は高選択・高感度のリアルタイム測定が可能であるが、こうした機器は導入コストが高いことや定期的なメンテナンスを必要とするために、通常、観測地点数や設置箇所は制限され、広範囲におよぶ多地点調査は困難となる。一方、調査地に自生する生物を利用した *in situ* バイオモニタリングは広範囲で長期的な調査を安価に、容易に行える方法として用いられているが、これまでの研究では生体中水銀濃度と実際の大気中水銀濃度との関連が明確でないものも少なくない。生体中水銀濃度と実際の大気中水銀濃度との関連性を明確にすることで、より定量的で信頼性のある大気中水銀濃度の評価を行うことが可能になると考えられる。本研究では金アマルガム法による大気中水銀の捕集と調査地に自生する植物（*in situ* バイオモニター）のサンプリングを同時期に行なうことで、*in situ* バイオモニター中水銀濃度とその生育地点周辺の大気中水銀濃度の関連性を明らかにし、その関連性を利用して調査地の大気中水銀レベルを定量的に評価することを目的とした。

第2章では *in situ* バイオモニター中水銀濃度と大気中水銀濃度を明確に対応させるために、多地点における2年間の継続的なサンプリングを試みた。多地点での継続的サンプリングを実行するために、調査地点は鹿児島大学構内に設定し、同大学構内に豊富に自生する常緑性の着生シダ植物ノキシノブを *in situ* バイオモニターとして用いた。ノキシノブは東アジアおよび東南アジアに広く分布する普通種で、野外において発見・採集を容易に行うことができた。2005年12月から2007年11月までの2年間、鹿児島大学郡元キャンパス構内の8地点でノキシノブの成熟した葉を採集し、同時に金アマルガム法による大気中水銀の捕集を行った。それぞれの水銀濃度は湿式分解・還元気化・冷原子吸光度法（CVAAS）と金アマルガム捕集・加熱気化・CVAASにより測定した。各地点の月平均の葉中水銀濃度（dry ベース）と大気中水銀濃度はそれぞれ $34.2 \pm 20.3 \text{ ng g}^{-1}$ ($n = 173$) と $2.6 \pm 1.9 \text{ ng m}^{-3}$ ($n = 175$) であった。葉中水銀濃度と大気中水銀濃度との間には有意な ($p < 0.001$) 相関がみられ、特に葉中水銀

濃度は葉の採集時期から過去約半年間（5-8カ月間）平均の大気中水銀レベルと高い相関を示した($r_s = 0.74-0.77$)。この相関関係から、葉中水銀濃度と大気中水銀レベルの関係式を導出し、その式を用いて葉の水銀濃度から大気中水銀レベルを算出した。計算値とそれに対応する実測した大気中水銀濃度の6カ月間平均値を比較すると、計算値と実測値はよく一致していたことから、ノキシノブを *in situ* バイオモニターとして用いることで調査地の過去半年間の大気中水銀レベルを評価できることが示された。

第3章では、インドネシアの水銀汚染地域において、*in situ* バイオモニタリングの利点を活かした大気中水銀濃度の評価を試みた。水銀を用いた金精錬（ASGM）が行なわれているインドネシア共和国西ジャワ州ボゴール県を南西から北東に流下するチカニキ川流域の源流域から約25km下流までを調査地域に設定した。2008年2-3月、10-11月と2009年10-11月に Site A-I の中の28地点で自生するシダ植物（シマオオタニワタリ）と金アマルガム法による大気中水銀のサンプリングを行なった。チカニキ川沿いの Site B, C, E, F および G の集落内では水銀を用いた金精錬が行われており、特に Site B と C では集落内のほぼ全域で多数の精錬小屋が確認された。Site A, D, H および I では精錬活動は確認されなかった。水銀濃度測定はそれぞれ第2章と同様に行った。

大気中水銀濃度は、金精錬の行われている集落の方が精錬を行っていない地域に比べ、約5-5000倍高いことが示された（それぞれ、 $39-26 \times 10^3 \text{ ng m}^{-3}$, $5.1-8.3 \text{ ng m}^{-3}$ ）。さらに、Site C から約1kmの距離にあり、金精錬を行っていない Site D においても、大気中水銀濃度は、Site C の10km下流にある Site I に比べて有意に高く、金精錬活動を通じて大量に大気中に排出された水銀は約1km先にまで及んでいることが示唆された。また、Site A, C および I における24時間から48時間連続の大気中水銀捕集と濃度測定の結果、Site A, I においては気象要因によると考えられる大気中水銀濃度の変動が、Site C では精錬活動によると考えられる大気中水銀濃度の大きな変動が示された。

チカニキ川流域のシマオオタニワタリの葉中水銀濃度は大気中水銀濃度と類似の分布傾向を示し、両者の間には有意な相関 ($p < 0.001$) が得られたことから、シマオオタニワタリの葉中水銀濃度は生育地点周辺の大気中水銀濃度を反映していることが示唆された。次に、シマオオタニワタリの葉に蓄積された水銀量から定量的に大気中水銀レベルを評価するための回帰式の導出を試みた。各地点の大気中水銀濃度変動の影響とシマオオタニワタリの葉中水銀濃度の個体差の影響を少なくするために、複数地点から大気中水銀とシマオオタニワタリをサンプリングできた Site のデータセットを回帰式の導出に用いた。大気中水銀濃度に対して、シマオオタニワタリの葉中水銀濃度をプロットすると高い相関係数を持つ直線となった。その直線関係から得られた回帰式を用いてシマオオタニワタリの葉中水銀濃度から調査地点の平均的な大気中水銀レベルの評価を行なった結果、ほとんどの地点の評価値は実測して得られた大気中水銀濃度と一致していた。しかし、精錬小屋から約100m離れた地点では、実測した大気中水銀濃度 (102 ng m^{-3} , 114 ng m^{-3}) より7-8倍高い評価値 (842 ng m^{-3} , 846 ng m^{-3}) が示された。この地点は精錬作業工程や風向きによっては、大気中水銀濃度が極めて高くなると推測される。大気中水銀の実測値は捕集時の一時的な大気中水銀濃度であるのに対し、シマオオタニワタリの葉中水銀濃度から評価された値はそのような短時間の変動を均した大気中水銀レベルを反映していると考えられる。

第4章では *in situ* バイオモニターによる大気中水銀レベルの定量的評価手法について総括した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第339号	氏名	河野 百合子
審査委員	主査	富安 卓滋	
	副査	佐藤 正典	宮本 旬子
		松山 明人	

学位論文題目

大気中水銀レベル評価におけるバイオモニターとしての着生シダ植物の検討とインドネシア水銀汚染地域へのその応用

(Study on the availability of epiphytic ferns as biomonitors to estimate atmospheric mercury levels and its application in the mercury contaminated area, Indonesia)

審査要旨

提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は着生シダ植物を用いた *in situ* バイオモニタリングによる大気中水銀濃度の評価法について述べたもので、全文4章より構成されている。第1章は研究の背景と目的について示した。第2章では東アジアおよび東南アジアに広く分布する普通種で、鹿児島大学構内に豊富に自生する常緑性の着生シダ植物ノキシノブを *in situ* バイオモニターとして用い、バイオモニター中水銀濃度と大気中水銀濃度を明確に対応させるために、多地点における2年間の継続的なサンプリングを実施した。その結果、葉中水銀濃度と大気中水銀濃度との間には有意な ($p < 0.001$) 相関がみられ、特に葉中水銀濃度は葉の採集時期から過去約半年間 (5-8か月間) 平均の大気中水銀レベルと高い相関を示した ($r_s = 0.74-0.77$)。この相関関係から、葉中水銀濃度と大気中水銀レベルの関係式を導出し、その式を用いて葉の水銀濃度から大気中水銀濃度を見積もったところ、その値は、実測した大気中水銀濃度の6か月間平均値とよく一致していた。すなわちノキシノブを *in situ* バイオモニターとして用いることで調査地の過去半年間の大気中水銀レベルを評価できることが示された。第3章では、水銀を用いた金精錬が行なわれているインドネシア共和国の水銀汚染地域において、*in situ* バイオモニタリングの利点を活かした大気中水銀濃度の評価を試みた。小規模金採掘を行っている地域は、都市を離れた山間部などにあることも多く、機器を用いた調査の実施には制約が伴う事も少なくない。このようなケースにおいて、*in situ* バイオモニタリングは極めて有用な手法となる。*in situ* バイオモニターとして調査地点周辺に自生するシダ植物 (シマオオタニワタリ) に着目し、大気中水銀濃度と植物体中水銀濃度を比較したところ、両者の間には有意な相関 ($p < 0.001$) が得られ、シマオオタニワタリの葉に蓄積された水銀量から定量的に大気中水銀レベルを評価するための回帰式を導出することができた。その回帰式を用いると、ほとんどの地点の評価値は実測して得られた大気中水銀濃度と一致しており、シマオオタニワタリがこの地域における有用なバイオモニターになることが示された。汚染地域周辺では、大気中水銀濃度が作業行程などによって激しく変動しているため、機器による短時間・低頻度のサンプリングでは水銀レベルの実態の把握は困難である。一方で、植物体の葉を用いることで、これらの変動をふまえたより実情に合った大気中水銀レベルの評価が可能となった。第4章では *in situ* バイオモニターによる大気中水銀レベルの定量的評価手法について総括した。

以上、本論文は、植物体中水銀濃度と大気中水銀濃度の関連性を明らかにするとともに、実際の汚染地域における大気中水銀濃度を評価する際の有用なモニタリング手法を提案するものである。これらは環境化学分野において評価されるべき重要な成果であり、審査委員会は博士 (理学) の学位論文として合格と判定した。

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第339号	氏名	河野 百合子
審査委員	主査	富安 卓滋	
	副査	佐藤 正典	宮本 旬子
		松山 明人	
<p>平成22年7月21日16時00分から行われた学位論文発表会において、学位論文の内容が説明され、その後質疑応答がなされた。主な質疑応答を以下に記すが、いずれの質疑に対しても的確な回答が得られた。</p> <p>[質問1] ノキシノブの不定根の水銀の由来はなにか。 [回答1] ノキシノブは樹幹表面に着生しているので、樹皮に付着していた水銀由来であると考えられる。</p> <p>[質問2] 近年、樹幹を流れる水を通じた水銀の湿性沈着過程が注目されているが、ノキシノブの不定根にはそのような水銀が取り込まれているのか。 [回答2] ノキシノブの不定根に樹幹流から水銀が取り込まれていることは十分考えられる。</p> <p>[質問3] 第2章と第3章では別の調査地域で別種の着生シダを用いて検討し、それぞれで大気中水銀と植物中水銀濃度との関係式を導出しているが、それぞれの結果を比較して、どちらの感度がいいといった検討はされているのか。 [回答3] 第2章は日本国内の水銀発生源のない、バックグラウンド地域での結果であり、第3章は明確な水銀発生源のある地域で得られた結果なので、各調査地域の状況、水銀レベル、およびその評価法は異なることから両者を単純に比較することはできない。</p> <p>[質問4] 水銀は大気からシダの葉にどのように取り込まれるのか。 [回答4] 今回用いたシダ植物の葉については大気からの水銀の取り込み経路についての検討は行っていないが、他の植物の葉について、気孔からの水銀取り込みとそれ以外の葉表面からの直接的な取り込み経路が存在することが報告されている。</p> <p>[質問5] シダを用いたバイオモニタリングのアイデアのオリジナルはどこにあるのか。 [回答5] これまでの大気中水銀のバイオモニタリングには地衣類や蘚苔類が主に用いられており、シダ植物の適用は報告されていない。</p> <p>[質問6] それら地衣類や蘚苔類と比較してシダを用いることの利点・欠点は何か。 [回答6] これまでのバイオモニタリングは北欧米を中心に行なわれており、用いられる地衣類や蘚苔類も北欧米を中心に生息する種が対象とされてきた。本研究は中から低緯度地域で調査を行なっており、そうした地衣類や蘚苔類の採集が難しい地域において、シダ植物の採集は容易に行なうことができた。</p> <p>[質問7] 生体内の水銀濃度から大気中水銀濃度の評価について、先行研究の結果と今回得られた結果の精度をRSD値などで比較するとどうか。 [回答7] 水銀発生源周辺で栽培したホソムギ中の水銀濃度と栽培期間中の大気中水銀濃度との関連を報告した先行研究において、ホソムギ中の水銀濃度が100 ppbの場合、95%予測区間より、大気中水銀濃度は10-30 ng m⁻³と評価されている。本研究のノキシノブを用いた場合、ノキシノブの水銀濃度が50 ppbの場合、同様に、大気中水銀濃度は1.5-6.5 ng m⁻³と評価される。RSD値は同程度だが、ノキシノブはより低濃度の濃度範囲で利用可能であり、かつ、自生種を用いていることから、ホソムギ栽培による評価よりもより簡便な手法であるといえる。</p> <p>[質問8] シダの葉に蓄積される水銀の許容量などは検討されているのか。 [回答8] 今回の結果からでは葉に水銀がどのぐらい蓄積され得るかを判断することはできないが、そのような点を明らかにすることは今後の課題だと考えられる。</p> <p>以上の結果から、審査委員会は、申請者が博士後期課程の修了者としての十分な学力と見識を有するものと認め、博士（理学）の学位を与えるに足る資格を有していると判定した。</p>			