

令和元年6月24日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K16187

研究課題名(和文) 大気中水銀同位体分析による発生源近傍および広域的な水銀拡散の実態把握

研究課題名(英文) Investigation of dynamics of atmospheric mercury using Hg isotope analysis

研究代表者

山川 茜 (Yamakawa, Akane)

国立研究開発法人国立環境研究所・環境計測研究センター・主任研究員

研究者番号：00720286

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：水銀は地球規模に広がる汚染物質である。大気中水銀の循環について理解を深めるためには、発生源の特定が重要である。本研究は、発生源および動態調査のトレーサーとしてその有効性が期待されている水銀同位体比を利用し、沖縄県辺戸岬のガス状原子状水銀(GEM)についての取得を試みた。その結果、GEMの水銀同位体比に季節変動があり、GEMの ^{202}Hg 値と、夏季のCOおよびPM_{2.5}濃度との間に明確な相関関係が示された。後方流跡線や気象データとの解析により、GEMの発生源は沖縄以南にある可能性が示された。また本研究では、大気中水銀の端成分調査として自然発生源および人為的発生源の同位体分析を取得した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水俣病を経験した我が国では、水銀による環境問題として「限定された地域の汚染」というイメージが強い。しかし近年は、水銀は様々な化学形態をとりながら、大気、海洋、陸域など複数の環境媒体へと汚染域を拡大する「広域汚染物質」という認識が広まりつつある。将来拡大するかもしれない水銀汚染への未然防止策として、水銀の排出・拡散の実態を明らかにすることは極めて重要な課題である。そこで本研究では、大気中水銀の定量および同位体分析に基づく排出源周辺および広域汚染の実態を調査し、水銀の環境動態について新たな知見を得ることを目的とした。

研究成果の概要(英文)：Mercury (Hg) is a globally spread pollutant. For better understanding of the Hg atmospheric cycling, it is important to characterize Hg emission sources, such as anthropogenic and natural, and link the sources to Hg exposure of the environmental system. Since the utility of Hg isotopic ratios in atmospheric mercury has been discussed to understand its source(s), we aimed to obtain Hg isotopic compositions of gaseous elemental mercury (GEM) at background site, the Cape Hedo, Okinawa. Our annual monitoring results showed a seasonal trend especially for ^{202}Hg values. We also observed clear positive correlations between ^{202}Hg values of GEM, and CO and PM_{2.5} concentrations in the summer. According to the back-trajectory and meteorological data, the GEM might be derived mainly from the southwest, and mixed with background air in the summer. In this study, Hg isotopic compositions of volcanic and incinerator gases were obtained.

研究分野：地球化学、環境化学

キーワード：大気中水銀 水銀同位体分析 CHAAMS

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水銀は有害金属類の中で最もリスクが高いものの一つである。人間活動に伴う環境への水銀排出がもたらす影響を懸念し、適切な管理を目的として、国際条約「水銀に関する水俣条約」が2013年に採択、2017年に発行された。大気中に排出されたガス状の水銀は、発生源から遠く離れた場所に沈着して水銀汚染を引き起こす。特に日本は、化石燃料の燃焼に伴う水銀の大気放出の増加が著しい東アジア諸国の風下に位置するため、水銀の環境動態に関する一次的な情報として大気中水銀濃度の観測は重要であり、国内では平成19年度より沖縄県辺戸岬にて実施されて来た。申請者はこれまでに実施してきた、精密同位体分析による物質の起源推定に着想を得て、大気中水銀同位体分析に基づいた本研究の提案に至った。

2. 研究の目的

本研究は、大気中水銀の発生源を明らかにすることを目的とし、従来の濃度情報に加えて、水銀同位体分析という新たな手法を用いることとした。水銀には7つの同位体があり、環境中で生じる物理・化学・生物学的反応プロセスによって同位体比が変動する。この同位体比の変動は「同位体分別」と呼ばれ、質量数に依存する同位体分別 (Mass Dependent Fractionation: MDF) および質量数に依存しない同位体分別 (Mass Independent Fractionation: MIF) があり、反応プロセスによって同位体分別の程度が異なる。この同位体情報を発生源から沈着地を媒介する大気について取得することは、水銀の環境動態の解明という本研究領域の到達目標に不可欠であった。大気中の水銀は、主に三つの化学形態 (原子状水銀 ($\text{Hg}^0_{(g)}$ 、GEM)、ガス状酸化態水銀 ($\text{Hg}^{2+}_{(g)}$ 、GOM)、粒子状水銀 ($\text{Hg}_{(p)}$ 、PBM)) からなる。大気水銀の95%以上を占めるGEMは、難水溶性のため降水過程による大気からの除去が生じにくく、大気中の滞留期間が約1年と長い。GEMは排出源から地表に到達するまでに数千kmも輸送され、広域汚染の調査に適しているため、本研究では調査対象をGEMとした。

本研究は、マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析計 (MC-ICP-MS) を用いた高感度・高精度な水銀同位体分析法を用いて、(1)大気中水銀の広域的な輸送の実態把握として、国内の発生源による影響を直接受けにくい地点 (バックグラウンド地点) である沖縄県辺戸岬のGEMの定量・同位体比の年間モニタリングを実施し、国外から輸送される水銀の発生源を明らかにすることを目的とした。また、(2)大気中水銀の発生源として、火山および廃棄物焼却施設から直接GEMを捕集し、同位体比を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

GEMの捕集・前処理

(1) 国立環境研究所辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション (CHAAMS)

辺戸岬における大気中GEMの観測結果 (図1) で確認できるように、GEMには一定時期とスパイク状に高濃度になる時期がある。本研究では、濃度が一定となる時期を「バックグラウンド大気」、スパイク状に高濃度になる時期を「発生源由来の大気」とし、両大気の捕集を試みる必要があった。また、季節によって輸送される気団が異なるため、季節ごとの発生源を明らかにするためには、年間を通じての調査が重要であった。そこで本研究では、GEMの連続・自動捕集装置を開発した。

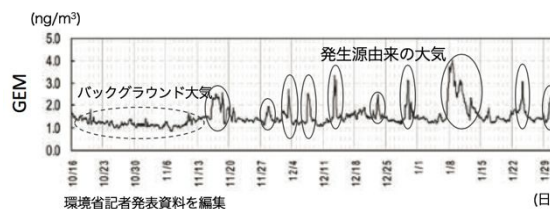


図1: CHMAASにおけるGEM濃度観測データ

そこで本研究では、GEMの連続・自動捕集装置を開発した。

GEMの捕集では、日本インスツルメンツ社製の水銀捕集管を利用し、金アマルガムとして水銀のみを濃縮した。水銀捕集管にエアポンプを接続し、72時間の連続捕集を実施した。2016年12月から2017年12月までGEMを捕集したが、2017年2月は自動捕集装置のメンテナンスのために利用を停止し、9月は台風の影響を避けるために利用を停止した。水銀捕集管に吸着したGEMは、加熱気化法によって捕集液に吸収させた。捕集液には過マンガン酸カリウム溶液および硫酸の混合溶液を、キャリアガスには不活性ガスである窒素ガスを用いた。その後、過マンガン酸カリウム溶液の赤紫色が脱色し透明になるのを目印に、還元剤である塩酸ヒドロキシルアミンを添加し、過剰な過マンガン酸カリウム溶液を失活させることで、溶液を安定化させた。

(2) 火山および廃棄物焼却施設

火山ガスについては、北海道の樽前山および十勝岳 (62-2 火口、大正火口)、大分県の九重山にて実施した。捕集法および前処理法については、(1)と同様、金アマルガム法および加熱気化法を用いた。廃棄物焼却施設については、三ヶ所で捕集を実施した。捕集法は、過マンガン酸カリウム溶液および硫酸の混酸にGEMを吸収させた後、塩酸ヒドロキシルアミンを添加して溶液とした。

水銀同位体分析

水銀同位体分析は、MC-ICP-MS (Nu社製 Nu Plasma II) に、試料導入系として還元気化装置 (CETAC社製 HGX-200) を接続した。また、質量差別効果の補正にタリウム (NIST SRM

977) を脱溶媒装置 (CETAC 社製 Aridus II) から導入した。

水銀同位体組成を扱う際、国際標準試料物質 (NIST SRM 3133) と比較したズレを千分率 (‰、パーミル) で表す。

$$^{***}\text{Hg} (\text{‰}) = [(^{***}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{sample}} / (^{***}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{NIST SRM 3133}} - 1] \times 1000$$

***: 196, 199, 200, 201, 202, 204

多くの場合、自然界で生じる化学反応では、同位体分別は質量差に依存する (MDF)。これに対し、質量差に依存しない同位体分別も報告されている (MIF)。水銀同位体組成については、理論上では ^{202}Hg に対する他の同位体の 値の割合は、 $^{199}\text{Hg}/^{202}\text{Hg} = 0.252$ 、 $^{200}\text{Hg}/^{202}\text{Hg} = 0.502$ 、 $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg} = 0.752$ 、 $^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg} = 1.492$ となる (Blum and Bergquist, 2007)。この関係が成り立っている状態が MDF であり、MIF はその理論値からのズレとなる (例えば、 $^{199}\text{Hg} = ^{199}\text{Hg} - (^{202}\text{Hg} \times 0.252)$)。本研究では、分析の精度管理のために、国際的に用いられている二次標準試料 (NIST RM 8610、UM Almaden) を繰り返し測定した。

4. 研究成果

(1) 国立環境研究所辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション (CHAAMS) 沖縄県辺戸岬における GEM 濃度、MDF ($\delta^{202}\text{Hg}$)、MIF ($\Delta^{199}\text{Hg}$) の推移およびそれぞれの関係性を図 2 に示す。その結果、GEM 濃度の高い夏は、 $\delta^{202}\text{Hg}$ は負、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ はゼロに近い値となり、それ以外の季節の $\delta^{202}\text{Hg}$ はゼロに近い値、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ は負であった (図 2a,b,c)。また、GEM 濃度および $\delta^{202}\text{Hg}$ と $\Delta^{199}\text{Hg}$ には顕著な相関があることが示された (図 2d,e、*夏のデータを緑、それ以外の季節のデータを黒とした)。先行研究では、人為起源の GEM は、バックグラウンドの TGM (= GEM + GOM) よりも低い $\delta^{202}\text{Hg}$ を示すことが報告されている (Yu et al., 2016)。CHAAMS の GEM は夏に GEM 濃度が高くなり、 $\delta^{202}\text{Hg}$ が低いため、人為起源からの影響を示している可能性がある。

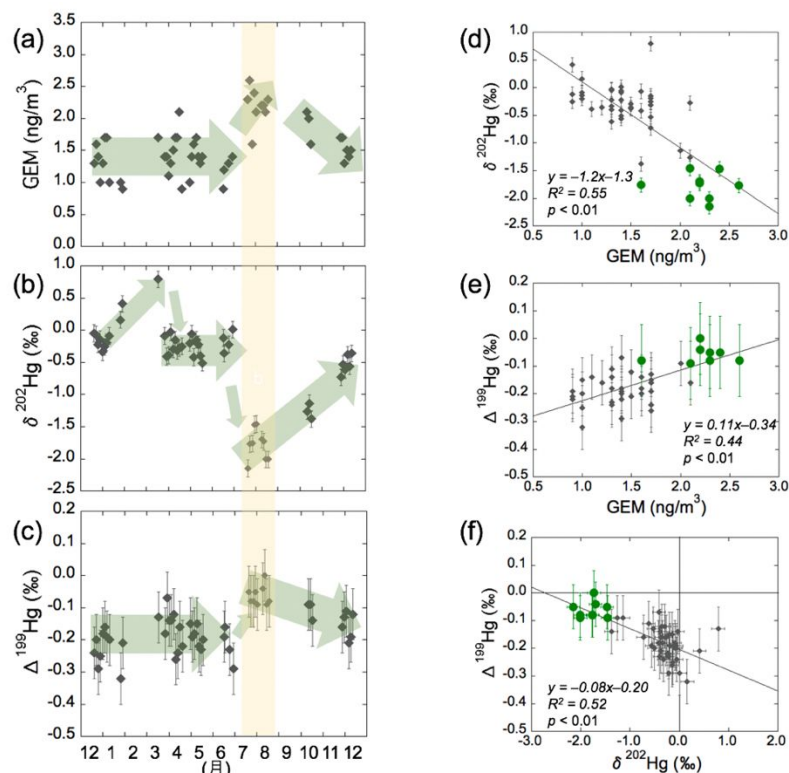


図 2 : CHAAMS における水銀濃度・同位体比の推移とそれぞれの関係性

また、夏の GEM の $\delta^{202}\text{Hg}$ には顕著な CO および PM2.5 の相関が見られ、また O_3 との相関もあることから (図 3a,b,c) 夏とそれ以外の時期で GEM の発生源が異なることが示された。また、環境省大気汚染物質広域監視システムそらまめ君 (<http://soramame.taiki.go.jp>) による沖縄県内の O_x 濃度の推移を見ると、 ^{202}Hg が低い期間には、小さくはあるが O_x の上昇が見られる (図 3d)。このピークは辺戸岬以南の那覇や宮古島でも観測されている。このことより、GEM の発生源は沖縄以南にある可能性が示された (Yamakawa et al., 2019)。今後、大気中水銀の発生源や動態について詳細な情報を得るためには、大気中に極微量にしか存在しない $\text{Hg}^{2+}_{(g)}$ および $\text{Hg}_{(p)}$ について、水銀同位体比を得るための捕集方法の開発が必要となるであろう。

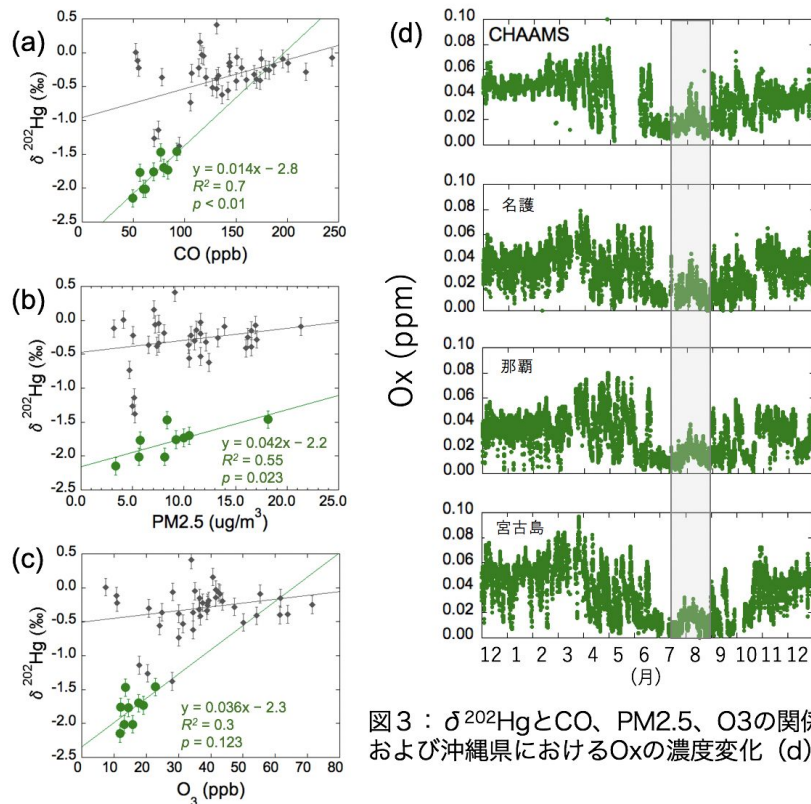


図3： $\delta^{202}\text{Hg}$ とCO、PM2.5、O₃の関係 (a,b,c) および沖縄県におけるO_xの濃度変化 (d)

(2) 火山および廃棄物焼却施設

火山ガスの捕集時の火口直上の温度およびSO₂濃度を表1に示す。また、GEMの捕集時間・流量およびHg濃度から算出したGEM濃度についても表1に示した。火山ガスおよび廃棄物焼却施設から排出されたGEMのMDF ($\delta^{202}\text{Hg}$) およびMIF ($\Delta^{199}\text{Hg}$) について図4に示す(図中のVulcanoはイタリアヴェルカーノ島の火山ガスのデータ、Zambardi et al., 2009)。また、火山ガスのSO₂濃度および $\delta^{202}\text{Hg}$ の図を図4bに示す。火山ガスの水銀同位体比は $\delta^{202}\text{Hg}$ についてはバリエーションが見られるものの、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ についてはゼロに近い値となった(図4a)。 $\delta^{202}\text{Hg}$ とSO₂濃度に負の相関が示されたが、この原因については明らかではない(図4b)。本研究では、発生源近傍での水銀動態の実態把握を目的としていたため、発生源からサンプリング地までの距離と定量値・同位体比の関係を調べるのが重要であった。そのため、九重山について火口から約50m離れた場所でGEMおよび土壌表層の捕集を行なったが、同位体分析に必要な水銀濃度は得ることができなかった。すなわち、九重山についてはGEMの拡散が速いことが予想できたが、九重山は5つの火口で最も水銀濃度が低いため、樽前山のような高濃度の領域では、近隣大気・土壌への影響がある可能性がある。これについては、引き続き調査が必要である。廃棄物焼却施設で捕集したGEMは、 $\delta^{202}\text{Hg}$ についてはバリエーションが見られるものの、いずれも $\Delta^{199}\text{Hg}$ についてはゼロに近い値となった(図4c)。焼却物の種類によっても水銀濃度および同位体比に変化があることが考えられたが、濃度および同位体比に相関は見られなかった。大気中水銀の水銀同位体比を発生源調査に用いる場合、端成分として発生源そのもののデータが必要である。国内における水銀の主要排出源は、廃棄物焼却施設以外に、セメント製造施設、非鉄金属製造施設、鉄鋼製造施設等があるため、それぞれについて同位体比を取得することが重要となるであろう。

表1：火山ガスの捕集時の温度・濃度・捕集条件

	温度	SO ₂	捕集時間	流量	Hg	
	[°C]	[ppm]	[min]	[m ³]	[ng]	[ng/m ³]
樽前山 A	548	5	38	0.081	180	2222
樽前山 B	401	10	31	0.009	313	34778
十勝岳 62-2火口	ND	10	23	0.074	17	230
十勝岳 大正火口	297	20	2	0.006	20	3333
九重山	95	5	109	0.309	10	32

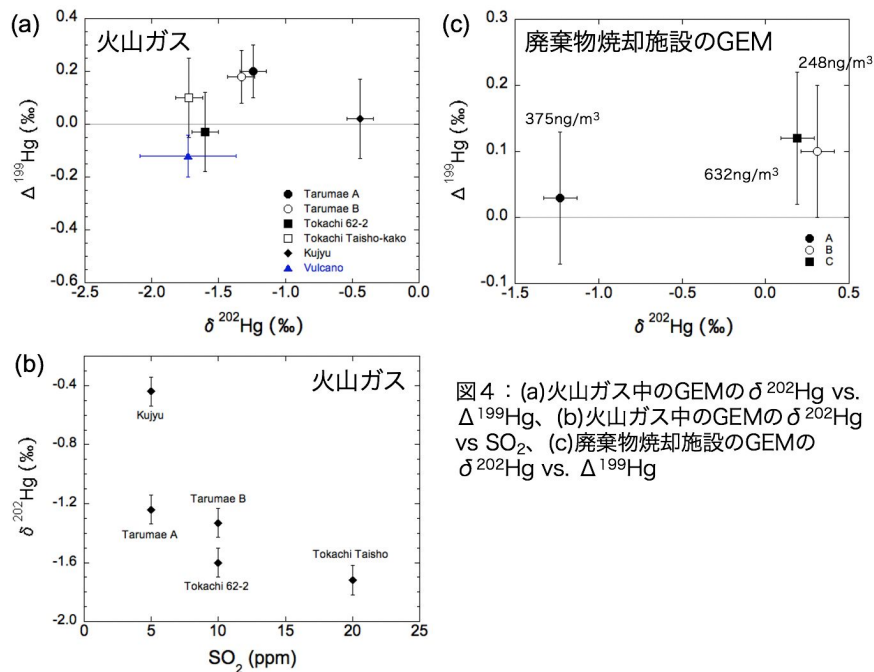


図4：(a)火山ガス中のGEMの $\delta^{202}\text{Hg}$ vs. $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、(b)火山ガス中のGEMの $\delta^{202}\text{Hg}$ vs SO_2 、(c)廃棄物焼却施設のGEMの $\delta^{202}\text{Hg}$ vs. $\Delta^{199}\text{Hg}$

< 引用文献 >

- ・ B. A. Bergquist and J. D. Blum, Mass-dependent and-independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems, *Science*, 2007, 318, 417–420.
- ・ B. Yu, X. Fu, R. Yin, H. Zhang, X. Wang, C. J. Lin, C. Wu, Y. Zhang, N. He, P. Fu, Z. Wang, L. Shang, J. Sommar, J. E. Sonke, L. Maurice, B. Guinot and X. Feng, Isotopic composition of atmospheric mercury in China: new evidence for sources and transformation processes in air and in vegetation, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 50, 9262–9269.
- ・ A. Yamakawa, A. Takami, Y. Takeda, Y. Kaji, S. Kato. Emerging investigator series: investigation of mercury emission sources using Hg isotopic compositions of atmospheric mercury at the Cape Hedo Atmosphere and Aerosol Monitoring Station (CHAAMS), Japan. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, 21, 809–818, 2019. DOI: 10.1039/C8EM00590G.
- ・ T. Zambardi, J. E. Sonke, J. P. Toutain, F. Sortino and H. Shinohara, Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy), *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, 277, 236–243.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- (1) A. Yamakawa, A. Takami, Y. Takeda, Y. Kaji, S. Kato. Emerging investigator series: investigation of mercury emission sources using Hg isotopic compositions of atmospheric mercury at the Cape Hedo Atmosphere and Aerosol Monitoring Station (CHAAMS), Japan. *Environmental Science: Processes & Impacts* 1, 809-818, **2019**. (DOI: 10.1039/C8EM00590G) 査読有

〔学会発表〕(計3件)

- (1) 山川茜, 高見昭憲, 加藤俊吾, 梶井克純、第28回環境化学討論会、「大気中水銀同位体分析：沖縄県辺戸岬での季節変動調査」2019年6月12日(浦和、埼玉)
- (2) A. Yamakawa, A. Takami, Y. Takeda, Y. Kaji, S. Kato. Hg isotopic measurements for atmospheric mercury at the Cape Hedo Atmosphere and Aerosol Monitoring Station (CHAAMS), Japan. *European Winter Conference on Plasma Spectrometry*, 7th, Feb. 2019 (Pau, France).
- (3) 山川茜、第27回環境化学討論会、国立環境研究所シンポジウム東アジアの越境大気汚染—国立環境研究所辺戸岬観測ステーションでの成果を中心に—、「大気中水銀同位体分析～辺戸ステーションでの長期観測～」2018年5月25日(那覇、沖縄)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。