

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K12362

研究課題名（和文）水銀同位体分析法を用いた大気中水銀の沈着メカニズム調査

研究課題名（英文）Investigation of deposition mechanism 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・環境リスク・健康領域・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）：本研究は、大気中水銀の沈着に関する反応プロセスの理解を目標とし、ハワイ島にある米国の気象観測所、マウナ・ロア観測所（MLO）で採取した大気中ガス状原子状水銀（GEM）について水銀同位体分析を実施することとした。MLOにおけるGEMの $^{202}\text{Hg}$ は、他の山岳地帯から得られた同位体比よりも低い値となった。マウナロアの独特な大気条件（日中は上り坂の風、夜間は下り坂の風）は、地上および対流圏由来のGEMの混合を生じ、同位体組成に影響を与えたと考えられる。また、偶数および奇数の非質量依存型同位体分別の痕跡より、GEMからガス状酸化態水銀（GOM）の酸化、およびGOMから粒子状物質への分配が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水銀は様々な発生源から大気中へと放出され、乾性および湿性沈着によって大気から除去される。地上へと沈着した水銀の一部は、微生物との反応によって有害な有機水銀となり、食物連鎖を通じて生物濃縮される。水銀の人間および野生生物への健康リスクを評価するためには、特に沈着プロセスの解明が鍵を握る。そこで本研究では、GEMの水銀同位体分析に基づく大気中水銀の沈着について知見を得ることを目的とした。

研究成果の概要（英文）：The objectives of this study were to understand the reaction processes associated with atmospheric mercury deposition and to perform mercury isotopic analysis of atmospheric gaseous atomic mercury (GEM) collected at the Mauna Loa Observatory (MLO). The  $^{202}\text{Hg}$  of GEM at MLO was lower than isotopic ratios obtained from other mountain sites. The unique atmospheric conditions at Mauna Loa (upslope winds during the day and downslope winds at night) may have caused mixing of GEM in the ground and troposphere. Even and odd mass independent isotopic fractionation of GEM suggests that oxidation of gaseous oxidized mercury (GOM) from GEM, and partitioning of GOM to particulate matter.

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 マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析計 マウナロア観測所

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水銀は様々な発生源から大気中へと放出され、乾性および湿性沈着によって大気から除去される。地上へと沈着した水銀の一部は、微生物との反応によって有害な有機水銀となり、食物連鎖を通じて生物濃縮される。全球的な水銀循環を理解する上で、大気中に水銀が放出されてから沈着するまでの一連の挙動の実態把握は極めて重要であるが、水銀の化学的挙動の複雑さが故に、不明な点が多い。

大気中において、水銀の大部分はガス状の原子状水銀( $\text{Hg}^0_{(g)}$ 、gaseous elemental mercury、GEM)として存在するほか、二価水銀( $\text{Hg}^{2+}_{(g)}$ 、gaseous oxidized mercury、GOM)および粒子状水銀( $\text{Hg}_{(p)}$ 、particulate-bound mercury、PBM)が存在する。GEMは反応性が低く水に溶けにくいことから大気中から除去されにくく、大気中の滞留期間は半年から1年と長い為、広域的に輸送される。その輸送中に、GEMの酸化によりGOMが生成され、乾性沈着および湿性沈着を生じる。また、GOMが粒子に吸着または粒子内に取り込まれることでPBMが生成され、地上へと沈着する。つまり、GEMは長距離輸送、GOMおよびPBMは大気からの除去を明らかにする上で重要な指標となる。そのため、1996年に開始したカナダでの地域レベルのモニタリングネットワーク(Canadian Atmospheric Measurement Network、CAMNet)をはじめとして、アメリカ(Atmospheric Mercury Network、AMNet)やヨーロッパ(Global Mercury Observation System、GMOS)等のネットワークによって大気中水銀の連続観測が実施されている。水銀の人間および野生生物への健康リスクを評価するためには、特に沈着プロセスの解明が鍵を握る。

2. 研究の目的

水銀は有害金属類の中で最も健康リスクの高い元素の一つである。水俣病を経験した日本では、水銀の環境問題は局所的な汚染というイメージが強いが、近年では水銀は様々な形態に変化しながら広域的に汚染を拡大することも知られている。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・沈着の実態を明らかにすることは極めて重要な課題である。

本研究は、大気中水銀の沈着に関する反応プロセスの理解を目標とし、ハワイ島にある米国の気象観測所、マウナ・ロア観測所(以降、MLOと記載)で採取したGEMについて水銀同位体分析を実施することとした。これまでの濃度情報に基づいた研究とは異なり、本課題は「大気中水銀同位体分析」という水銀の環境動態の解明に向けた先駆的な手法を用いた。水銀同位体分析を研究手法として選んだ理由は、水銀は光化学反応によって顕著な同位体分別を生じることにある。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(Bergquist and Blum, 2007)。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、MIFは光化学反応によって顕著に生じることで知られている。GEMからGOMに変化過程を調査した室内実験では、BrおよびClを酸化剤として使用し、光化学反応をさせた場合について、MIFの値が顕著に異なることが示された(Sun et al., 2016)。本課題は、GEMのMDFおよびMIFを確認することで、大気中水銀の沈着プロセスについて制約を与えることを目的とし、それに適した観測場としてMLOを選んだ。

地上約3,400mにあるMLOでは、現在、大気中水銀の連続観測が実施されており、その結果、

- ・ GOMの濃度変化(夏季に上昇し冬季に減少)
- ・ GOMとCO濃度の関係(夏季のGOMピーク時にCO濃度が減少)
- ・ GEMとGOM濃度の逆相関

が検出されている(Luke et al., 2017, 2018)。これは、光化学反応によるGEMからGOMの生成を示しており、MLOの大気中水銀について同位体分析を行うことで、沈着について更なる知見を得ることが可能となる。MLOはこのような環境下で大気中水銀の観測データを取り続けている唯一の観測所であり、本研究で水銀同位体比と濃度変化を照合できるという点で最適な場所と言える。また、MLOではその他主要な大気成分や気象に関する様々なデータが取得されている点でも、多角的に議論する上で有効な場所である。

3. 研究の方法

**GEMの捕集・前処理**

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を濃縮した。水銀捕集管にエアポンプを接続し、48時間の連続捕集を実施した。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(Yamakawa et al., 2017)。本研究では、申請者が「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」(科学研究費助成事業・若手研究B、補助事業期間：H28～

【1 研究目的、研究方法など(つづき)】

H30 年度、課題番号：16K16187) で開発した GEM の自動捕集装置を用い、GOM の上昇が見られる夏季および減少が見られる冬季に捕集を実施した。研究期間中には COVID-19 の影響により渡米が困難になったため、現地スタッフのサポートを受けながら 2022 年 1 月から 9 月に捕集を実施した。持ち帰った GEM は国立環境研究所(以下、NIES と記載)にて前処理(加熱気化-吸収液への捕集)およびマルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析計(MC-ICP-MS)を用いた水銀同位体分析を実施した。

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。

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

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

水銀同位体組成については、理論上では  $\delta^{202}\text{Hg}$  に対する他の同位体の  $\delta$  値の割合は、 $\delta^{199}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg} = 0.252$ 、 $\delta^{200}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg} = 0.502$ 、 $\delta^{201}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg} = 0.752$ 、 $\delta^{204}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg} = 1.492$  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、 $\Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - (\delta^{202}\text{Hg} \times 0.252)$ )

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. GEM および GOM 濃度と他の大気組成および気象データとの関係

MLO では、Tekran 2537X/1130 によって化学形態別大気中水銀のモニタリングが実施されている (<https://nadp.slh.wisc.edu/sites/amnet-HI00/>)。調査期間の 48 時間平均値は、GEM 濃度が  $1.20 \pm 0.22 \text{ ng/m}^3$ 、GOM 濃度が  $115 \pm 73 \text{ pg/m}^3$  であった。MLO の GEM 濃度は、北米、ヨーロッパ、台湾の他の高・低高度地点で観測された濃度 ( $1.54 \sim 1.73 \text{ ng/m}^3$ ) よりも低かったが、GOM は、他の高高度地点の報告 ( $19 \sim 43 \text{ pg/m}^3$ ) よりも高かった (Brooks et al. 2014; Fain et al. 2009; Fu et al. 2012; Lan et al., 2012; Sheu et al. 2010; Swartzendruber et al. 2006; Weigelt et al. 2015)。

調査期間中、GOM/GEM に有意な負の相関が観測された (傾き =  $-0.17$ 、 $R^2 = 0.51$ ) ;

図 1)。これまでの MLO の観測結果から、CO の濃度は、CO を CO<sub>2</sub> に酸化するヒドロキシルラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) との反応によって制御されていると予想されてきた (Luke et al., 2017, 2018)。 $\cdot\text{OH}$  は、O<sub>3</sub>、太陽光、水蒸気の相互作用によって生成され、その濃度は太陽強度と相関している。その結果、夏季の CO 濃度は、 $\cdot\text{OH}$  濃度がピークとなる時期に最小となる。一方、GOM 濃度は夏に最も高くなることから、光化学のプロセスによる GOM 生成の可能性が示唆されている。水銀の酸化に関与する正確な酸化剤 (O<sub>3</sub>、 $\cdot\text{OH}$ 、ハロゲンラジカルなどが候補) は不明であるが、GEM と GOM の逆相関は、GEM から GOM への酸化・生成を示し、MLO の大気水銀循環における光化学プロセスの重要な役割を示している (Luke et al., 2017, 2018; Weiss-Penzias et al., 2015) 。

しかし、GOM/GEM の勾配が  $-1$  より大きい場合は、生成された GOM が除去プロセスによって失われるか、異なる気団との混合が示唆されている (Lyman and Jaffe, 2011; Swartzendruber et al., 2006; Fu et al., 2021) 。航空機を用いた観測および数値モデル研究では、GEM が対流圏上部と成層圏下部で酸化され、その後エアロゾルに取り込まれることが示された (Lyman and Jaffe, 2011) 。これは、MLO より高い高度における GEM の酸化と GOM の除去を反映している可能性がある。

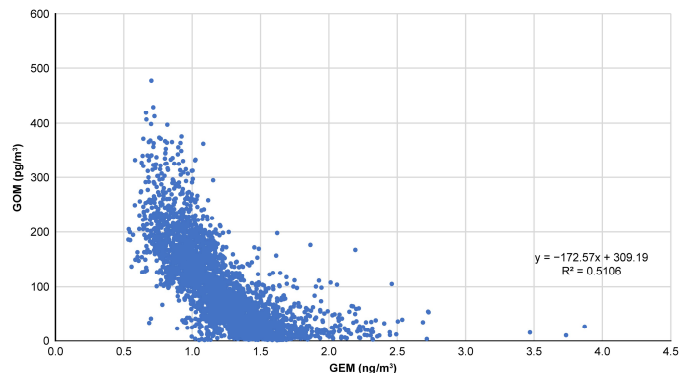


図 1. MLO における 2022 年の GOM と GEM の濃度比較

2. MLO における GEM の水銀同位体組成

【1 研究目的、研究方法など(つづき)】

MLO の 48 時間試料 (n = 34) の Hg 同位体組成は、サンプリング期間中、 $\delta^{202}\text{Hg} = -1.86\text{‰} \sim -0.32\text{‰}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg} = -0.27\text{‰} \sim 0.04\text{‰}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg} = -0.20\text{‰} \sim 0.06\text{‰}$ 、 $\Delta^{201}\text{Hg} = -0.28\text{‰} \sim 0.07\text{‰}$  の範囲で変動した。この結果は、標高の高い山岳地帯で採取された GEM および TGM (total gaseous mercury, TGM=GEM+GOM) 水銀同位体比とは異なることから(図2)他の GEM が影響していることが示唆された。MLO では日中に低層からの上昇気流、夜間には上空から地上への下降気流が観測されている (Sharma and Barnes, 2016) 。これより、MLO の GEM は自由対流権におけるバックグラウンドおよび低層由来の GEM の混合であることが考えられた。海水由来の GEM は、大気中水銀に影響を与える。以前の研究では、光還元とそれに続く揮発過程として、表層水の還元および揮発によって、GEM について負の MDF および odd-MIF が生じることが推測された (Zheng and Hintelmann, 2009) 。MLO では、バックグラウンドと海洋由来の GEM の混合を示している可能性があるが、本研究ではハワイ島の沿岸における GEM の水銀同位体分析は実施していないため、海洋由来の GEM の寄与の見積もりには、さらなる研究が必要である。

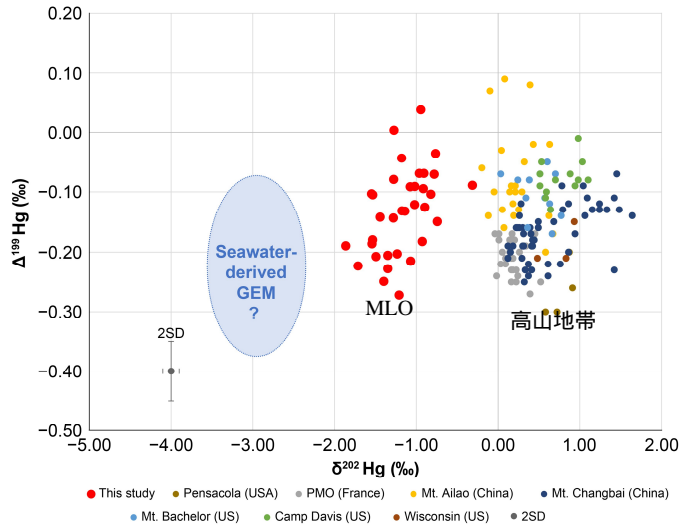


図2. GEM および TGM の  $\Delta^{199}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg}$ . 高山地帯のデータ: Pic du Midi Observatory (PMO, Fu et al., 2016), Mt. Ailao and Mt. Changbai (Fu et al., 2019), Mt. Bachelor and Camp Davis (Kurz et al., 2020), Wisconsin (Demers et al., 2013).

奇数の水銀同位体の MIF ( $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{201}\text{Hg}$ ) は、支配的な酸化還元反応を特定するのに有用であることが知られている。反応物と生成物における無機 Hg 光還元 ( $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$ ) の  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  の傾きは、 $1.00 \pm 0.02$  と報告されている (Bergquist & Blum, 2007) 。Kurz ら (2020) は、高山で昼間に採取された GEM の  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  が  $0.82 \pm 0.34$  ( $R^2 = 0.90$ ,  $p < 0.1$ ) であり、 $\text{Hg}^{2+}$  の光還元に関する実験結果と類似することを示し、夜間に採取された GEM の  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  は  $0.19 \pm 0.28$  ( $R^2 = 0.22$ ,  $p > 0.2$ ) であった。MLO の GEM の  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  は  $0.77 \pm 0.06$  ( $R^2 = 0.85$ ,  $p < 0.1$ ) であり、夜間の GEM を含むため  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  が 1 より低くなったものと考えられる。Sun ら (2016) の気相実験では、ガス状 Hg が Cl ラジカルと Br ラジカルで酸化された場合について、 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  比がそれぞれ  $1.64 \pm 0.30$  と  $1.89 \pm 0.18$  になることが示されている。自由対流圏における大気水銀の光化学反応をより詳細に理解するためには、GEM の採取時間の短縮だけでなく、GOM の捕集および同位体分析が課題になるであろう。

偶数の水銀同位体の MIF (正の  $\Delta^{200}\text{Hg}$ ) が降水中で報告されており、GEM の酸化および降水や粒子状物質への取り込みが  $\Delta^{200}\text{Hg}$  を生成する主なメカニズムであると考えられている (Cai and Chen, 2016; Chen et al., 2012) 。Demers ら (2013) は、降水に正の  $\Delta^{200}\text{Hg}$ 、GEM に負の  $\Delta^{200}\text{Hg}$  を観測している。MLO における GEM の  $\Delta^{200}\text{Hg}$  は  $-0.20\text{‰} \sim 0.06\text{‰}$  ( $-0.05 \pm 0.17$ , 2SD,  $n=34$ ) で、GEM が対流圏で酸化され、降水または粒子状物質への吸着によって除去された可能性が示唆された。

3. GEM の水銀同位体組成および MLO における気象データの考察

サンプリングは3つの期間に実施された(期間1:1月1日~2月8日、期間2:6月8日~7月20日、期間3:9月14日~28日)。期間1では、大気組成や気象データとの有意な相関は見られなかったが、期間2では、GEM/GOM ( $R^2 = 0.63$ ) と GOM/CO ( $R^2 = 0.54$ ) に逆相関が見られた。期間3では、GEM/GOM、相対湿度 (RH) /GOM、粒子数濃度/ $^{199}\text{Hg}$  に逆相関が見られた。さらに、温度/GOM には弱いながらも正の相関が見られた(図3)。

GOM-粒子の分布は温度と RH に影響され、温度が低く RH が高いほど粒子へ

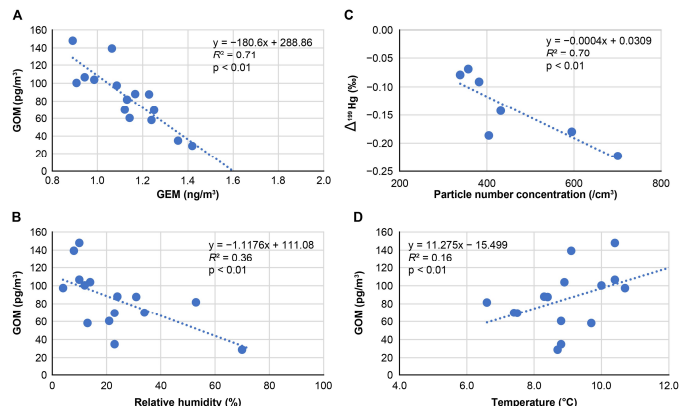


図3. 期間3における(A) GOM および GEM、(B) GOM および相対湿度、(C)  $\Delta^{199}\text{Hg}$  と粒子数濃度、(D) GOM および気温の相関。



【1 研究目的、研究方法など(つづき)】

の分配が促進される。期間3では、<sup>199</sup>Hg/粒子数濃度およびGOM/RHに負の相関が見られたことから、GEMのGOMへの酸化反応および粒子への取り込みが示唆された。

まとめ

本研究は、大気中水銀の沈着に関する反応プロセスの理解を目標とし、ハワイ島にある米国の気象観測所、MLOで採取したGEMについて水銀同位体分析を実施することとした。MLOにおけるGEMの<sup>202</sup>Hgは、他の山岳地帯から得られた同位体比よりも低い値となった。マウナロアの独特な大気条件(日中は上り坂の風、夜間は下り坂の風)は、地上および対流圏由来のGEMの混合を生じ、同位体組成に影響を与えたと考えられる。偶数の非質量依存型同位体分別( $\Delta^{200}\text{Hg}$ )から、対流圏でのGEMの酸化によるGOMの生成が示唆された。GOMの生成および粒子への分配は、温度と相対湿度に影響され、低温と高湿度では粒子への分配が優勢である。夏の終わりから秋の初めにかけて、相対湿度とGOM、粒子数濃度と $\Delta^{199}\text{Hg}$ の間に負の相関が見られ、この時期に大気中の水銀がガスから粒子に分配されることが示唆された。

<引用文献>

- Bergquist, B.A., Blum, J.D., 2007. *Science*. 318, 417-420.
- Brooks, S., Ren, X.R., Cohen, M., Luke, W.T., Kelley, P., Artz, R., Hynes, A., Landing, W., Martos, B., 2014. *Atmosphere*. 5, 557-574.
- Cai, H., Chen, J., 2016. *Sci. Bull.* 61, 116-124.
- Chen, J., Hintelmann, H., Feng, X., Dimock, B., 2012. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 90, 33-46.
- Demers, J.D., Blum, J.D., Zak, D.R., 2013. *Cycles*. 27, 222-238.
- Fain, X., Obrist, D., Hallar, A.G., Mccubbin, I., Rahn, T., 2009. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 8049-8060.
- Fu, X.W., Feng, X., Liang, P., Zhang, H.Z., Ji, J., Liu, P., 2012. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 1951-1964.
- Fu, X., Maruscak, N., Wang, X., Gheusi, F., Sonke, J.E., 2016. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5641-5650.
- Fu, X., Zhang, H., Liu, C., Zhang, H., Lin, C.-J., Feng, X., 2019. *Environ. Sci. Technol.* 53, 13748-13756.
- Kurz, A.Y., Blum, J.D., Gratz, L.E., Jaffe, D.A., 2020. *Environ. Sci. Technol.* 54, 10502-10513.
- Lan, X., Talbot, R., Castro, M., Perry, K., Luke, W., 2012. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 10569-10582.
- Lyman, S.N., Jaffe, D.A., 2011. *Nature Geoscience*, 5, 114-117.
- Luke, W., Kelley, P., Ren, X., Cohen, M., Artz, R., Olson, M., Schmeltz, D., Kobayashi, N., Colton, A., 2017. Available at: <https://mercury2017.com/program/technical-program/1a-2/>. Presentation at 13th International Conference on Mercury as a Global Pollutant.
- Luke, W., Cohen, M., Kelley, P., Ren, X., 2018. Available at: <http://www.apmmn.org/Conference2018.html>. Presentation at 7th Annual Asia-Pacific Mercury Monitoring Network Partners Meeting.
- Sharma, N.C.P., Barnes, J.E., 2016. *Aerosol Air Qual. Res.* 16, 729-737.
- Sheu, G.-R., Lin, N.-H., Wang, J.-L., Lee, C.-T., Ou Yang, C.-F., Wang, S.-H., 2010. *Atmos. Environ.* 44, 2393-2400.
- Sun, G., Sommar, J., Feng, X., Lin, C.J., Ge, M., Wang, W., Yin, R., Fu, X., Shang, L., 2016. *Environ. Sci. Technol.* 50, 9232-9241.
- Swartzendruber, P.C., Jaffe, D.A., Prestbo, E.M., Weiss-Penzias, P., Selin, N.E., Park, R., Jacob, D.J., Strode, S., Jaeglé, L., 2006. *J. Geophys. Res.* 111, D24301.
- Weigelt, A., Ebinghaus, R., Manning, A.J., Derwent, R.G., Simmonds, P.G., Spain, T.G., Jennings, S.G., Slemr, F., 2015. *Atmos. Environ.* 100, 85-93.
- Weiss-Penzias, P., Amos, H.M., Selin, N.E., Gustin, M.S., Jaffe, D.A., Obrist, D., Sheu, G.-R., Giang, A., 2015. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 1161-1173.
- Yamakawa, A., Moriya, K., Yoshinaga, J., 2017. *Chemical Geology* 448, 84-92.
- Zheng, W., Hintelmann, H., 2009. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6704-6715.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 A. Yamakawa, W. Luke, P. Kelley, X. Ren, M. Iaukea-Lum
2. 発表標題 Hg Isotopic Compositions of Gaseous Elemental Mercury (GEM) at the Mauna Loa Observatory (MLO), Hawaii, USA
3. 学会等名 AGU Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------