

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H03623

研究課題名（和文）地球表層環境における水銀の同位体比変動メカニズムの解明と環境動態解析への応用

研究課題名（英文）Elucidation of the mechanism of mercury isotopic fractionation in the environment

研究代表者

大野 剛 (Ohno, Takeshi)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：40452007

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：水銀は人体に有害な元素であり、全地球規模での汚染が問題となっている。水銀の汚染源を解析するための研究手法として、水銀の質量に依存しない同位体分別(MIF)が注目されている。しかし、自然界で起こる水銀MIFの要因については、これまで十分に理解されていなかった。本研究では、自然界の水銀同位体分別機構について、水圏環境では光還元の際に発生したOHラジカルと水銀奇数同位体がもつ核スピンの水銀奇数同位体の反応速度に影響を与えていることが示唆された。また、大気圏での水銀偶数同位体MIFは水銀の光酸化還元反応により引き起こされ、偶数同位体選択的反応は特定の紫外線波長によって引き起こされることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水銀は人体に有害であり、揮発しやすい化学的性質により、世界的に汚染が広がるため問題となっている。また、水銀は生物に濃縮し、食物連鎖を通して大型魚に濃縮し、人体に影響を与えることが懸念されており、人への暴露経路となる大気・水圏における水銀循環の理解は、人への影響を低減していくために重要な研究課題である。本研究では、水銀の質量に依存しない同位体組成の変動に注目し、水銀の汚染源を同位体の比率から調べるための研究手法を開発した。

研究成果の概要（英文）：Mercury is a toxic element to the human body, and its contamination on a global scale is a growing problem. Mass independent isotopic fractionation (MIF) of mercury has attracted attention as a research method for analyzing the source of mercury contamination. However, the mechanism of mercury MIF in nature has not been well understood. In this study, the mechanism of mercury isotope fractionation in nature suggests that in the aqueous environment, the OH radicals generated during photoreduction and the nuclear spins of mercury odd isotopes affect the reaction rate of mercury odd isotopes. It was also suggested that in the atmosphere, mercury even isotope MIF is caused by the photo-redox reaction of mercury, and that the even isotope selective reaction may be caused by certain UV wavelengths.

研究分野：環境地球化学

キーワード：水銀 同位体 同位体分別 MIF

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水銀は人体に有害な重金属元素であり、揮発しやすい化学的性質により、全地球規模での汚染が問題となっている。また、水銀は生物に濃縮されやすく、微量であっても人体に影響を与えることが懸念されており、人への暴露経路となる大気・水圏における水銀循環の理解は、人への影響を低減していくために重要な研究課題である。しかし、水銀の大気に滞留する時間は1年以上と長く、全地球規模で移流・拡散していくため、発生源を特定し、環境中での動態を明らかにすることは難しい課題となっている。近年、水銀の環境動態を調べるために、従来の濃度情報に加えて、水銀の同位体組成 (^{198}Hg 、 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 、 ^{201}Hg 、 ^{202}Hg 、 ^{204}Hg の存在割合) に注目した研究が行われている (e.g. Bergquist and Blum, 2007)。これまでの研究で、水銀の起源の違いにより、同位体比が異なることが知られており、起源物質解明の手がかりとして期待されている。また、水銀の経てきた物理プロセス、化学反応、生物的要因の寄与を反映し、同位体分別が起こることが明らかとなっている。特に水銀の同位体比変動において注目すべきは、質量に依存しない同位体分別 (Mass Independent Fractionation (MIF)) である。例えば、火山ガスや人為起源の放出では大きな MIF は観察されないが、マグロなどの海洋生物には、 $\Delta^{199}\text{Hg} \cdot \Delta^{201}\text{Hg}$ の奇数同位体 MIF が観察され、人の毛髪にも同様の MIF が報告されている。 $\Delta^{199}\text{Hg} \cdot \Delta^{201}\text{Hg}$ の奇数同位体 MIF が生じる反応として、核スピンを持つ同位体 ($^{199}\text{Hg} \cdot ^{201}\text{Hg}$) に作用する磁気同位体効果と同位体間の核体積の違いに起因する核体積効果が候補であるが、自然界で観察される水銀同位体比変動を統一的に説明できる分別機構は明らかとなっていない。

2. 研究の目的

水銀は人体に有害な元素であり、全地球規模での汚染が問題となっている。水銀の環境動態を把握することは、人への影響を低減していくために重要である。近年、水銀の同位体比変動が全地球規模での水銀汚染を解析するための研究手法として注目されている。水銀同位体には核スピンの有無などにより、化学反応固有の同位体選択的変動 (非質量依存同位体分別) が起こるため、水銀の環境動態を調べる指標として期待されている。しかし、自然界での水銀同位体比の変動機構については、不明な点が多い。本研究では、自然界で観察される水銀同位体比変動がどのようなメカニズムで駆動されているのかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、1. 光化学反応における水銀同位体分別の pH および波長依存性について明らかにし、2. 微量水銀同位体分析法の開発と天然試料中の水銀同位体分析を進めことにより、本研究手法の確立を目指した。

1. 光化学反応における水銀同位体分別の pH および波長依存性

我々は水銀の無機化学種である Hg^{2+} 、 $\text{Hg}(\text{OH})$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ の存在割合が $\Delta^{199}\text{Hg}$ の大きさに関与していると考え、pH を制御した環境下で波長 365 nm の紫外線を用いて Hg^{2+} を光還元する実験を行い、 Hg^{2+} 、 $\text{Hg}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ の存在割合と $\Delta^{199}\text{Hg}$ の大きさとの関係性を調べた。

反応溶液部は Hg 濃度を 200 ppb に調製し、Hg ランプを光源とした波長 365 nm、254 nm の UV と Xe ランプを光源とした波長 260、300 nm の UV を用いて光還元反応を行った。光還元反応では、溶液中の Hg^{2+} がガス状の Hg^0 に還元される。 Hg^0 は KMnO_4 によって酸化され、トラップ溶液中に捕獲される。適当な時間ごとに、反応溶液とトラップ溶液を回収し、ICP-MS を用いて濃度測定を行い、還元気化装置を取り付けた MC-ICP-MS を用いて同位体測定を行った。また、過マンガン酸カリウム溶液を用いたトラップ溶液で水銀が捕捉できていなかった場合の対策として過マンガン酸カリウム溶液から排気される経路に金トラップを付けた (図 1)。金トラップ中の水銀量については加熱気化水銀測定装置を用いて水銀量の測定を行った。

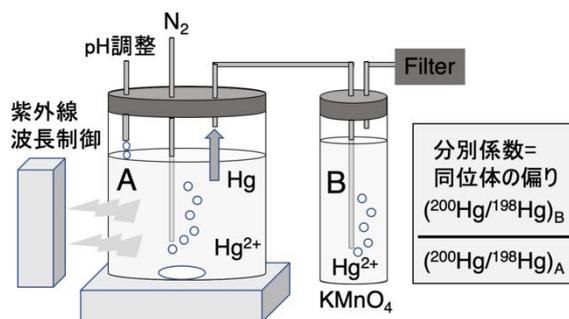


図1 光還元反応による水銀同位体分別実験

2. 微量水銀同位体分析法の開発

水銀同位体分析に適した試料を選定するために、水銀測定装置を用いて濃度測定を行い、MC-ICP-MS で水銀同位体比測定を行った。我々が立ち上げた水銀同位体分析法を用いることにより、同位体分別実験の試料の分析は既に可能なレベルであるが、環境試料に含まれる水銀は ppb レベル (ng/g) と低濃度であるため、微量水銀試料の同位体分析法の改良が必要となる。そこで、本研究では水銀濃度が極めて低い試料を対象とした水銀濃縮法および同位体分析法の開発を進めた。本研究では、加熱気化水銀測定装置 (MA-3 Solo) で試料を加熱し、試料中の水銀化合物を気化定量した後、金アマルガムとして捕集濃縮する方法を検討した。

4. 研究成果

自然界で観察される水銀 MIF は水圏と大気圏で特徴が異なっている。水圏では海洋生物に奇数同位体 MIF のみが観察されるのに対し、大気圏では偶数同位体 MIF も観察されている。そこで本研究では、「水圏での水銀奇数同位体 MIF 発生機構」と「大気圏での水銀偶数同位体 MIF 発生機構」に分けて発生メカニズムを理解することを試みた。

水圏での水銀奇数同位体 MIF 発生機構については、我々が独自に開発した光還元実験により、反応溶液の pH が高い時、水銀奇数同位体 MIF が大きくなることが分かった。水銀の溶存化学形態は pH が低い時は Hg^{2+} として存在し、pH が高くなるにしたがって $\text{HgOH}^+ \cdot \text{Hg}(\text{OH})_2$ の化学形態が増えてくる。そこで、水圏環境では光還元の際に発生する OH ラジカルと水銀奇数同位体をもつ核スピンの水銀奇数同位体の反応速度に影響を与えるのではないかと考えられる。また、これまでの水圏における $\Delta^{199}\text{Hg}$ 報告値を環境水中の pH について整理した所、pH が 7 程度の湖水で採取された魚では $\Delta^{199}\text{Hg}$ の変動がほとんどないのに対し、pH が 8 程度の海水で採取された魚は $\Delta^{199}\text{Hg}$ が大きいことが明らかとなった。これらの結果より、水圏での水銀の奇数同位体 MIF 発生機構は水銀の光還元反応における磁気同位体効果の影響であり、磁気同位体効果の大きさは pH の増加とともに大きくなると考えられる（図 2）。

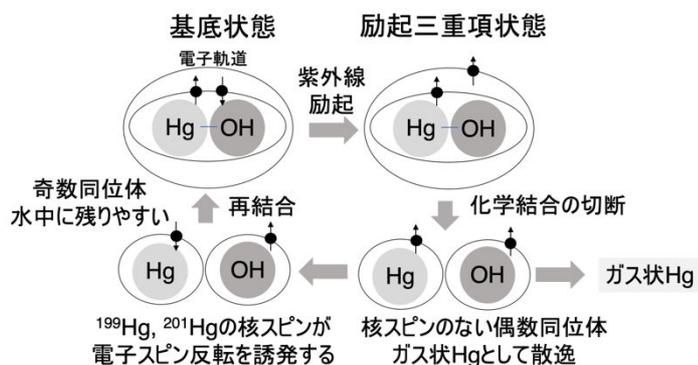


図2 磁気同位体効果による奇数同位体MIF発現機構

大気圏で観察される水銀偶数同位体 MIF 発生機構については、大気中の水銀が主に水に溶けにくい原子状水銀であり、全地球規模で拡散していくことが重要である。一部の原子状水銀は大気中で光酸化反応により水銀イオンに酸化される。水銀イオンは雨に溶けやすく、大気から除去される。これまでの報告で、雨水の中に含まれる水銀には偶数同位体 MIF が報告されている。本研究では、254 nm の水銀光源を用いた光還元実験で $\Delta^{204}\text{Hg}$ に水銀偶数同位体 MIF が起こることが明らかとなった。水銀光源の 254 nm の波長は 6s の一重項状態から 6p の三重項状態へ励起後緩和する際に放射される波長であることから、254 nm における $6^1\text{S}_0 \rightarrow 6^3\text{P}_1$ 結合遷移での質量数 199 及び 201 の超微細構造を含む遷移と質量数 204 の吸収スペクトルが重なっていることによって、同位体間での相互作用が生じ、質量数 204 においても奇数同位体と同様な挙動を示したと考えられる。また、キセノン光源を用いた 254 nm の光還元実験では偶数同位体の MIF は確認されなかったことから、単に 254 nm の光化学反応によって生じているわけではないと考えられる。このことから、環境中の雨水等で確認されている $\Delta^{204}\text{Hg}$ 偶数同位体 MIF は環境中において水銀の同位体間での相互作用による分別が起きていることが考えられる。そのため、大気圏での水銀偶数同位体 MIF は水銀光源に類似する波長による光酸化還元反応により引き起こされていると考えられる。

微量水銀試料の同位体分析法を確立するため、本研究では、加熱気化水銀測定装置で試料を加熱し、試料中の水銀化合物を気化定量した後、金アマルガムとして捕集濃縮する方法を検討した。本研究では 10 ng 程度の水銀の同位体を高精度で測定する方法を開発することができ、今後は様々な試料に同位体分析法を応用することが可能となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 SUZUKI Satoshi, YUGUCHI Takashi, ISHIGURO Keito, ENDO Kyoka, KATO Asuka, YOKOYAMA Kosuke, OGITA Yasuhiro, YOKOYAMA Tatsunori, SAKATA Shuhei, OHNO Takeshi, SASAO Eiji	4. 巻 119
2. 論文標題 Petrography and geochronology of the Kuki granite, Kitakami Mountains, northeastern Japan: Shallow crustal intrusion and emplacement processes of granitic magma	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 230807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.230807	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuguchi Takashi, Yamazaki Hayato, Ishibashi Kozue, Sakata Shuhei, Yokoyama Tatsunori, Suzuki Satoshi, Ogita Yasuhiro, Sando Kazusa, Imura Takumi, Ohno Takeshi	4. 巻 226
2. 論文標題 Simultaneous determination of zircon crystallisation age and temperature: Common thermal evolution of mafic magmatic enclaves and host granites in the Kurobegawa granite, central Japan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Asian Earth Sciences	6. 最初と最後の頁 105075 ~ 105075
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jseaes.2021.105075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sawaki Yusuke, Asanuma Hisashi, Sakata Shuhei, Abe Mariko, Ohno Takeshi	4. 巻 31
2. 論文標題 Trace element composition of zircon in Kofu and Tanzawa granitoids, Japan: Quantitative indicator of sediment incorporated in parent magma	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Island Arc	6. 最初と最後の頁 e12455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/iar.12455	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sawaki Yusuke, Asanuma Hisashi, Sakata Shuhei, Abe Mariko, Ohno Takeshi	4. 巻 31
2. 論文標題 Zircon trace element compositions in Miocene granitoids in Japan: Discrimination diagrams for zircons in M, I, S, and A type granites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Island Arc	6. 最初と最後の頁 e12466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/iar.12466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohno Takeshi, Sato Naoki, Shikimori Junko, Ijichi Yuta, Fukami Yusuke, Igarashi Yasuhito	4. 巻 810
2. 論文標題 Temporal change of 236U/238U and 235U/238U isotopic ratios in atmospheric deposition in Tokyo and Akita from 1963 to 1979	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 151292 ~ 151292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scitotenv.2021.151292	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida Ami, Shikimori Junko, Ohno Takeshi, Ijichi Yuta, Fukami Yusuke, Sakata Masahiro, Hirata Takafumi	4. 巻 255
2. 論文標題 Historical changes of 236U/238U and 235U/238U isotopic ratios in Tokyo Bay from the 1960s to the 2000s	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Radioactivity	6. 最初と最後の頁 107011 ~ 107011
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jenvrad.2022.107011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuguchi Takashi, Itoh Daichi, Yokoyama Tatsunori, Sakata Shuhei, Suzuki Satoshi, Ogita Yasuhiro, Yagi Koshi, Imura Takumi, Motai Satoko, Ohno Takeshi	4. 巻 440-441
2. 論文標題 Outlining zircon growth in a granitic pluton using 3D cathodoluminescence patterns, U Pb age, titanium concentration, and Th/U: Implications for the magma chamber process of Okueyama granite, Kyushu, Japan	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Lithos	6. 最初と最後の頁 107026 ~ 107026
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.lithos.2023.107026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 大野剛、平野隼、村上諒、伊地知雄太、深海雄介
2. 発表標題 水銀の光還元反応における同位体分別の波長依存性
3. 学会等名 2023年度日本地球化学会第 70 回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 深海雄介、有泉涼子、大野剛、伊地知雄太、柏原輝彦、鈴木勝彦、平田岳史
2. 発表標題 重元素の磁気同位体効果による非質量依存同位体分別の地球化学的応用
3. 学会等名 2023年度日本地球化学会第70回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊地知雄太、大野剛、高橋嘉夫、鍵裕之
2. 発表標題 室内合成実験によるカルサイト・アラゴナイト中二価金属イオンの局所構造解析
3. 学会等名 2023年度日本地球化学会第70回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村上諒、平野隼、深海雄介、大野剛
2. 発表標題 水圏での水銀同位体変動メカニズムの解明
3. 学会等名 2023年度日本地球化学会第70回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋真里花、横山晶、坂田周平、澤木佑介、山本伸次、深海雄介、大野剛、小宮剛
2. 発表標題 冥王代ジルコン中の Sc/Yb の評価法の検討
3. 学会等名 2022年度日本地球化学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大野剛、吉田亜実、伊地知雄太、深海雄介、五十嵐康人、平田岳史
2. 発表標題 ICP-MS/MS を用いた 233U/236U 同位体比測定法の開発と環境放射能研究への応用
3. 学会等名 2022年度日本地球化学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 有泉涼子、田中康介、伊地知雄太、深海雄介、大野剛、平田岳史
2. 発表標題 クラウンエーテルを用いた溶媒抽出反応における非質量依存型同位体分別へ及ぼす Sn 濃度効果
3. 学会等名 2022年度日本地球化学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中正太郎、大久保奈弥、大野剛
2. 発表標題 LA-ICP-MS/MS を用いた初期胚の多元素空間分布分析法における定量性の検討
3. 学会等名 2022年度日本地球化学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中康介、大野剛、深海雄介
2. 発表標題 鉄隕石中のスズ同位体分析法の開発と精製時に起こる非質量依存の同位体分別
3. 学会等名 2021年度日本地球化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平野隼、大野剛、深海雄介
2. 発表標題 光化学反応における水銀同位体分別の波長依存性
3. 学会等名 2021年度日本地球化学会
4. 発表年 2021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
研究分担者	深海 雄介 (Fukami Yusuke) (10754418)	学習院大学・理学部・助教 (32606)	
研究分担者	伊地知 雄太 (Ijichi Yuta) (10911258)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任研究員 (12601)	

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
---------	---------