

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 18 日現在

機関番号：87401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710026

研究課題名(和文) 大気および大気液相におけるメチル水銀濃度の測定と濃度変動要因の解明

研究課題名(英文) Determination of mono-methyl mercury concentrations in air and atmospheric waters to investigate on factors influencing their variations

研究代表者

丸本 幸治 (Marumoto, Kohji)

国立水俣病総合研究センター・環境・疫学研究部・主任研究員

研究者番号：90371369

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)：本研究では大気及び降水中におけるモノメチル水銀(以下、MMHg)の濃度変動要因と生成・消失過程に関する知見を得ることを目的とした。水俣市におけるモニタリングの結果、寒候期の降水中MMHgの雨量重み付け平均濃度が経年的に低下していること、降水イベント内のMMHgの濃度は初期降水において高いことなどがわかった。また、低分子有機物によるMMHgの生成反応について検討した結果、アセトアルデヒドと硝酸の光化学反応によって生成するメチルラジカルが無機Hgのメチル化に大きく関与していると推察された。

研究成果の概要(英文)：Monitoring of mono-methyl mercury (MMHg) in air and atmospheric waters such as rainwater and experimental studies on chemical reactions of MMHg using simulated rainwater were carried out to obtain the knowledge on behaviors of atmospheric MMHg. The results of this study revealed that the MMHg concentrations in rainwater taken in cold season at Minamata became lower from year to year and MMHg concentrations in the first stage of a rain event were higher than those in the following stages. In simulated rainwater adjusted at pH4 using hydrochloric acid and nitric acid, MMHg was photochemically produced from acetaldehyde and inorganic Hg. This is because methyl radical which is produced from the photochemical reaction between acetaldehyde and nitric acid can be related to the MMHg production.

研究分野：環境化学

キーワード：メチル水銀 大気 降水 光化学反応 経年変動

1. 研究開始当初の背景

近年、環境中の微量金属の低濃度・長期曝露によるヒトの健康および生態系への影響（環境リスク）が注目されている。微量金属の毒性はその化学形態によって大きく異なることが知られており、微量金属の環境リスクを定量的に評価するためには環境中における微量金属の化学形態に関する知見やデータが必要不可欠である。有機化することによって毒性が極めて強くなる水銀（以下、Hg）に関しては、化学形態の違いを考慮することによる環境リスクの定量的な評価が必要である。Hg 化合物のなかでも最も毒性が強いメチル水銀（以下、MMHg）の健康影響については、成人期に比べて胎児期における感受性が高く、低濃度曝露による胎児の神経障害が注目されている。ヒト（胎児）への MMHg の曝露経路には、大気から水域への無機 Hg の供給と水域におけるメチル化、魚介類への MMHg の蓄積、並びに魚介類の摂食によるヒトへの MMHg の移行が重要である。また、大気および降水中でも MMHg が存在し、大気中 Hg のメチル化および大気沈着による MMHg の水域への供給が指摘されている。

底質を含めた水圏での無機 Hg のメチル化には、微生物を介した反応と非生物学的な化学反応が報告されている。微生物による反応には主に嫌気性菌が関与する。また、非生物学的化反応には酢酸やアセトアルデヒド等の低分子有機化合物が関与し、これらと無機 Hg との混合溶液に光を照射すると、メチル水銀が生成することが知られている。一方、水酸化ラジカル（OH ラジカル）と光による MMHg の分解反応も報告されている。しかしながら、これらの知見は比較的高濃度に調製された水溶液での反応であり、実環境中の濃度レベルでの生成・消失機構には未だに不明な点が多い。

水俣市内 2 地点において降水中の MMHg 濃度を週単位でモニタリングした結果、メチル水銀濃度は夏季に低く、冬季に高くなることがわかった。この季節変動の要因は、日射が強く、OH ラジカル等も多く生成する夏季にメチル水銀の分解反応が促進されることによると推察されるが、現在それを支持する実験結果は得られていない。また、大気中 MMHg の生成反応も明らかでない。

2. 研究の目的

本研究では、以下の 3 つの項目を明らかにすることを目的とした。

- (1) MMHg 濃度が高い冬季及び春季の降水を対象とした一降雨多段階捕集による濃度変動特性の把握。
- (2) MMHg と関連性のある有機化合物について、環境要因である光や温度を適宜変化させた多因子要因実験による MMHg の生成量および消失量と環境条件との関係。

- (3) 大気中 MMHg のガス成分および粒子成分の分別定量による濃度レベルの把握。

3. 研究の方法

(1) 降水中 MMHg の濃度変動要因

水俣湾沿岸域において、MMHg 濃度が比較的高い冬季から春季の降水を 2~4 時間ごとに採取し、降水イベント内の MMHg をはじめとする化学成分の濃度変動について調べた。また、2008 年 9 月から実施している週単位もしくはイベント単位での降水試料採取を継続し、MMHg 濃度の経年変動について調べた。なお、週単位の試料採取ではサンプラーに内蔵されている冷蔵システムにて 5~10 で保温し、採取中に起こる水銀の揮発を防止した。降水試料は分析まで冷凍で保存するか、もしくは 10mol/L 硫酸を添加して冷蔵保存した。MMHg はジチゾンを用いた溶媒抽出法とエチレンホウ酸ナトリウムによる誘導体化法を組み合わせた分析法（ハイブリッド法）により定量した。ハイブリッド法による MMHg の検出限界濃度（3）は 0.00094 ng/L（試料量 200ml）であり、分析方法のマイナーチェンジと実験器具の徹底的な洗浄・管理により従来の 0.005 ng/L に比べて向上した。また Total Hg、はジチゾン抽出と硝酸 - 硫酸 - 過塩素酸を用いた酸分解による前処理と還元気化 - 冷原子吸光分析法により定量した。試料量が少ない場合は、EPA method 1631 の手順に従い、塩化臭素（BrCl）酸化還元気化 - 冷原子蛍光分析法により Total Hg を定量した。

(2) MMHg の光化学反応に関する実験的検討

MMHg の光化学反応機構に関する知見を得るため、以下の実験を行った。はじめに塩酸及び硝酸を用いて降水の pH に近い pH4 に調製した溶液を用意し、テフロン瓶に 60 ml ずつ入れた。次に、低分子有機物と無機 Hg (HgCl₂) をそれぞれ 1mg/L 及び 200 ng/L となるように添加して実験溶液を作成した。添加した低分子有機物は、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、アセトアルデヒド、酢酸の 6 種類であり、無機 Hg 及び MMHg のみを添加したのもも準備した。そして、晴天時に野外にて実験溶液の入ったテフロン瓶を水浴中に浮かべ、水温を一定に保ちながら 1~3 時間の間、日射を当て続けた。その後、実験溶液中の MMHg 濃度をハイブリッド法により定量した。

(3) 大気及び大気液相中の MMHg 濃度レベルの把握

大気中における MMHg の生成・消失機構に関する知見を得るため、大気中のガスおよび粒子状物質、並びに霧水に含まれる MMHg の定量を試みた。ガス中の MMHg は塩化カリウムでコーティングしたデニューダ管を用いて捕集し、希硫酸溶液で抽出した。また、大気粒子中 MMHg はハイボリウムエア-

サンプラーとローボリュームエアースンプラーを用いてフィルターに採取した。採取した試料中の MMHg をハイブリッド法により定量した。一方、霧水サンプラー（臼井工業研究所製 FWP-500）を用いて霧水を採取し、MMHg を定量した。

4. 研究成果

(1) 降水中メチル水銀の濃度変動

降水中の Total Hg と MMHg を約 6 年間に亘りモニタリングした結果（欠測期間あり）寒候期における MMHg の雨量重み付け平均濃度が経年的に低下していることがわかった（図 1）。なお、降水中の化学成分濃度は降水量の影響を受け、一般的に降水量が多いときには濃度が低く、降水量の少ないときには濃度が高くなる傾向がある。しかし、観測期間中における降水量の明瞭な経年変動は認められなかった。降水中のイオン成分のうち MMHg と同様の低下傾向を示したのは nss-K^+ のみであった。そのため、MMHg 濃度低下の要因は nss-K^+ の放出源（バイオマス燃焼など）との関連性が示唆される。しかしながら、東アジア地域において森林火災などのバイオマス燃焼の頻度が低下しているという報告はない。また熊本県下の酸性雨モニタリング地点における降水中 nss-K^+ 濃度についても経年的な低下傾向は明瞭ではないため、広域的な現象の影響かどうかは不明であり、さらなる調査が必要である。一方、Total Hg 濃度には経年的な変動がみられなかったが、2013 年 7 月に顕著に高くなっていた。この時期は例年に比べて UV-A 強度が強かったことから、大気中ガス状金属水銀の光酸化反応によって生成したガス状酸化態水銀が降水に多く取り込まれることにより、降水中の Total Hg 濃度が高くなったと推察される。

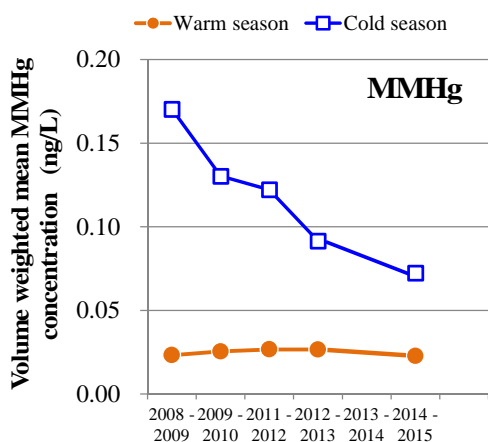


図 1 暖候期（6 月～10 月）と寒候期（12 月から 4 月）における降水中 MMHg 濃度の経年変動

降水による MMHg の沈着過程を詳細に調べるため、降水を降り始めから降り終わりまで 3～5 段階に分けて採水する一降雨分割採水を実施した。その結果、ほとんどの降水において、MMHg の濃度は降水の初期に高く、中期に低くなる傾向がみられた。降水の後期には再び濃度が上昇することもあったが、天気図や地上風向の変化などから初期から中期に降水をもたらす低気圧（前線）とは別の低気圧（前線）が通過したことによるものと考えられた。一般的に初期降水において濃度が高い化学成分は、大気中における粗大粒子のウォッシュアウトによる沈着が想定されるが、粗大粒子の沈着により初期降水で濃度が高い非海塩性カルシウムに比べれば、MMHg の初期降水と中期降水の濃度差は小さかった。そのため、微小粒子がガスの取り込みなどのレインアウトによる沈着と考えられるが、雨滴内における MMHg の生成も考慮する必要がある。一方、降水時の Total Hg の濃度変動はメチル水銀とは異なり、一定の傾向は見出せなかった。しかしながら、非海塩性硫酸イオンや硝酸イオン、アンモニウムイオンなどの人為汚染物質由来の成分と挙動が近かった。なお、酢酸イオンや海塩粒子由来であるナトリウムイオン及び塩化物イオンは後期降水で濃度が上昇する傾向がみられ、化学成分によってイベント内の濃度変動パターンが異なることがわかった。

(2) メチル水銀の光化学反応に関する実験的検討

有機物と無機 Hg を混合した実験溶液に日射を当てたときに、生成する MMHg 量と照射時間との関係を図 2 と図 3 に示した。なお、このときの実験時における水浴中の水温は 18 ± 1 であり、日射強度は $600 \sim 800 \text{ W/m}^2$ であった。また、実験に使用したテフロン瓶は紫外線を約 50% カットするため、実験溶液に当たる日射と実大気中での日射では波長分布などが異なると考えられる。実験の結果、メタノールとアセトアルデヒド、酢酸と無機 Hg を反応させた場合、日射によって MMHg の生成量が増えることがわかった。しかしながら、MMHg 生成量と光照射時間との関係は有機物の種類によって異なっていた。メタノールと無機 Hg、酢酸と無機 Hg との組み合わせでは、光を照射した最初の 1 時間で MMHg が生成したが、3 時間経過しても生成量は増えず、むしろやや減少していた。それに対して、アセトアルデヒドと無機 Hg の組み合わせでは日射の照射時間が長いほど、生成量が増加し、3 h 照射後の MMHg 生成量は添加した無機 Hg の 0.024% であった。一方、エタノールとプロパノール、並びにアセトンと無機 Hg の組み合わせでは MMHg の光生成は確認できなかった（図 3）。

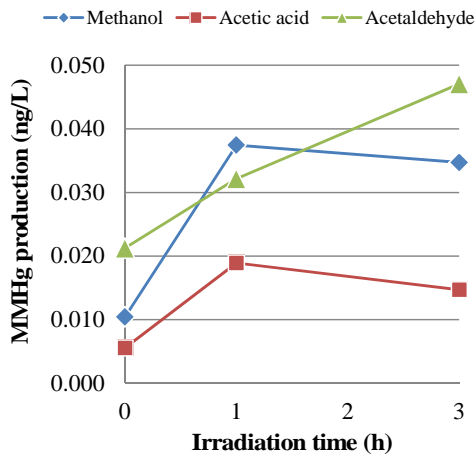


図2 メタノール、アセトアルデヒド、酢酸と無機 Hg による MMHg の光生成反応(有機物：1 mg/L、無機 Hg：200 ng/L)

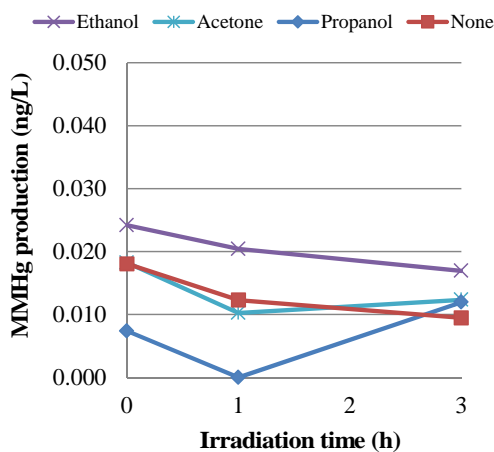
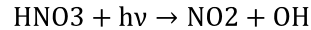


図3 エタノール、プロパノール、アセトンと無機 Hg による MMHg の光生成反応(有機物：1 mg/L、無機 Hg：200 ng/L)

次に、前述した実験において MMHg 生成量が多かったアセトアルデヒドとメタノールを塩酸と硝酸で pH4 に調製した溶液に添加し、無機 Hg を加えて照射実験を行った。なお、濃度設定は前述した実験と同様であり、実験時の水温は 22 ± 1 、日射強度は $930 \sim 1030 \text{ W/m}^2$ であった。図4に示したように、アセトアルデヒドと無機 Hg を添加した実験溶液において硝酸の量が多いほど MMHg の光生成量も多くなることがわかった。3 h 照射時の硝酸のみで pH4 に調製した実験溶液における MMHg 生成量は添加した無機 Hg の 0.05% であった。一方、メタノールと無機 Hg の反応では塩酸のみの溶液と塩酸と硝酸を混合させた溶液において MMHg の生成量に差がなかった。

これらの実験結果から、MMHg の生成機構として次のようなことが考えられる。はじめに、硝酸 (HNO_3) の一部が以下の光化学反応により亜硝酸 (NO_2) と OH ラジカルに

分解される。



次に、アセトアルデヒドと OH ラジカルとの反応により過酸化アセチルラジカルが生成し、過酸化アセチルラジカル ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$) と亜硝酸との反応などによりメチルラジカルが生成すると考えられる。そして、生成したメチルラジカルが無機 Hg と反応して MMHg が生成すると推測される。

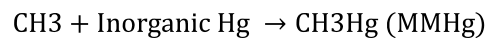
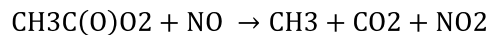
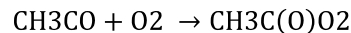
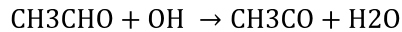


図4の直線の傾きからアセトアルデヒド単独によると考えられる MMHg の生成速度を計算すると、 $0.005\% \text{ h}^{-1}$ であった。一方、硝酸とアセトアルデヒドの複合的影響による無機 Hg から MMHg の生成速度は、 $0.013\% \text{ h}^{-1}$ であり、硝酸の効果により反応速度が 2.5 倍となった。

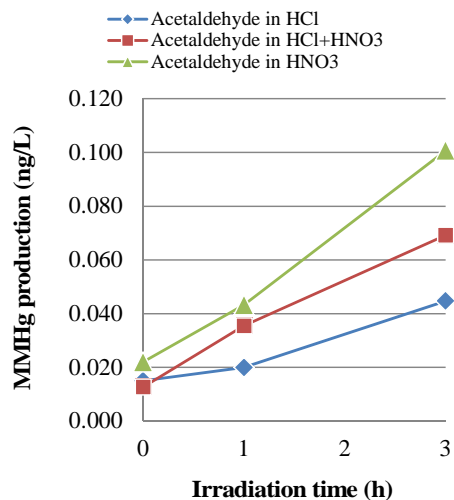


図4 塩酸と硝酸で pH4 に調製した溶液におけるアセトアルデヒドを介した無機 Hg のメチル化反応(アセトアルデヒド：1 mg/L、無機 Hg：200 ng/L)

以上のことから、大気液相中における MMHg の生成反応には硝酸と特定の有機物との反応が重要であることがわかった。大気・降水中のアセトアルデヒドは生物由来物質や自動車排ガスの影響を受けており、とりわけ自動車の交通量の多い都市部で濃度が高いことが報告されている。一方で、降水による MMHg の沈着量は硝酸イオンの沈着量と正の相関があることが報告されており、

本研究で得られた結果と矛盾しない。しかしながら、降水中の MMHg 濃度は Total Hg の数%を占めており、本研究で検討した反応過程だけでは MMHg 量のすべてを説明することはできない。そのため、降水中における他の MMHg 生成反応過程や大気及び大気粒子に含まれる MMHg の雨滴への取り込み等について、さらに検討していく必要がある。

(3) 大気及び大気液相中の MMHg 濃度レベルの把握

大気粒子中の MMHg は、1 mol/L の水酸化カリウム-エタノール溶液で抽出した後、ハイブリッド法により定量した。本定量法による検出限界濃度は 0.003 pg/m³ (大気吸引量 3000m³ の場合) であった。実試料について定量した結果、MMHg 濃度は 0.0014 pg/m³ ~ 0.0074 pg/m³ と極めて低かった。標準溶液による添加回収試験も実施した結果、回収率はほぼ 100%であり、概ね良好であった。しかしながら、大気粒子から MMHg が完全に抽出できているか、捕集過程における MMHg の変質については依然として不明である。また、大気中のガス成分の MMHg を定量するため、デニューダ法を用いて捕集することを試みたが、実試料においての検出はできなかった。そのため、今後捕集方法等の再検討が必要である。

一方、霧水中の MMHg についても定量するため、霧の採取を試みたが、研究期間中の霧の発生頻度が少なく、数回しか採取できなかった。そのうち MMHg の分析ができる量を確保できたのは 2 回しかなかった。それぞれの MMHg 濃度は 0.35 ng/L、0.13 ng/L であり、冬季から春季の降水中 MMHg 濃度と同程度であった。

< 引用文献 >

- IPCS: `Methylmercury`, Environmental Health Criteria 101, 1991.
- Grandjean, P. et al.: Neurotoxi. Teratology 19, 417-428, 1997.
- U. S. EPA: Mercury study report to congress, Volume , EPA452/R-97-003, 1997
- UNEP: Global Mercury Assessment report, 2002.
- Bloom, N. S. and Watras, C. J.: Sci. Total Environ. 87/88, 199-207, 1989.
- Lee, Y. H. et al.: Sci. Total Environ. 304, 107-113, 2003.
- 赤木洋勝ほか：日本化学会誌 8, 1273-1279, 1975.
- Gardfeldt, K. et al.: Atmos. Environ. 35, 3039-3047, 2001.
- Hammerschmidt, C. R. et al.: Atmos. Environ. 41, 1663-1668, 2007.
- 環境省環境保健部：水銀分析マニュアル, 2004.
- 秋元肇：対流圏大気の大気化学と地球環境 第 2 章 対流圏光化学と反応性微量成分。秋元肇ほか編，学会出版センター，2002.

Kawamura K., and Kaplan, I.R.: Atmos. Environ. 20, 115-124, 1986.

Sakugawa, H. and Kaplan, I.R.: Atmos. Environ. 27B, 203-219, 1993.

Marumoto, K. and Matsuyama: Atmos. Environ 86, 220-227, 2014.

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 1 件)

Marumoto, K. and Matsuyama, A. (2014) Mercury speciation in wet deposition samples collected from a coastal area of Minamata Bay. Atmospheric Environment 86, 220-227. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.011>

[学会発表](計 5 件)

丸本幸治、長坂洋光、服部達也：水俣市における大気中のガス状酸化態水銀および粒子状水銀の通年観測。第 53 回大気環境学会年会 平成 24 年 9 月(神奈川県横浜市、神奈川大学)。

Kohji Marumoto: Factors influencing seasonal variations in atmospheric concentrations of gaseous elemental Hg, gaseous oxidized Hg and particulate-bound Hg at a site in Minamata Bay area, Japan. 11th International conference on mercury as a global pollutant (ICMGP2013), 2013.08 (Edinburgh, Scotland)。

丸本幸治、伊礼聡、高見昭憲、兼保直樹、林 政彦：九州地方における大気中のガス状水銀と粒子状水銀の多地点同時観測 (2012 年春季)。第 54 回大気環境学会年会 平成 25 年 9 月(新潟県新潟市、朱鷺メッセ)。

丸本幸治：水俣市の降水中における総水銀濃度およびメチル水銀濃度の経年変動。第 55 回大気環境学会年会 平成 26 年 9 月(愛媛県松山市、愛媛大学)。

Kohji MARUMOTO: Variations in mono-methyl mercury concentrations during a rain event at a site in Minamata, Japan. The 12th International conference on mercury as a global pollutant (ICMGP2015) 2015.06 (Jeju, Korea)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸本 幸治 (まるもと こうじ)
国立水俣病総合研究センター・主任研究員
研究者番号： 9 0 3 7 1 3 6 9