

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710021

研究課題名(和文) 高感度還元気化MC-ICP/MS法の開発に基づく魚類中の大気由来水銀の特定

研究課題名(英文) Development of CV-MC-ICP/MS and implication for determining atmospherically-derived mercury in fishes

研究代表者

武内 章記 (Takeuchi, Akinori)

独立行政法人国立環境研究所・環境計測研究センター・研究員

研究者番号：10469744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：地球規模の水銀汚染対策として、火山や熱水活動によって排出される自然由来の水銀と、人間活動によって排出される人為起源水銀とを識別することができるトレーサーの開発を目指した。本研究では、還元気化装置と多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて、魚類中の極僅かな自然界の水銀同位体比変動を計測する分析方法を開発し、魚類中の水銀同位体比に非質量依存同位体分別の影響が検出されて、底質や岩石などに含有されている水銀とは異なる同位体比組成をもっている事を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to solve the global mercury pollution, a proxy that indicates different sources of mercury (Hg) and Hg biogeochemical cycle must be developed. In this study, an analytical technique for determining Hg isotope ratios in fishes precisely was developed using cold-vapor generation and multi-collector ICP/MS. The Hg isotopic compositions in fishes indicated their mass-independent fractionation and are totally different from those of Hg in sediments and rocks derived from naturally-emitted Hg.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境計測 水銀 水銀同位体 物質循環

### 1. 研究開始当初の背景

産業革命以後、化石燃料の使用や工業的利用、そして産業廃棄物の焼却等によって環境中の水銀濃度の増加が懸念されている。水銀は環境中で残留性が高く、生物に蓄積されやすく、特に嫌気性細菌によって生成されるメチル水銀は毒性が高い化学物質であるために、人間や野生生物への健康被害が懸念されている。

国連環境計画の水銀に関する報告書によると、近年の大気中の水銀濃度は産業革命以前と比較して約3～4倍に増加していると推定された。大気中の二酸化炭素濃度が産業革命以前と比較して約1.4倍しか増加していないことを考慮すると、大気中の水銀濃度増加は顕著である。また残留性が高い水銀は、大気を経由して全球規模に広がり、発生源から遠く離れた場所まで汚染の影響を拡大させる可能性がある。しかしながら、環境中における水銀の挙動や動態は不明な点が多い。そのために自然界における水銀の挙動や環境動態を明らかにする必要があるのと同時に、発生源を識別することが可能な指標開発が求められている。

### 2. 研究の目的

近年の分析技術の高度化に伴い、自然界で発生する極僅かな水銀同位体比変動を高精度で分析することが可能になった。独立行政法人国立環境研究所においても、マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて、地質試料や文化財試料の水銀同位体組成を解明する研究を実施していた(図1)。



図1 水銀同位体分析システム

本研究では、その水銀同位体分析技術を生物試料中の水銀同位体組成解明のために高度化および最適化を図り、湖沼および海洋環境に生息する魚類中の水銀同位体組成を明らかにすることを目的としていた。また水銀は光還元反応と平衡下での気液分離によって非質量依存同位体分別を引き起こされることが知られている。これらの指標を用いて、異なる水環境で採集された生物試料の水銀同位体組成を明らかにして、その変動から大気由来水銀を特定することができる指標を定めることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究は試料採集および試料調整、分析前処理方法も含めた計測手法の高度化、そして解析手法の高度化を実施した。対象とした生物試料は、湖沼環境の試料として摩周湖と本栖湖に生息するマスの筋肉片、そして海洋環境の生物試料として日本近海とインド洋に生息しているマグロの筋肉片を分析対象試料とする。

分析前処理方法では、一般的な水銀定量分析の前処理方法であるマイクロ波加熱酸分解法に、塩化臭素を添加する方法を基本として最適化を図った。前処理方法の確立には複数の国際標準生物試料を用いて実施した。計測手法の高度化に関しては、ブランクの軽減とSN比の向上を図り、最低限の試料量の確定および高精度分析に必要な水銀量を確定する。

### 4. 研究成果

生物試料中の水銀濃度は0.1～5.0 mg/kg程度である。そのために計測手法の高感度化を図る必要がある。本研究では水銀定量分析で用いられている還元気化試料導入法をマルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析につなぐことによって、ブランクの軽減およびSN比の向上を図った(図2)。

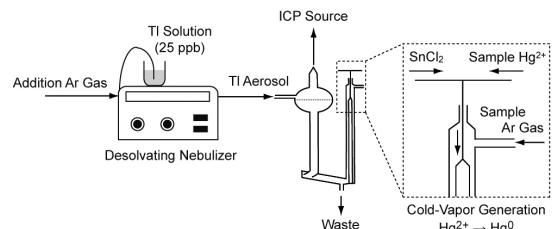


図2 還元気化試料導入装置の概要

還元気化試料導入装置では、マイクロ波加熱酸分解で作成した分解液を、適度な水銀濃度になるように希釈して、塩化スズとオンラインで混合させることが可能である。分解液中の酸化態の水銀は塩化スズを混合することによって還元反応が引き起こされる。その結果ガス状の原子状水銀が発生される。還元気化装置内では、発生したガス状水銀はアルゴンキャリアガスによってイオン源があるプラズマに移送される。またその途中で、内部補正用のタリウム標準液を脱溶媒試料導入装置から添加する。その結果、タリウムエアロゾルもガス状水銀に混合されて、イオン源に運ばれる。このような試料導入装置を組み合わせる事によって、比較的煩雑なイオン交換樹脂を用いた濃縮過程が不要になり、高感度で水銀同位体比計測が可能になった。

マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析装置での水銀同位体比計測における精度の向上に関しては、導入する水銀量と毎測定時の積分時間に依存することが判明した。図3では異なる水銀濃度の標準液を添加した

場合の測定精度の変化を示す。これによると計測する溶液中の水銀濃度が 15 ng/g 以上必要であることが判明した。さらに図 4 においては、毎測定の積分時間の変化による測定精度の変動を示す。この結果から、積分時間は 8 秒以上で 0.02% 以下の高精度で水銀同位体比を計測することが可能であることが判明した。

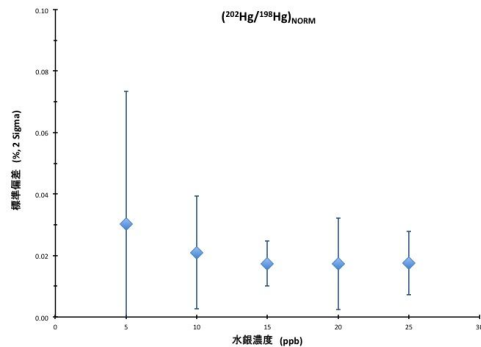


図 3 水銀濃度による分析精度の推移

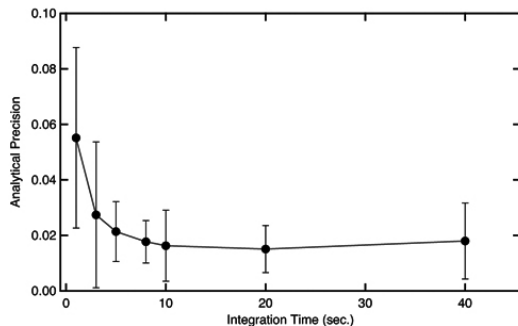


図 4 積分時間による分析精度の推移

上記の結果から、各試料の水銀同位体計測に要する時間は約 10 分間で、毎分約 1.0 mL の測定溶液を送液する必要がある。そのために、計測溶液には 150 ng の水銀量が必要であることが判明した。この水銀量は前処理過程における酸溶液、還元気化反応における最低希釈倍率、そして一般的な生物試料中の水銀濃度を考慮すると、比較的濃度が高いサンプルの計測は可能だが、比較的濃度が低い試料の水銀同位体比計測は困難であるという知見を得た。

確立した生物試料の前処理法および水銀同位体比計測手法を用いて、参照値が設定されている国際標準生物試料を計測した(図 5)。用いた標準物質は DORM-2 (サメ筋肉片)、DOLT-2 (サメ肝臓片)、CE464 (マグロ筋肉片)、CRM7403 (カジキ筋肉片) である。CRM7403 だけは水銀同位体比の参照値が無いため、分解液の総水銀濃度を計測して、回収率が 95% 以上であることを確認した。その結果、比較的水銀濃度が高い標準試料を対象としたが、概ね参照値と同等の値を計測することができた。

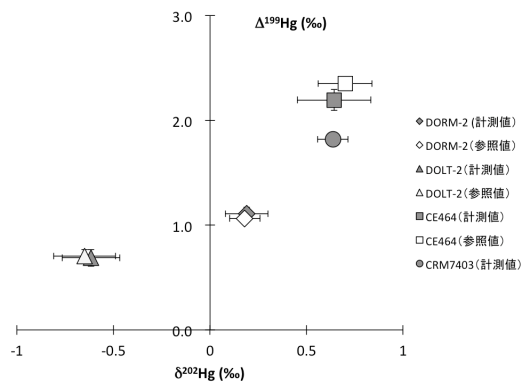


図 5 異なる国際標準生物試料の計測値と参照値の比較

本研究で確立した水銀同位体比計測手法を用いて、摩周湖および本栖湖のマス进行分析対象として水銀同位体組成の計測を試みた。しかしながら、湖沼のマス中の水銀濃度は比較的低くて、乾燥重量で 0.2~1.0 μg/g しかなく、分解液を作成しても、規定の希釈倍率に到達しないために、高精度分析を実現することができなかった。分解液の水銀濃度が高くなるように希釈倍率を下げることも試みたが、これでは分解液のマトリックスの影響が大きくなり、高精度で測定することが不可能であった。それと同時に、こうした比較的水銀濃度が低い試料の水銀同位体計測手法の確立を図る必要があることが明確になった。これについては今後の研究で前処理法の改良を行い、対応できるようにする。

それに対して、日本近海およびインド洋で採集したメバチマグロの総水銀濃度は比較的高く 2.0~6.0 μg/g (乾燥重量) であった。図 6 にメバチマグロとキハダマグロの総水銀濃度(湿潤重量)を示す。この程度水銀濃度を含有している生物試料では、上記の方法で高精度な水銀同位体比を計測することが可能であった。

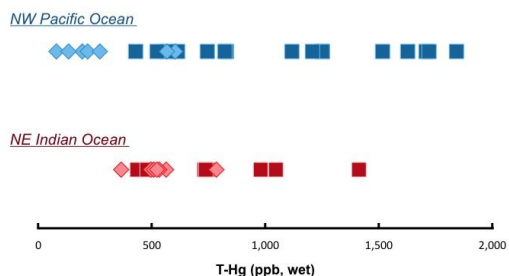


図 6 マグロ試料中の総水銀濃度

東アジア地域は、全球レベルでの大気への年間総水銀排出量の 5 割を占めていると言われている。風下にある日本近海はこうした水銀が流れ込んできている可能性があり、風上に位置するインド洋に生息する魚類とは異なる水銀起源を持った水銀が蓄積してい



る可能性がある。そこで本研究ではインド洋と日本近海に生息するマグロに着目した。

採集したメバチマグロの乾燥筋肉粉末を、上記のマイクロ波加熱酸分解による前処理を施し、希釈液を確立した水銀同位体分析システムで計測した。その結果、いずれの試料も質量依存と質量非依存同位体分別効果の影響を受けていることが判明した(図7)。いずれの地域のメバチマグロは、概ね 0.0~1.0‰の正の質量に依存した同位体分別の影響を受けた水銀同位体比を示し、また 1.0~2.0‰の正の質量に依存しない同位体分別の影響を受けた水銀同位体比を示した。

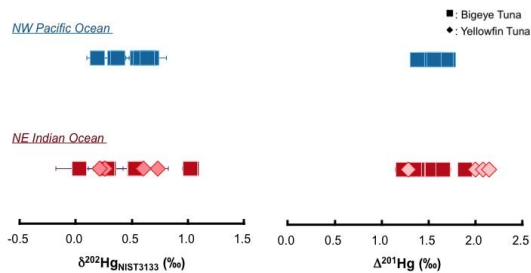


図7 メバチマグロ筋肉中の水銀同位体比

本研究で得られた水銀同位体比を、その他の研究活動によって得られた水銀同位体比と比較した(図8)。これまでは主に地質試料の水銀同位体比を計測していたが、本研究で得られたマグロ筋肉中の水銀同位体比は、地質試料に比べて比較的高く、さらに質量に依存しない同位体分別を特異的に受けていることが判明した。

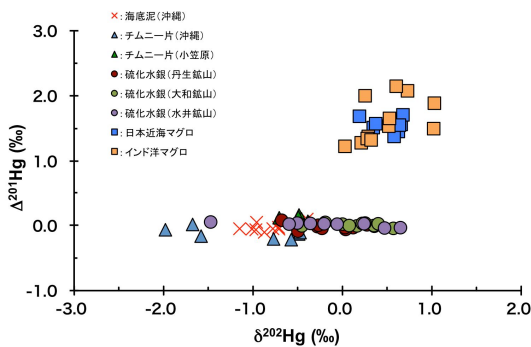


図8 環境中の水銀同位体比変動

得られた生物試料中の水銀同位体比が大気由来水銀であるということを示すためには更なる研究が必要である。例えば、生物試料中の水銀はその形態が概ね有機水銀であるが、地質試料中の水銀は無機水銀である。そのために環境中で有機水銀の生成過程による水銀同位体分別の影響を考慮する必要がある。

検出された質量に依存しない同位体分別効果に関しては、光還元反応と平衡下での気液分離によって引き起こされるが知られている。気液分離によって引き起こされる質量

非依存同位体分別はおよそ 0.5‰以下と小さいために、本研究で検出された水銀同位体組成は光還元反応によるものである。遠洋環境において、大気からの水銀沈着、形態変化、そして生物移行という水銀循環を知る上で、光還元の影響を受けた水銀が生物に移行しているという知見を得ることができたために、生物中の水銀が大気由来水銀であるかどうかを知る上で重要な知見を得ることができた。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計3件)

南武志, 河野摩耶, 古川登, 高橋和也, 武内章記, 今津節生. 硫黄同位体分析による西日本日本海沿岸の弥生時代後期から古墳時代の墳墓における朱の産地同定の試み. 地球化学, (47)237-243 (2013)(査読有り).

寺沢薫, 南武志, 武内章記, 高橋和也, 東影悠. 同位体分析法を用いた桜井茶臼山古墳出土朱の産地推定の試み. 青陵, 136, 1-4 (2012) (査読無し).

Akinori Takeuchi, Yasuyuki Shibata, Atsushi Tanaka. Status of Red Stingray (*Dasyatis akajei*) Livers for Japanese Specimen Banking at National Institute for Environmental Studies, Unscathed by the 2011 Tohoku Earthquake. Biopreservation and Biobanking (2012) (査読有り).

### [学会発表](計5件)

Akinori Takeuchi, Tadashi Miyazaki, Akira Noda, Masato Moteki, Sachiyo Sueki, Preliminary results of mercury isotope variations in tuna fish from Northwest Pacific and Indian Oceans, ICMGP2013.

武内章記, 地球規模の水銀汚染とその実態把握に向けた水銀同位体計測技術、日本地球惑星科学連合 2013 年大会

武内章記, 日本近海マグロの水銀同位体組成、第 21 回環境化学討論会、2012

武内章記, 南武志, 国産辰砂(硫化水銀)の水銀同位体組成、2011 年度日本地球化学会第 58 回年会

Akinori Takeuchi, Takeshi Minami, Atsushi Tanaka, Optimization of CV-MC-ICPMS for Mercury Isotope Analysis, ICAS2011

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武内 章記 (TAKEUCHI AKINORI)

独立行政法人国立環境研究所・環境計測研究センター・研究員

研究者番号: 10469744