

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17764

研究課題名(和文)内陸湖の水循環を利用した大気水銀沈着量の推定

研究課題名(英文)Atmospheric Hg deposition recorded in the Japanese lacustrine environments

研究代表者

武内 章記(TAKEUCHI, AKINORI)

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：10469744

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)：湖水に存在する水銀は、殆どが大気由来の水銀であることが示唆されており、主要な発生源であるアジア圏の風下に位置している日本では大気由来の水銀沈着量が高い可能性が示唆されてきた。しかしながら、本栖湖と摩周湖の湖水中の平均総水銀濃度は 0.06 ± 0.04 ng/Lと 0.08 ± 0.04 ng/Lであり、またメチル水銀濃度は概ね5 pg/Lの定量下限値以下と、世界的にも低濃度で、比較可能な過去データと比べて約1/10に減少していた。地球規模の水銀汚染によって日本の陸域環境への水銀沈着量が不明だったために懸念されていたが、本研究の結果によって、沈着量および生態系への影響は小さいことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Mercury (Hg) is a global pollutant, and its biogeochemical cycle has been significantly altered as a result of human activities. A number of studies have indicated that atmospheric deposition is the main source to Hg in most of the lake systems. There is, thus, serious concern about increasing Hg levels in the lacustrine environment. The determined average total Hg concentrations in the Lake Motosu and Mashu waters were 0.06 ± 0.04 ng/L and 0.08 ± 0.04 ng/L, respectively, indicating an inapparent impact of the anthropogenic Hg. Additionally, the determined seasonal variations in the surface water Hg concentrations indicated the increasing trends in summer and could be utilized to estimate a rate of the increase by 6.0 micro-g/sec. Such a low rate can be attributed to evasion of photoreduced Hg from the surface water. The seasonal variations also indicated the decreasing trends in fall and winter. This suggested that rate of the evasion was higher than that of deposition.

研究分野：生物地球化学

キーワード：水銀 環境計測 水圏環境 地球環境汚染物質

1. 研究開始当初の背景

(1) 産業革命以後、化石燃料の燃焼や工業的利用の増加に伴い、環境中の水銀濃度が約3～5倍に増加していると推定されており、地球環境汚染物質として対策および研究が進められている(UNEP, 2013; Amos et al., 2015)。地球環境汚染物質としての水銀の特徴は、大気中に排出されたガス状の水銀が全球を覆い、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可能性があるということである(Fitzgerald, et al., 1998; Kirk et al., 2011; Rolfhus et al., 2003; Cohen et al., 2004; Hintelmann et al., 2002; Watras et al., 1996; Wiener et al., 2006)。大気中の水銀は原子状(Hg^0)、酸化態(Hg^{2+})、粒子態(P-Hg)の異なる形態が存在しており、我が国においては環境省が沖縄県辺戸岬や福岡県、そして秋田県で形態別連続大気水銀のモニタリングを実施している(記者発表 環境省)。こうした形態別大気水銀のモニタリングは我が国だけではなく、先進国や新興国で実施されており、アジア地域や南米エリアからの排出が顕著であることが明らかになってきている(UNEP, 2013)。そして今後は、こうした大気水銀の挙動や、地表への沈着量を評価する必要がある。特に水圏環境に存在する水銀は、生物地球化学的反応によって水俣病の原因となったメチル水銀に形態を変えることが知られており、陸域生態系への大気由来水銀の影響を評価する必要がある。

(2) 日本は人為的に大気中に排出される年間総水銀量の約50%を占めるアジア圏(UNEP, 2013)の風下に位置しており、その影響が懸念されている。大気水銀や大気降下物中の水銀濃度を計測し、フラックスを報告した例はあるが、陸域生態系へ取り込まれる量は未評価であった。また国内の陸域環境に存在する水銀はそのほとんどが地殻から地表に溶出したものであると考えられており、陸域環境に存在する水銀が大気由来水銀かどうか不明であった。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、近年、湖沼環境を利用して地球環境変化を捉えようとする研究が世界各地で進められている中で(Williamson et al., Front Ecol Environ 2008)、国内で流入河川が無く、集水域が比較的狭い内陸湖(摩周湖と本栖湖)の循環期と成層期の水温、電気伝導度、そして溶存酸素濃度を計測すると同時に、クリーン採水技術と高感度な水銀定量分析方法を用いて、湖沼環境における水銀濃度の鉛直分布を明らかにする。そして、循環期と成層期の水銀濃度の鉛直分布変動から、大気から湖沼へ沈着した水銀量を推定することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 極微量の水銀を計測する技術は ICP/MS や原子蛍光分析装置を用いた方法が確立されている。その一方、環境試料中の極微量の水銀を計測するためには、サンプリングや分析前処理に使用する実験用具や試薬からの汚染を皆無にする必要がある。本研究では湖水の化学形態別水銀濃度を計測するために、大型研究船による海水のクリーン採水技術をベースに、現場でも容易に扱えるクリーン採水技術を確立した。また採取した湖水を保存する容器については硝酸洗浄に加えて、BrCl を用いた追加の酸洗浄を実施して、容器からの汚染が皆無となるように努めた。

(2) 大気由来の水銀を検出するために、閉塞湖で極貧栄養湖の本栖湖と摩周湖でサンプリングを実施した(図1)。両湖とも比較的高地に位置しており、周辺に水銀発生源は皆無である。その他の水文学的特徴については表1にまとめる。本栖湖は3ヶ月に1度、摩周湖は調査が可能な5月と夏場に鉛直分布の化学形態別水銀濃度を定量するためのサンプルを採取した。湖水サンプリングの他に、水質計を用いて水温、電気伝導度、溶存酸素濃度、クロロフィル濃度、濁度の鉛直分布も計測した。採取した湖水は24時間以内にろ過をして、高純度塩酸で酸固定して、測定まで冷蔵保管した。

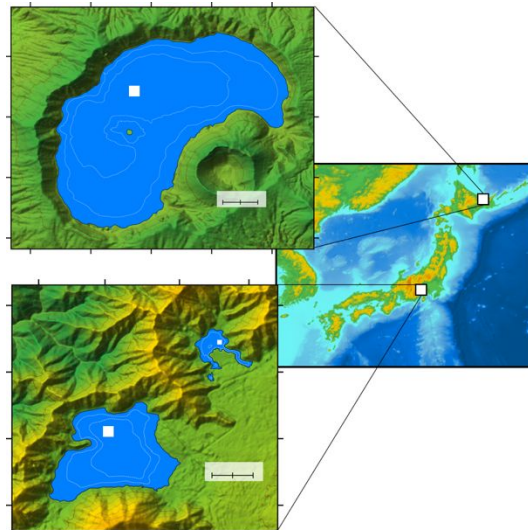


図1 調査地点(上:摩周湖、下:本栖湖)

(3) 湖水中の総水銀濃度はアメリカ環境庁の分析公定法を基本にしたダブルアマルガム式原子蛍光方で分析した。約50mLの湖水サンプルに、水銀が含まれていない事を確認したBrClと塩酸ヒドロキシルアンモニウム溶液を添加して、その後、水銀を含有していない不活性ガスでパーズした20%塩化スズ溶液で水銀を還元し、その不活性ガスでパーズした水銀を金トラップに捕集した。水銀を捕集した金トラップは650で脱着後に、再度金トラップで捕集して、加熱脱着後に原子蛍

光計で計測した。精度管理にはブランク計測の他に、2種類の淡水の国際標準試料を用いて評価した。

表1：本栖湖と摩周湖の水文学的特徴、MAP：年平均降水量、MAT：年平均気温

| | 標高 (m) | 表面積 (km ²) | 集水域 (km ²) | 滞留時間 (yr) | 水深 (m) | M A P (mm) | M A T (°C) |
|-----|-----------|---------------------------|---------------------------|--------------|-----------|---------------------|---------------------|
| 本栖湖 | 900 | 4.7 | 34.5 | 7.9 | 121.6 | 1,568 | 10.6 |
| 摩周湖 | 351 | 19.2 | 32.4 | 110 | 211.4 | 893 | 4.5 |

(4) 水中のメチル水銀の分析は、最初に蒸留過程を用いて酸固定に用いた塩酸と湖水を分離した。そして湖水サンプルに水銀を除去した酢酸ナトリウム緩衝液を添加して pH 調整を行った。そして嫌気性環境下で作成したテトラエチルほう酸ナトリウムを誘導体化試薬としてメチル水銀を誘導体化した。誘導体化したメチル水銀は不活性ガスでパージして Tenax で捕集後に、約 200 °C で加熱脱着をして、キャピラリーカラムで分離、そして 750 °C に加熱した石英管を通過後に、原子蛍光計で計測した。精度管理は、水試料中のメチル水銀の標準試料が無いために国際標準生物試料の抽出液の繰り返し測定と、繰り返しの添加回収試験の結果を用いて評価した。

4. 研究成果

(1) 本研究で確立を目指したクリーン採水技術については、採水器の種類、金属の有無、そして採水器の洗浄方法によって大きく影響を受けることが判明した。数多くの採水器が市場に出回っているが、国内で一般的に使用されているバンドンタイプの採水器は部材に金属部分が多く使用されていることと、採水器内部にゴムチューブが用いられていることにより環境中の水銀濃度を正確に反映する湖水を採取できなかった。水試料中の水銀濃度は極めて低く、極微量に金属に含有する水銀の溶出によっても、その影響が顕著に現れる。このことは海洋調査で金属製のワイヤーを使用することによって水銀汚染が発生するという知見と整合性が取れる。また水銀の採水器への添加回収実験の結果から、バンドン採水器を使用した場合はその添加回収率が 50% から 80% と不規則に低く、水銀と硫黄の強い親和性から、採水器内部に使用されているゴムチューブに含まれる硫黄と水中の水銀との吸着程度によって回収率が低下したと考えられる。そのためニスキンの微量金属用採水器が最適な採水器として使用することができるが、新品の状態はその製造過程で付着した水銀を含む様々な元

素で汚染されており、界面活性剤と弱硝酸と弱塩酸を用いて、水銀濃度がバックグラウンドレベルになるまでに念入りに洗浄する必要があった。

(2) 金属部分が少なく、念入りに洗浄した採水器と、収縮率が極めて低く、強度が高いケブラー樹脂で製造されたロープを用いて採水された湖水中の水銀濃度は、いずれの湖も世界的に比較しても極めて低い濃度であった。本栖湖の平均総水銀濃度は 0.06 ± 0.04 ng/L で、摩周湖は 0.08 ± 0.04 ng/L であった。これは国内の環境基準値よりも約 8500 分の 1 も低い濃度で、両地域における水銀濃度が極めて低いことを示している。これほど水銀濃度が低くなる理由としては、両湖とも周辺に水銀の発生源がなく、流入河川もなく、湖面積に対して集水域も広くないために地下水からの水銀供給も少ないことが要因である。また国内では高度経済成長期以降の水銀を触媒として使用しない化学工業製造の方法確立や、高度な排ガス処理の方法確立による脱水銀社会形成の効果であると考えられる。その証拠として、1986 年に報告された摩周湖における溶存態総水銀濃度が 0.84 ± 0.58 ng/L であったのに対して (Nojiri et al., 1986) 本研究で計測した摩周湖の溶存態総水銀濃度は約 10 分の 1 であった。

(3) 本研究で確立したクリーン採水技術と高精度な水銀定量分析法を用いれば、低い水銀濃度であっても、その小さな変化を評価することができた。例えば、いずれの湖も表層水の水銀濃度が、中深層水や底層水の水銀濃度よりも極めて高いことを検出した (図 2 & 3)。いずれの湖も閉塞湖であることを考慮すると、これは大気由来の水銀量の増加を示唆している。また夏場の両湖の表層水中の総水銀濃度がいずれも 0.15 ng/L であることを考えると、沈着量の地域差は見られなかった。これはいずれの湖の周辺のローカルや地域由来の水銀が流入する可能性が低く、地球規模の、長距離輸送した水銀を起源として、いずれの湖へ沈着していることを示唆する。

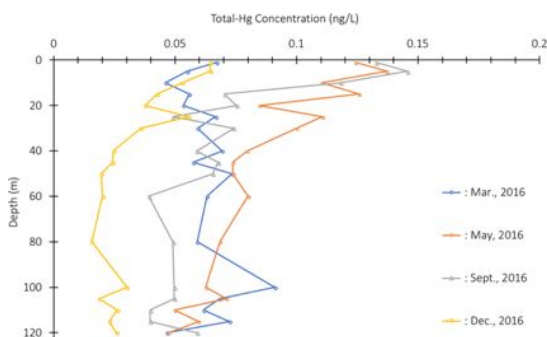


図2 四半期毎の本栖湖における湖水中の総水銀濃度の鉛直分布

(4) 夏場の表層水の水銀濃度が季節的に年

間を通じて高いのか、それも季節変動をするのかを明らかにするために、本栖湖においては四半期毎にサンプリングを実施して、鉛直分布の季節変動を明らかにした。その結果、表層水の水銀濃度は3月から5月にかけて増加し、9月までその濃度を維持した後、12月にかけて減少し、3月まで減少した濃度を維持し続けることが判明した。水銀は大気降水物に含まれるのと同時に、水塊に存在して、さらに溶存有機物と結合している水銀(Hg-DOM)は、紫外線と比較的波長が短い可視光による光還元反応によってガス状水銀が生成されることが知られている。そして生成されたガス状水銀は大気-水面のガス交換によって大気へ放出されることが知られている。こうした水銀の挙動と動態を考慮すると、表層水塊における水銀濃度の季節変化から、3月から5月までは水銀を含有する大気降水物量が湖面からの放出量よりも大きく、5月から9月の間は沈着量と放出量が平衡状態になり、濃度が維持されたと考えられる。その後9月から12月にかけては放出量が沈着量を上回り、12月から3月まではまた沈着量と放出量が平衡状態になっていると考えられる。摩周湖に関しては、秋から春にかけて冬期の道路通行止めや、登山道の閉鎖に伴い、年間を通じての調査が不可能であったために実施していない。

(5) 表層水塊の水銀濃度の季節変動と、沈着量と放出量の季節変動から、摩周湖周辺の降水量の季節変動と類似していた。これまでの先行研究の結果から、湿性沈着量が湖沼への主要な水銀供給源であるという知見がある(Mason et al., 1994; Hammerschmidt and Fitzgerald, 2006; Selin, 2009; UENP, 2013)。本栖湖周辺については、夏期の方が冬期よりも降雨量が多く、それに伴って本栖湖に水銀が供給されたと考えられる。

(6) 本研究で開発したフィールドベースのクリーン採水技術によって、本栖湖の中深層と底層の水銀濃度変動も明らかにした。本栖湖は2月から4月にかけて年一回循環期を迎え、表層と底層水が混合する現象が起こる。そしてその他の季節は表層と中深層以深の水とは水温および水密度の相違から混合せずに成層期を過ごす。得られた本栖湖の湖水中水銀濃度の鉛直分布から、表層以深に存在する水銀は3月から5月の間の循環期に表層から供給されて、それ以外の季節は表層からの水銀供給が停止し、懸濁物質等に吸着されて固定へ沈降しているために、濃度が減少していると考えられる。本栖湖を代表とし、国内の湖沼への水銀供給源は大気降水物と考えられるが、その濃度は極めて低く、また比較的早い速度で固定へ堆積しており、地球規模の水銀汚染の影響は極めて低いと思われる。

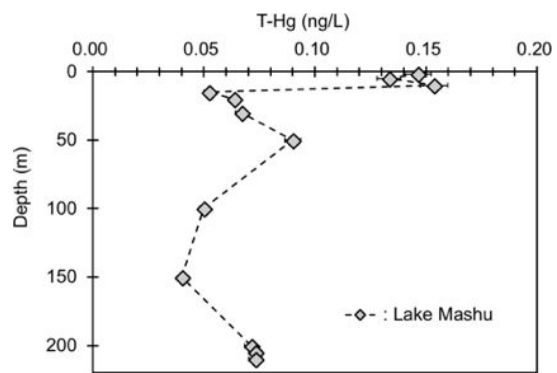


図3 夏季の摩周湖における湖水中総水銀濃度の鉛直分布

(7) 水銀は、水塊でおこる生物地球化学的反応によってメチル水銀を生成することが知られている。特に底質や還元環境に生息する嫌気性細菌が、そのメチル水銀を生成することで知られている。メチル水銀は自然に生成される神経毒であると同時に、生物に非常に濃縮しやすいことでも知られており、魚介類に蓄積したメチル水銀濃度が水塊中のメチル水銀濃度よりも百万倍以上の濃度で蓄積されていることが知られている。そのため水塊のメチル水銀の存在量が極微量であっても、食物連鎖を介して我々人間や野生生物への健康被害が懸念されている。本研究は超高感度のメチル水銀分析手法を確立し、採取した摩周湖と本栖湖のメチル水銀濃度を計測したが、ほぼ定量下限値の0.006 ng/L以下であった。降水のメチル水銀濃度が高いことは知られているが、表層水のメチル水銀濃度が高くなることもなく、また底層水のメチル水銀濃度も直上水のメチル水銀濃度と変わらなかったことから、底質からの溶出も検出されなかった。

<引用文献>

H. M. Amos, J. E. Sonke, D. Obrist, N. Robins, N. Hagan, H.M. Horowitz, R. P. Mason, M. Witt, I. M. Hedgecock, E. S. Corbitt, and E. M. Sunderland. Observational and Modeling Constraints on Global Anthropogenic Enrichment of Mercury. *Environmental Science & Technology* 2015 49 (7), 4036-4047

C, M., Artz, R., Draxler, R., Miller, P., Poissant, L., Niemi, D., Ratte, D., Deslauriers, M., Duval, R., Laurin, R., 2004. Modeling the atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes. *Environ. Res.* 95, 247-265.

Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.R., Mason, R.P., Nater, E.A. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 1-7.

Hammerschmidt C.R., Fitzgerald, W.F., 2006. Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7764-7770.

Hintelmann, H., Harris, R., Heyes, A., Hurley, J.P., Kelly, C.A., Krabbenhoft, D.P., Lindberg, S., Rudd, J.W.M., Scott, K.J., St Louis, V.L., 2002. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5034-5040.

Kirk J.L., Muir, D.C.M., Antoniadou, D., Douglas, M.S.V., Evans, M.S., Jackson, T.A., Kling, H., Lamoureux, S. Lim, D.S.S., Pienitz, R., Smol, J.P., Stewart, K., Wang, X., Yang, F., 2011, Climate change and mercury accumulation in Canadian high and subarctic lakes. *Environ. Sci. Technol.* 45, 964-970.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3191-3198.

K. R. Rolfhus, H. E. Sakamoto, L. B. Cleckner, R. W. Stoor, C. L. Babiarz, R. C. Back, H. Manolopoulos and, and J. P. Hurley, 2003. Distribution and Fluxes of Total and Methylmercury in Lake Superior. *Environmental Science & Technology* 37 (5), 865-872

Sakata, M., and Marumoto, K. 2005. Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan. *Atmospheric Environment* 39, 3139-3146

Selin, N.E., 2009. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 34, 43-63.

United Nations Environmental Programs (UNEP), 2013. *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*, UNEP Chemical Branch, Geneva, Switzerland.

Watras, C.J., Morrison, K.A., Back, R.C., 1996. Mass balance studies of mercury and methyl mercury in small temperate/boreal lakes of the Northern hemisphere. In: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (Eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, Springer, Netherlands, pp. 329-358.

Wiener, J., Knights, B., Sandheinrich, M., Jeremiason, J., Brigham, M.,

Engstrom, D., Woodruff, L., Cannon, W., Balog, S., 2006. Mercury in soils, lakes, and fish in Voyageurs National Park (Minnesota): importance of atmospheric deposition and ecosystem factors. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6261-6268.

Williamson, C. E., Dodds, W., Kratz, T. K. and Palmer, M. A. (2008), Lakes and streams as sentinels of environmental change in terrestrial and atmospheric processes. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 6: 247-254.

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 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武内 章記 (TAKEUCHI, Akinori)
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：10469744

(2) 研究協力者

大八木 英夫 (OYAGI, Hideo)
日本大学・文理学部・助教

研究者番号：50453866