

ジメチル水銀測定システムの確立と鹿児島湾海水における挙動調査

児玉谷 仁

鹿児島大学大学院理工学研究科理学専攻化学プログラム

〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-35

TEL: 099-285-8108

E-mail: kodama@sci.kagoshima-u.ac.jp

要旨

鹿児島湾奥に存在する若尊カルデラでは、活発な熱水噴気活動が知られている。この熱水噴気活動に伴い水銀が放出され、鹿児島湾内のプランクトンや魚にメチル水銀として蓄積していることが確認されつつある。しかし、どのような水銀化学種が熱水噴気活動に伴い放出されているのか、また放出された水銀が海水中でどのような挙動を示すのかは調査が進んでいない。本研究では、揮発性水銀化学種で有機水銀の一種であるジメチル水銀を測定できる環境を整え、その挙動を調査することを目的に研究を進めた。また DMHg と同じ揮発性水銀種である Hg^0 の測定も同時に進めた。試料採取は 2022 年 8 月から 2 か月毎に実施した。温度躍層が生じる夏季に深部で Hg^0 、DMHg の濃度が上昇することが確認された。2023 年 2 月の試料では水深 150 m の海水で、 Hg^0 が 0.21 ± 0.02 ng/L ($n = 3$) に対し、DMHg が 0.31 ± 0.03 ng/L ($n = 3$) と Hg^0 より DMHg の濃度が高く、DMHg が鹿児島湾海水における主要な揮発性水銀化学種となっていることが確認された。また、これらの結果は DMHg が熱水噴気から直接放出されている可能性を示唆するものと言える。

1. 緒言

国際的な水銀規制条約である「水銀に関する水俣条約」が 2017 年に発効され、環境中における水銀の挙動解明研究が世界的に必要とされている。人体の水銀曝露の主要因は、魚食によるもの（日本人であれば 90%程度）とされており、海域での水銀挙動の理解は必須となっている。一般に海水への水銀の供給源は、大気からの沈着、河川による陸域からの移動、海底熱水噴気活動などによる放出などが知られている。しかしながら、水俣病の原因物質として知られ、生物濃縮されやすいメチル水銀がどのように海水中に存在するのか詳細は明らかになっておらず、生物濃縮を受けた結果（魚などが高いメチル水銀濃度を持つこと）のみが確認される状況である[1]。

鹿児島湾は、湾奥に存在する若尊カルデラでの活発な熱水噴気活動が知られている。この熱水噴気活動に伴い水銀が放出され[2]、鹿児島湾内のプランクトンや魚にメチル水銀として蓄積していることが確認されつつある[3]。しかし、どのような水銀化学種が熱水噴気活動に伴い放出されているのか、また放出された水銀の海水中での化学形態変化については、調査が進んでいない。

そこで本研究では、水銀の化学形態のひとつであるジメチル水銀（DMHg）を効率よく測定するための測定システムを確立し、鹿児島湾におけるその存在と挙動についてデータを蓄積することを目的とした。DMHg は揮発性の水銀化学種の 1 つで、近年、その海水中での挙動が注目されている[4,5]。DMHg は沿岸域の海水では殆ど検出されないが、外洋の深海 1000 m 付近では主要な有機水銀化学種として確認されており、この DMHg がメチル水銀の生成や分解に重要な中間体と考えられている（Fig. 1）。しかし、鹿児島湾では、これまで DMHg の測定は実施されておらず、その存在濃度なども不明である。アクセスしやすい環境で、かつ水深 200 m ほどで、活発な熱水噴気活動があり、水銀が放出されている鹿児島湾は、熱水からの DMHg 放出の可能性、メチル水銀生成メカニズムの解明など、海水中での水銀挙動を理解するために重要なデータを得ることが期待できる。

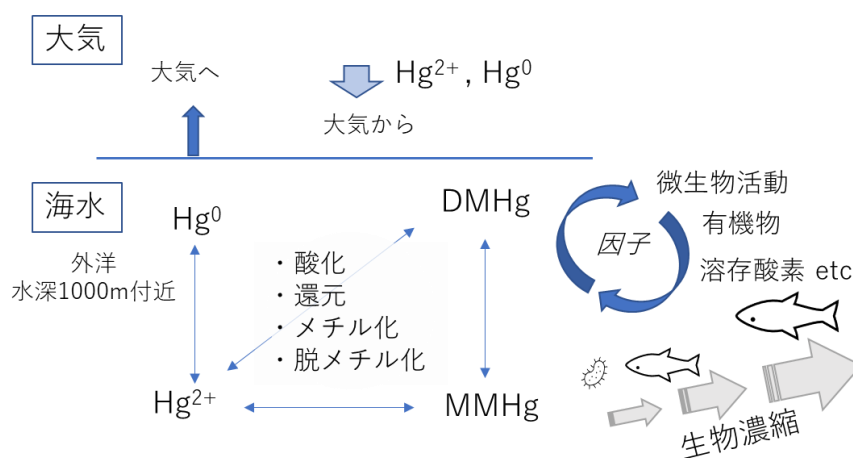


Fig. 1 海洋（外洋）における水銀挙動（MMHg: メチル水銀）

2. 実験

2.1. 試薬

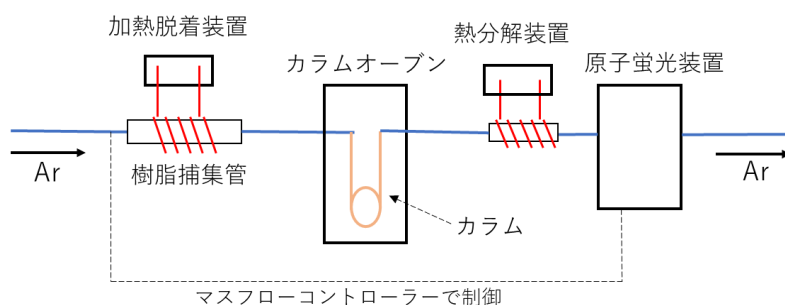
DMHg の標準物質は市販されていないことから、暫定的な濃度指標として利用するため、メチル水銀をテトラエチルホウ酸ナトリウムでエチルメチル水銀 (EMHg) に変換して利用した。0.1 ppm メチル水銀標準液 (Brooks rand)、テトラエチルホウ酸ナトリウム (試薬一級)、酢酸 (LC-MS grade)、酢酸ナトリウム (試薬特級) はいずれも富士フイルム和光純薬工業株式会社製を用いた。実験に使用した水は、Millpore システム (Elix UV および Miill-Q advantage) で超純水としたものを用いた。

2.2. 使用装置

＜DMHg および EMHg の測定＞

ガスクロマトグラフィー (GC)、熱分解 (pyrolysis)、原子蛍光検出 (AFS) システム (以下 GC-pyrolysis-AFS) を US EPA method1630 を参考に構築した[6] (Fig.2(a)および(b))。

(a)



(b)



Fig. 2 (a) GC-pyrolysis-AFS システム概略図、(b) 装置外観 (写真)

キャリアーガス：高純度アルゴン、0.08 L/min

カラム：島津 2014 用ガラスエージングカラム（1.0 m×4.0 mm I.D., Silicone OV-3 15% Chromosorb-W 80/100 AW, ガラスカラムをシラン化处理済み）

カラムオーブン：Shimadzu CTO-20AC

流路：PTFE チューブ（2 mm O.D.×1 mm I. D.）およびテフロン製コネクターで構成

加熱脱着装置：ニクロム線およびトランスで構成、コンセントタイマーで加熱時間を調整し、捕集管加熱温度をコントロール（240℃）

熱分解装置：ニクロム線およびトランスで構成（700℃）

検出器：原子蛍光検出器 RA-3F（日本インスツルメンツ社）

記録計：クロマト Pro（ランタイムインスツルメンツ社）

樹脂捕集管：10 cm のホウケイ酸ガラス管（7 mm O.D.×5 mm I. D.）の中心部に捕集材（Bond elute ENV）を 2 cm 充填し、シラン処理済み石英ウールで封じて自作

DMHg または EMHg が捕集された樹脂捕集管を加熱脱着装置にセットし、加熱スタートボタンを押すと同時にクロマトグラムの記録を開始した。加熱により DMHg は樹脂から脱着し、カラムにより分離された後、熱分解装置で DMHg から Hg⁰ まで分解される。この Hg⁰ が AFS を通過する際の信号を記録することで DMHg の定量を行った（検量線の調整については結果と考察で述べる）。

＜Hg⁰ の測定＞

DMHg と同じ揮発性の水銀化学種である金属水銀蒸気（Hg⁰）の測定には、ダブルアマールガム水銀測定装置（WA-5A、日本インスツルメンツ株式会社）により実施した。Hg⁰ が金とアマルガムを形成することを利用し、Hg⁰ を含んだガスを多孔質金捕集管に通すことで気中の Hg⁰ を捕集する。この多孔質金捕集管を装置にセットし、加熱脱着後、再度装置内の捕集管で Hg⁰ を捕集し、再加熱して脱着し、原子吸収により Hg⁰ を定量する装置である。尚、Hg⁰ の検量線は、標準ガスボックス（MB-1、日本インスツルメンツ株式会社）を用い、Hg⁰ ガスをシリンジで直接装置に注入することで作成した。

2.3. 鹿児島湾奥における試料採取

鹿児島湾における採水は、鹿児島大学水産学部実習船南星丸で実施した。試料採取地点は、若尊カルデラ直上となる St.2（Fig. 3）で行った。ロゼッタ式 CTD 採水器により、水深 200、180、150、100、50 m で採取した。また表層（0 m）は船尾からポリバケツにより採取した。500 mL の褐色ガラス瓶（1 深度 3 本）に泡立えないように丁寧に海水を入れ密封し、可能な限り静かに研究室に持ち帰り、測定まで冷蔵保存した。

今年度は、DMHg 測定システムが稼働可能となった 2022 年 8 月から約 2 か月ごとに

10 月、12 月、2 月の計 4 回試料採取を実施して測定を進めた。

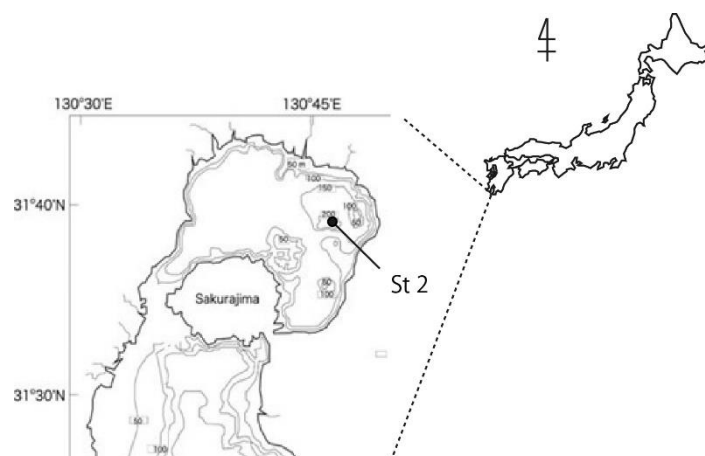


Fig. 3 試料採取地点

2.4. ジメチル水銀および Hg^0 の測定手順

500 mL の耐圧瓶採取された試料を実験室に持ち帰った。試料は冷蔵庫で保存し、可能な限り早く以下の処理を実施した。試料瓶ごと重量を測定した後、ボトルキャップをガスパージ用のボトルキャップに取り換え 4 連のガスパージ装置 (300 mL/min) で 4 本ずつ 20 分間 N_2 パージすることで、試料内のガス状水銀種 (Hg^0 , DMHg) を水相から気相に移し、ボトルキャップのガス出口に連続して取り付けた樹脂捕集管および多孔質金捕集管を通過させることで、DMHg および Hg^0 (他の揮発性水銀化学種を含む可能性がある) を分別捕集した (Fig. 4)。捕集操作後、樹脂捕集管を GC-pyrolysis-AFS に、多孔質金捕集管をダブルアマルガム水銀測定装置にセットして、それぞれ DMHg 測定および Hg^0 測定を実施した。

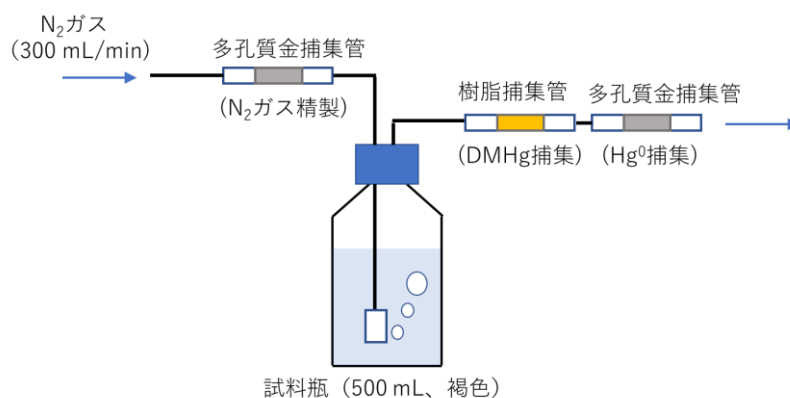


Fig. 4 試料捕集法

3. 結果と考察

3.1. DMHg 測定システムの最適化

DMHg 測定の最大の問題は、現在、DMHg 標準品が市販されていない点にある。そこで、まず DMHg が鹿児島湾海水に存在するかの確認を進めた。揮発性水銀種である Hg^0 およびメチル水銀をエチル化して調製した EMHg を GC-pyrolysis-AFS システムに導入して保持時間を確認した。さらに海水試料をパージして測定したところ Hg^0 と MEHg の保持時間にピークが確認された。EMHg は DMHg に比べメチル基一つ分疎水性が高いため、GC カラムにより強く保持される。他の報告からもこのピークが DMHg である可能性が高いことが確認できたことから[6]、以降、このピークを DMHg として実験を進めた。現在、利用されている DMHg 測定法では、一般的な揮発性水銀種 (Hg^0 、DMHg) の中で、DMHg のみが樹脂捕集管に保持されることを利用し、捕集操作後に樹脂捕集管から DMHg 脱着させ、GC 分離せず、直接熱分解装置に導入して Hg^0 に変換し、再度、それを多孔質金捕集管で捕集することで、 Hg^0 として DMHg を定量する手法が採用されている。しかし本研究では、熱水噴気域の海水試料を測定するため、一般的な海水には存在しない様々な水銀化学種が存在する可能性がある。よって GC 分離は必須と考えた。

以上のことから DMHg 測定の検量線作成に、EMHg を利用することを試みた。EMHg 測定時 (検量線測定時) のみカラム温度を高温に設定し、EMHg 移動速度を上げ、DMHg と同じ保持時間となるように調整することで、ピーク形状を合わせた。結果を Fig.5(a) に示す。カラムオーブンを 72°C に設定した際、EMHg の保持時間は 2.4 分となり、40°C で DMHg を測定した際と一致した。またこれらのクロマトグラムを Fig.5(b) に示す。DMHg で検量線が作成できない現状、毎回の測定値の信頼性確保には一定の役割を果たせるものと考えられる。また、現在のところ鹿児島湾海水において DMHg 以外のピークは確認されていない。

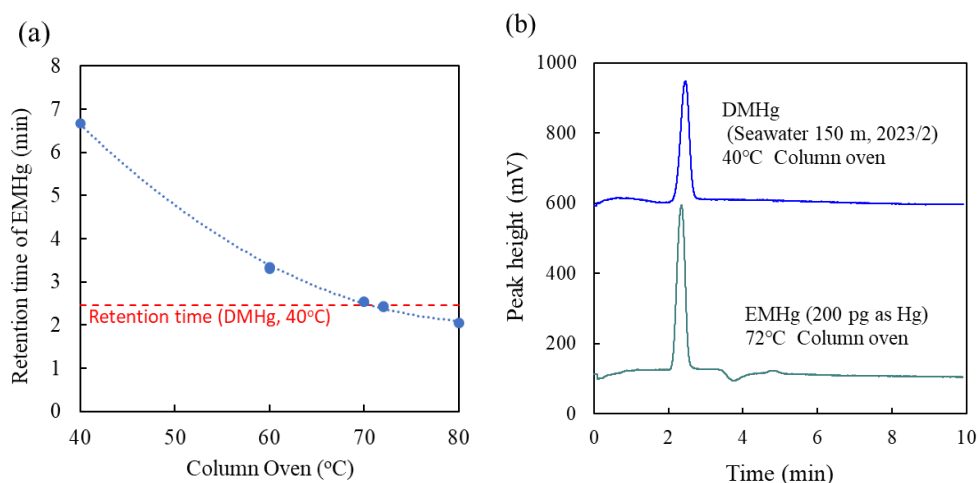


Fig. 5(a) カラムオーブン温度と EMHg 保持時間の関係
(b) 72°Cにおける EMHg クロマトグラムと海水試料のクロマトグラム

次に捕集条件の最適化を実施した。メチル水銀の測定では、100 mL のメチル水銀含有溶液にテトラエチルホウ酸ナトリウムを加え、EMHg に変換し、300 mL/min で 12 分間 N₂ パージすることで捕集を完了している。この条件を基準パージ条件とし、可能な限り大量の試料（500 mL）から DMHg を樹脂捕集管に移せる条件を検討した。

0.1 µg/L となるように調製した高濃度の EMMHg 溶液を調製後、純水や海水に一定量を加え、Fig. 4 の捕集装置を用いサンプル量、試料温度、パージ時間を変化させ、基準パージ法と同様の測定値が得られるか確認を進めた。サンプル量は少なくとも 500 mL まで差は確認されなかった。パージ時間も 12 分と 20 分では殆ど変化がなかった。しかし、試料温度は冷蔵庫から出した直後の試料では、回収率が若干低くなることが確認された。

以上の結果から、当面の測定条件として 500 mL の試料から 300 mL/min で 20 分間の N₂ パージで捕集を実施することとした。しかし、海水試料の測定において、パージ後に再度 20 分間のパージ捕集を実施すると 1 回目の約 1 割の DMHg が検出される状況となっている。一方、パージ時間を 60 分まで延長すると DMHg のピークが消失した。一本の樹脂捕集管で、長時間のパージを実施すると、捕集された DMHg が樹脂を通過してしまうためであると考えられる。よって、効率よく N₂ パージが実施できる試料瓶の構造や、樹脂捕集管の構造については今後検討していく必要がある[7]。

3.2. 鹿児島湾におけるガス状水銀の挙動

Fig.6 に鹿児島湾 St 2 における Hg⁰ と DMHg の鉛直分布の季節変動を示す。既報において、St 2 では特に夏場の海水温の上昇により、温度躍層が形成され、海底熱水噴気孔から放出された水銀が閉じ込められることで、深部において水銀濃度が上昇することが報告されている。本研究でも Hg⁰ の濃度が、夏季に深部で 1 ng/L ほどと表層と比べ高い濃度となっていた。そして温度躍層が崩壊する 2 月では、海水の鉛直混合が起こるため、上層から下層までほとんど差がなくなることが確認された。一方 DMHg 濃度は、Hg⁰ と同様に深部で高くなることが確認されたが、Hg⁰ の動きと必ずしも一致していなかった。2023 年 2 月の試料では水深 150 m の海水で、Hg⁰ が 0.21 ± 0.02 ng/L (n = 3) に対し、DMHg が 0.31 ± 0.03 ng/L (n = 3) と Hg⁰ より DMHg の濃度が高く、DMHg が海水における主要な揮発性水銀化学種となっていることが確認された。

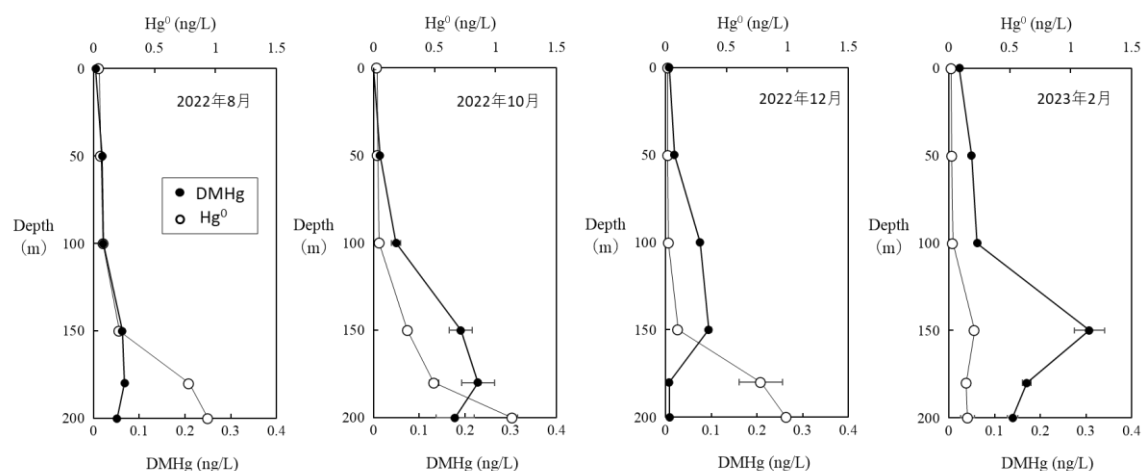


Fig. 6 鹿児島湾 St2 における Hg^0 と DMHg の鉛直分布の季節変動

4. 結言

DMHg の測定環境を整え、鹿児島湾における DMHg 濃度調査を開始した。鹿児島湾奥若尊カルデラ直上において、海底噴気活動の影響を受けていると考えられる水深 100 m 以深で Hg^0 と DMHg の濃度上昇が確認され、総揮発性水銀における DMHg の割合は約 6 割にも達した。よって DMHg が熱水から直接放出されている可能性も考えられる。ただし、DMHg であることの確証を得ることが出来ていない状況であり、定量値の信頼性も不十分な状況である。よって今後も継続的な調査と測定法の信頼性向上を続けていく予定である。

5. 謝辞

本研究を実施するにあたり、ご支援頂きました公益社団法人サンケイ科学振興財団に心から感謝申し上げます。また鹿児島湾における水銀の動態研究を進めてこられている鹿児島大学理工学研究科 富安 卓滋 教授、外洋にて DMHg 測定を実施されている国立環境研究所 武内 章記 博士に様々なアドバイスをいただきながら実験を進めました。この場を借りて御礼申し上げます。また海水試料採取にご協力頂いた鹿児島大学水産学部実習船南星丸の東 隆文 船長をはじめ乗組員の皆様に厚く御礼申し上げます。

6. 参考文献

- [1] S.M. Ullrich, T.W. Tanton, S.A. Abdrashitova, Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* (2001). <https://doi.org/10.1080/20016491089226>.
- [2] T. Tomiyasu, T. Minato, W.L.G. Ruiz, H. Kodamatani, Y. Kono, M. Hidaka, K. Oki, R. Kanzaki, Y. Taniguchi, A. Matsuyama, Influence of submarine fumaroles on the seasonal changes in mercury species in the waters of Kagoshima Bay, Japan, *Mar. Chem.* 177 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.10.009>.
- [3] T. Tomiyasu, A. Mitsui, M. Mitarai, H. Kodamatani, R. Kanzaki, Seasonal variation in mercury species in seawater of Kagoshima Bay, southern Kyushu, Japan: The impact of active submarine volcanos on the inner bay, *Mar. Chem.* 244 (2022) 104133. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marchem.2022.104133>.
- [4] C.R. Hammerschmidt, K.L. Bowman, Vertical methylmercury distribution in the subtropical North Pacific Ocean, *Mar. Chem.* 132–133 (2012) 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2012.02.005>.
- [5] J. West, S. Gindorf, S. Jonsson, Photochemical Degradation of Dimethylmercury in Natural Waters, *Environ. Sci. Technol.* 56 (2022) 5920–5928. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08443>.
- [6] USEPA, Method 1630: Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, US Environ. Prot. Agency, Washington, DC. (1998) 1–55.
- [7] P.A. Baya, J.L. Hollinsworth, H. Hintelmann, Evaluation and optimization of solid adsorbents for the sampling of gaseous methylated mercury species, *Anal. Chim. Acta.* 786 (2013) 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.05.019>.

Seasonal variation of vertical distribution of dimethylmercury in seawater of Kagoshima bay

KODAMATANI Hitoshi

Graduate school of science and engineering, Kagoshima University

1-21-35 Korimoto, Kagoshima, JAPAN

Active hydrothermal fumarolic activity is known to occur in the Wakamison Caldera located in closed-off section of Kagoshima Bay. It is now being confirmed that this hydrothermal fumarolic activity releases mercury, which accumulates as methylmercury in plankton and fish in Kagoshima Bay. However, what mercury species are released as a result of hydrothermal fumarolic activity and how the released mercury behaves in seawater have not been still unclear. The purpose of this study was to establish a measurement method in which dimethylmercury (DMHg), a volatile mercury speciation and a type of organic mercury, could be measured and to investigate its seasonal variation of vertical distribution. We also proceeded with the measurement of Hg^0 , which is the same volatile mercury species as DMHg, at the same time. Samples were taken every two months starting in August 2022. The concentrations of Hg^0 and DMHg were found to increase in the deeper layers during the summer months when the thermocline develops. In February 2023, the concentration of DMHg was 0.31 ± 0.03 ng/L ($n=3$) compared to 0.21 ± 0.02 ng/L ($n=3$) for Hg^0 in seawater at 150 m depth, indicating that DMHg was present in higher concentration than Hg^0 . This confirms that DMHg is one of the major volatile mercury species in Kagoshima Bay seawater.