

鹿児島湾における温度躍層の形成とメチル水銀生成の関係

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

協力者 富安 卓滋

鹿児島大学理工学研究科理学専攻化学プログラム

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モノメチル水銀 (MMHg) 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に化学形態変化を起こしているのかについては研究が進んでいない。本研究では、MMHg および最近測定が可能となったジメチル水銀 (DMHg) の測定を進めた。本研究期間においては、DMHg 測定値の信頼性の向上が達成され、また MMHg と DMHg が同レベルの濃度(sub-ng/L)で鹿児島湾海水中に存在していることを確認した。

1. 緒言

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[1,2]、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。

外洋におけるモノメチル水銀 (MMHg) は、水深 1000 m 付近の貧酸素水塊で濃度が高いという報告がある[4]。一方、鹿児島湾では、夏季の温度躍層の形成により海水の混合が妨げられ、深部では貧酸素状態となり、また熱水噴気孔から放出された火山性ガスなどが蓄積することで、世界的にも珍しい酸性水塊を形成する[5]。そして冬季に温度躍層が崩壊することで、海水が混合され水質が表層から下層まで一定となる。この動きは、海水中の水銀濃度においても確認されており[1]、海水中に存在する水銀が熱水噴気活動由来であるという証左となっている。

本研究では、この鹿児島湾奥において、MMHg に加え、有機水銀の一種であるジメチル水銀 (DMHg) の測定を進めることで、MMHg の生成について知見を得ることを目的に研究を進めた。特に水質が大きく変わる温度躍層の形成と崩壊が、海水中の MMHg や DMHg の濃度変化にどのように影響するのか確認することは、水銀の形態変化を理解するために重要な知見となる。

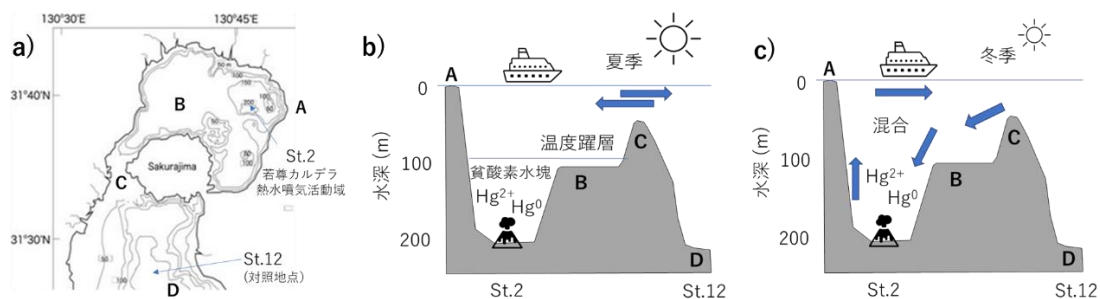


Fig. 1 鹿児島の地形と海底熱水噴気孔と海水の動き

(a) 地形図、(b) 夏季、(c) 冬季

2. 実験

2.1. 試薬

MMHg の測定には、1.0 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、Wako)、酢酸 (LC-MS grade、Wako)、酢酸ナトリウム (試薬特級、Wako) を用いた。また DMHg の低濃度溶液作成には、メチルコバラミン (生化学用、Wako) 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 MMHg の測定装置>

MMHg 測定については、Brooks rand 製のガスクロマトグラフィー (GC)、熱分解 (pyrolysis)、原子蛍光検出 (AFS、以下 GC-pyrolysis-AFS) を使用した[6]。DMHg の測定については、US EPA method1630 を参考に GC-pyrolysis-AFS (Fig. 2) を構築し、測定に用いた (原理的には MMHg および DMHg 測定システムは同じものである)。

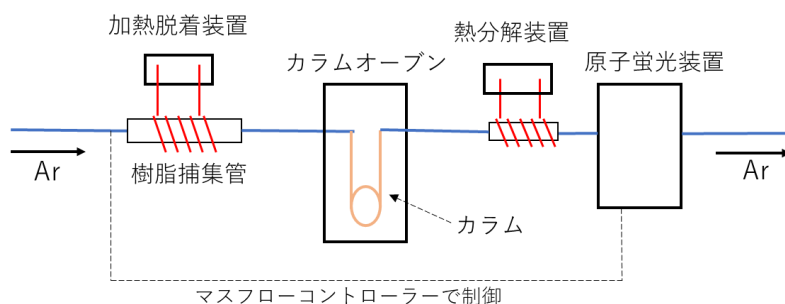


Fig. 2 (a) GC-pyrolysis-AFS 概略図

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処理済み)

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

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)

＜Hg⁰の測定装置＞

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。揮発性水銀種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. 測定手順

＜DMHg および Hg⁰の測定手順＞

500 mL の耐圧瓶に採取された試料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 N₂ パージすることで、試料内のガス状水銀種 (Hg⁰, 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し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 Hg⁰を分別捕集した (Fig. 4)。このパージトラップ操作後、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、DMHg 測定および Hg⁰測定をそれぞれ実施した。また試料瓶の重さをあらかじめ測定しておき、試料採取後の重量から差し引くことで海水試料量を算出した。

DMHg の捕集には、固相抽出剤である Bond Elute ENV を 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 100 mg 充填し、シラン処理済み石英ウールで封じて自作したものを用いた[7]。

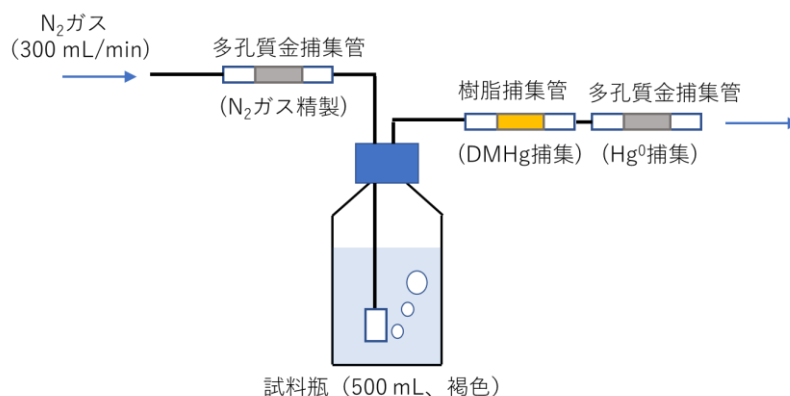


Fig. 3 DMHg および Hg⁰の捕集法

<DMHg 低濃度溶液の調製法>

DMHg は非常に有毒な化学物質として知られており、現在、標準品としては市販されていない。そこで最近報告された低濃度 DMHg 水溶液調製法をもとに DMHg 溶液を作成した[8]。Fig. 4 のようなバイアル瓶で調製容器を準備し、7 μg の Hg^{2+} を含む 1.75 mM メチルコバラミン溶液（0.02 M 酢酸緩衝液、pH 4.9）1 mL を内部溶液、0.02 M 酢酸緩衝液（pH 4.9）40 mL を外部溶液とし、室温で 17 時間以上静置することで調製した。メチルコバラミン溶液内で生成した DMHg は、メチルコバラミン溶液から揮発し、外部溶液である酢酸緩衝液に溶け込む。この外部溶液を DMHg の低濃度溶液として用いた。

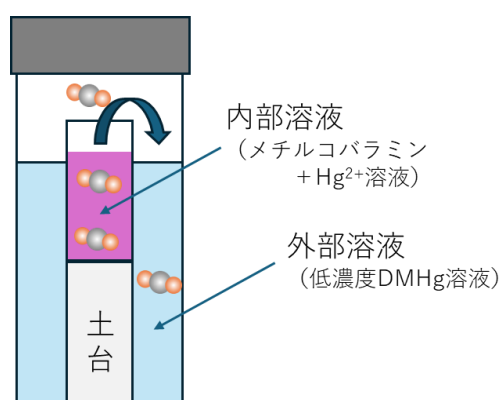


Fig. 4 低濃度 DMHg 水溶液の調製法

<MMHg の測定手順>

MMHg の測定には、US EPA Method 1630（Distillation による前処理と Ethylation による誘導体化を利用したパージトラップ、GC-pyrolysis-AFS 法）を利用した。海水試料 40 mL と 8 M 硫酸 1 mL を蒸留用 PFA バイアルに入れ、 N_2 ガスを吹き込みながら 110°C で加熱し、アイスバスにセットした PFA バイアルに MMHg を含む蒸留液を回収した。この溶液に 1% テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液、酢酸緩衝液を加え、MMHg をメチルエチル水銀 (MEHg) に誘導体化した。この溶液中の MEdg をパージトラップ操作により、Tenax TA 樹脂捕集管（Brooks rand 社製）に捕集し、これを GC-pyrolysis-AFS 装置により測定することで MMHg を定量した。

2.3. 鹿児島湾奥における試料採取と試料処理

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、対照地点として同程度の深度を有する湾中央部 St.12 で行った。ロゼッタ式 CTD 採水器により、深度別に採取した。また表層（0 m）は船尾からポリバケツにより採取した。

DMHg および Hg^0 の測定には、500 mL の褐色ガラス瓶に泡立てないように丁寧に海水を採取し、特に 2023 年 12 月以降の試料からは、船上で直ちにパージトラップ操作を実施し、試料を捕集した捕集管の測定を翌日までに実施した。MMHg 測定用試料は、2L のペットボトルに海水試料を採取して研究室に持ち帰り、可能な限り迅速に測定を行った。

3. 結果と考察

3.1. DMHg 検量線の作成

DMHg の測定は 2022 年 8 月より進めているが、DMHg 測定の問題は標準品が市販されておらず、同定や正確な定量が困難な点にあった[9]。しかし最近、簡易な低濃度 DMHg 調製法が報告されたため、DMHg 溶液を調製し、DMHg による検量線を作成することとした。

調製した DMHg 溶液を Bond Elute ENV 捕集管で捕集し、GC-pyrolysis-AFS 装置で得たクロマトグラムを Fig. 5(a)に示す。得られたピークは一本だけであり、DMHg のみが存在していることが確認された。しかし、調製された溶液の濃度が不明であるため、GC-pyrolysis-AFS 装置の排気部分に多孔質金捕集管を取り付け、DMHg から加熱分解により生成した Hg^0 を測定することでピーク値と水銀量の関係を確認した。

Fig. 5(b)に DMHg の検量線を示す。検量線の切片がマイナス値となるのは、GC-pyrolysis-AFS 測定におけるガスなどからの Hg^0 の混入に加え、 Hg^0 測定の際にブランク値が生じるためである。DMHg が存在しない環境（超純水の測定）では、ピークは確認されないことから、検量線の傾きだけを利用して DMHg 量を算出することとした。

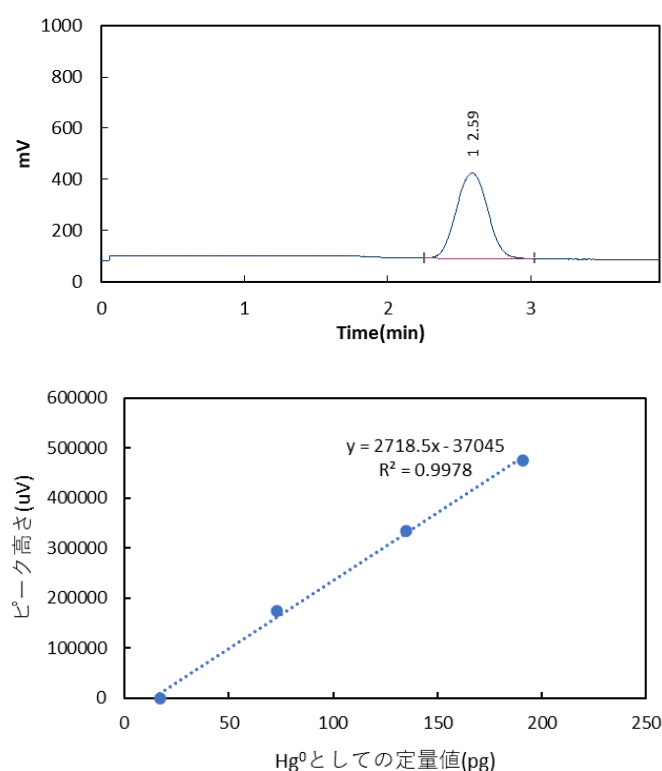


Fig. 5 (a) DMHg のクロマトグラム (b) DMHg の検量線

3.2. 試料採取からの DMHg および Hg⁰ 濃度の経時変化

海水試料採取後から、パージトラップ操作までの時間による DMHg および Hg⁰ の濃度変化を確認するため、2023 年 12 月に鹿児島湾 St.2 の深度 180 m の海水を 500 mL 耐圧瓶に 12 本採取し、試料採取直後、1 時間後、1 日後、3 日後に 3 本ずつパージトラップ操作をすることで、試料内の DMHg および Hg⁰ の濃度変化を確認した。

Fig. 6 に結果を示す。試料採取直後に船上でパージトラップ操作を実施した際の測定値に比べ、採取後 1 日では、DMHg は $69.4 \pm 8.1\%$ 、Hg⁰ は $29.5 \pm 4.4\%$ に低下することが確認された。この減少は、主に海水試料中の DMHg および Hg⁰ が、試料瓶のヘッドスペースに逃げた、もしくは他形態に変化したものと考えられた。いずれにしても、この実験の結果から、以降の調査時には、海水試料は採取直後に船上でパージトラップ操作を実施することとした。(捕集管に捕集された DMHg と Hg⁰ を実験室に持ち帰り測定した。)

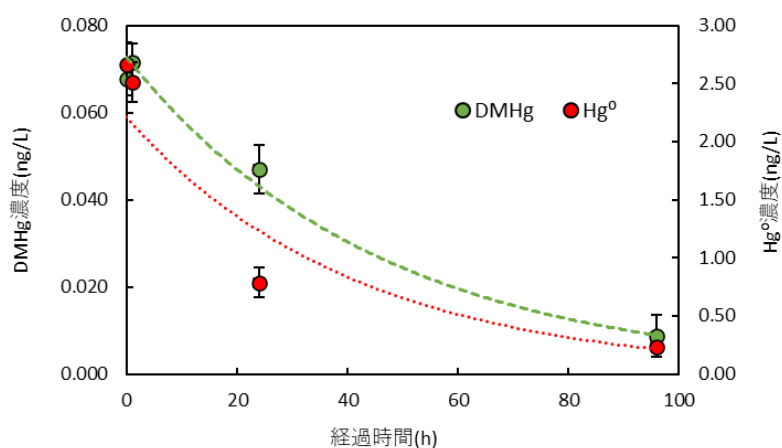


Fig. 6 試料採取からの時間経過による DMHg および Hg⁰ の濃度変化

3.2. 鹿児島湾における DMHg と MeHg の挙動

鹿児島湾奥 St.2 の DMHg および Hg^0 の測定結果を Fig. 7 示す。DMHg 溶液を利用した DMHg の定量は 2024 年 12 月からとなり、また 2024 年 12 月以前のデータは、試料採取から測定までの時間が採取月により異なるため、季節変動を考察することはできない。しかし、鉛直分布は同じ条件で測定した結果であるため、一定の価値はあることになる。既報と同様に揮発性水銀種（DMHg と Hg^0 の合計）濃度としては夏季の深部で濃度上昇が確認され、冬季では表層から深部までの変化が小さい傾向が確認された[1]。また DMHg と Hg^0 の鉛直分布挙動は、ほとんどの採取月で変わらなかったが、温度躍層が発達している 10 月の試料で異なる動きがみられた。

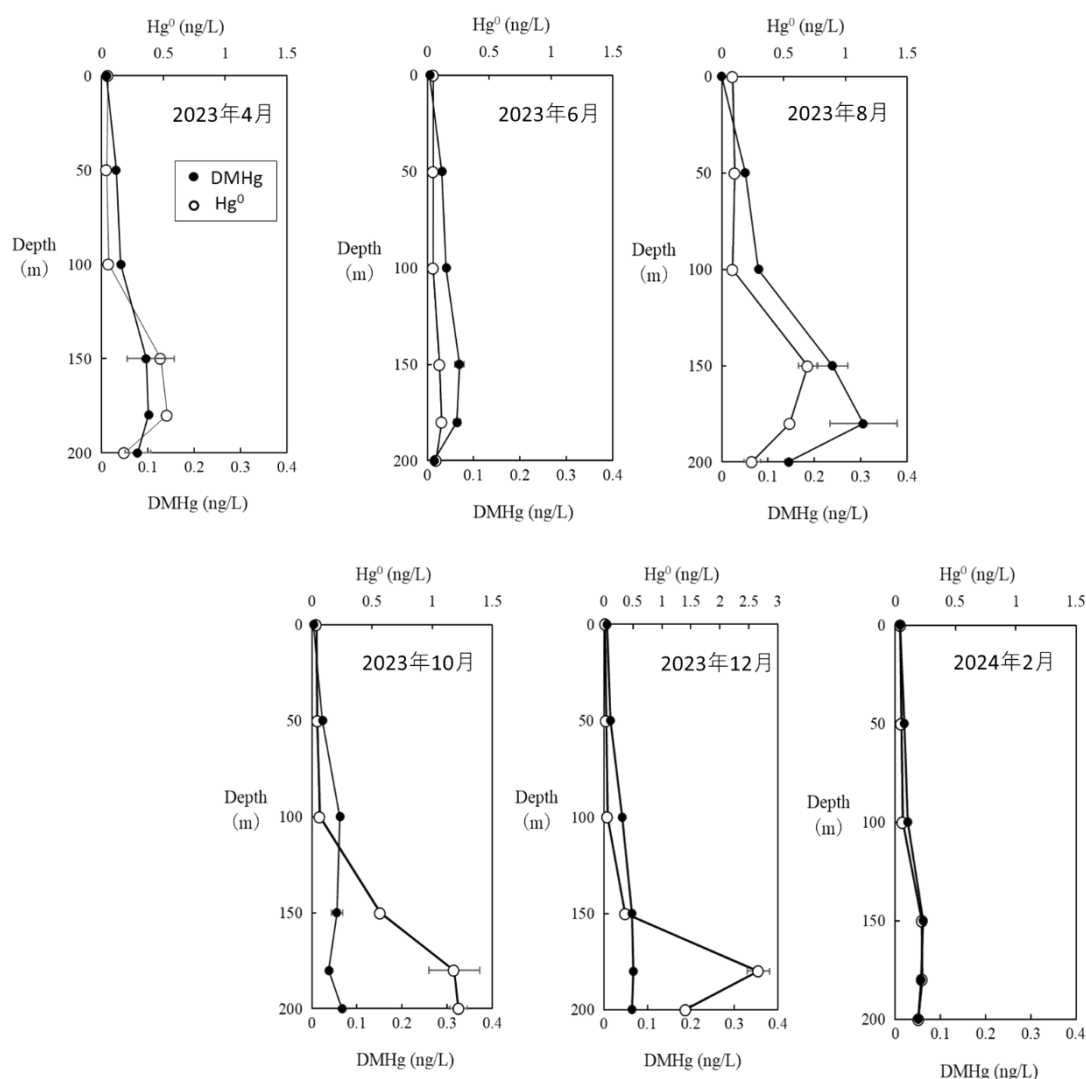


Fig. 7 St.2 における Hg^0 と DMHg の季節変動と鉛直分布 ($n = 3$, error bar = 1σ)
(ただし 2023 年 12 月以前の DMHg 測定値は参考値)

次に MMHg の測定結果を Fig. 8 に示す。MMHg も深部で濃度が高い傾向が確認された。DMHg 濃度と比較可能な 2023 年 12 月のデータからは、DMHg と MMHg は同程度の濃度で海水中に存在していることが確認された（180 m の試料で DMHg 濃度は 69 ± 4 pg/L、MMHg 濃度は 91 ± 3 pg/L）。ただし、今回 MMHg は未ろ過の状態の海水を処理して測定しているため、存在したプランクトンの影響（主にプランクトンからの溶出）も考える必要がある。今後、DMHg および Hg^0 を測定した試料（パージトラップ操作後の海水試料）を直ちにろ過してプランクトン等を取り除き、MMHg 測定に用いることで、同一の海水試料での存在形態把握を進めていく予定である。

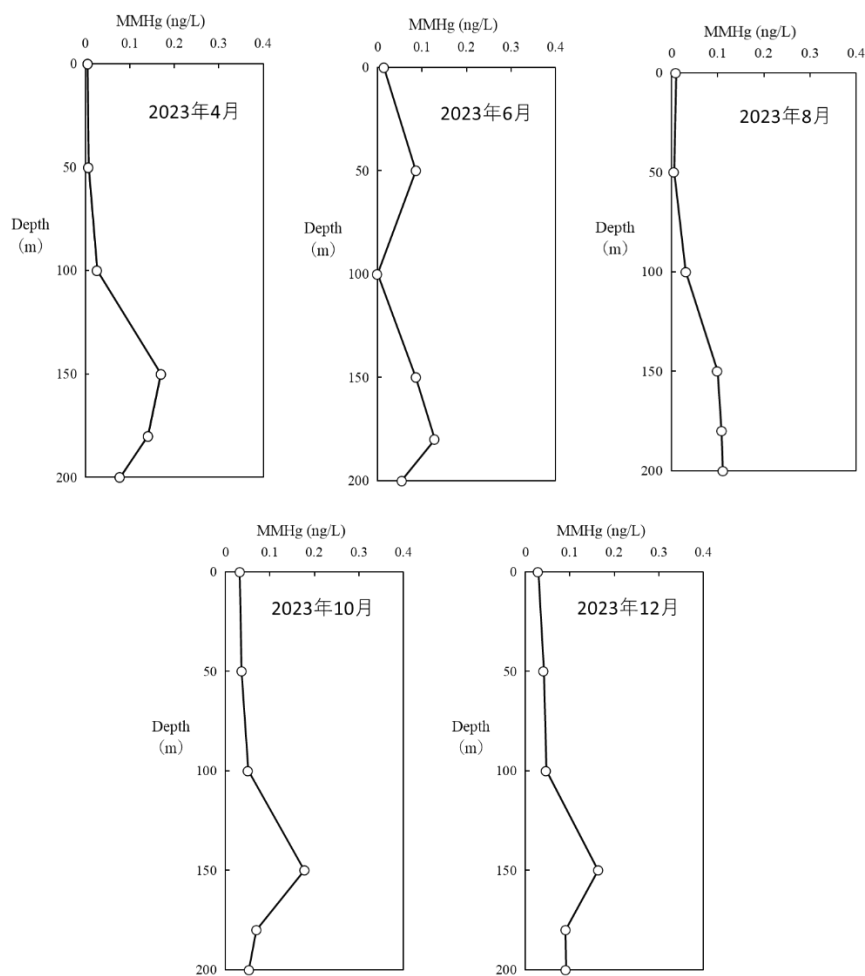


Fig. 8 St.2 における未ろ過海水中の MMHg の季節変動と鉛直分布

4. 結言

本研究により DMHg の標準溶液調製が可能となり、DMHg の測定値の信頼性が向上した。本研究期間においては、温度躍層が形成される夏季において信頼性の高いデータを取得できなかったため、MMHg の生成に関して考察は出来なかったが、冬季である 2024 年 12 月の試料においては、DMHg と MMeHg の存在濃度は、同レベルであることが確認された。今後も継続して調査を進めることで、MeHg の起源を検討可能となることを期待している。

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。また本研究成果は、鹿児島大学理学部理学科化学プログラム環境解析講座 4 年の狩俣茉奈氏、松田悠士氏が卒業研究の一環として得たデータでもあります。さらに調査にあたっては環境解析講座の学生の協力を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

6. 引用文献

- [1] 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>.
- [2] 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>.
- [3] 富安卓滋, 鹿児島湾海底火山活動によって放出される水銀及びセレンの環境動態, 2023, 科学研究費助成事業 研究成果報告書.
- [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] 心具根建, 鹿児島湾北部, 若御子カルデラの“たぎり”湧出部における底質および硫化物脈, 1991, 海洋科学技術センター試験研究報告書.
- [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>.
- [8] Y. Chen, Q. Zhang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Song, Y. Li, Y. Yin, Y. Cai, An improved method for rapid and safe preparation and measurement of dimethylmercury using gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1712 (2023) 464472. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464472>.
- [9] 児玉谷仁, 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, 2023, 2022年度公益社団法人サンケイ科学振興財団 研究報告書.

Influence of thermocline formation on methylmercury production in the seawater of Kagoshima Bay

KODAMATANI Hitoshi, TOMIYASU Takashi

Graduate school of science and engineering, Kagoshima University

1-21-35 Korimoto, Kagoshima, JAPAN

In the Wakamiko Caldera, located at the center of Kagoshima Bay, active hydrothermal venting is releasing mercury, which is accumulating in the bay's plankton and fish as monomethylmercury (MMHg). However, the specific mercury species being released by the hydrothermal activity and how the released mercury undergoes chemical transformations in seawater remain unclear. This study proceeded the measurement of MMHg and dimethylmercury (DMHg), which has only recently become measurable in our laboratory. During the study period, we achieved improved reliability in DMHg measurements and confirmed that MMHg and DMHg are present in Kagoshima Bay seawater at similar concentrations (sub-ng/L).