

水銀は人体に有害な重金属元素であり、揮発しやすい化学的性質により、全地球規模での汚染が問題となっている。また、水銀は生物に濃縮されやすく、微量であっても人体に影響を与えることが懸念されており、人への暴露経路となる大気・水圏における水銀循環の理解は、人への影響を低減していくために重要な研究課題である。しかし、水銀の大気に滞留する時間は1年以上と長く、全地球規模で移流・拡散していくため、発生源を特定し、環境での振る舞い(環境動態)を明らかにすることは難しい課題となっている。近年、水銀の環境動態を調べるために、従来の濃度情報に加えて、水銀の同位体組成 (^{198}Hg 、 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 、 ^{201}Hg 、 ^{202}Hg 、 ^{204}Hg の存在割合)に注目した研究が行われている(e.g. Bergquist and Blum, 2007)。これまでの研究で、水銀の起源の違いにより、同位体比が異なることが知られており、起源物質解明の手がかりとして期待されている。また、水銀の光還元反応の際に、非質量依存同位体分別(MIF)が起こることが明らかとなっている。一方、水銀の非質量依存同位体分別と波長の関係について統一的に説明された報告はない。そこで本研究では、光還元反応における水銀同位体分別の波長依存性について調べることを目的とした。

石英フラスコ内(Reactor 部)に Hg^{2+} を含む溶液を入れ、水銀光源およびキセノン光源を用いて異なる波長の紫外線をこの溶液に照射した。Reactor 部で Hg^{2+} は還元されガス状水銀となる。還元された水銀はガラス管で接続された別容器内(Trap 部)の KMnO_4 溶液で酸化され捕集される。Reactor 部と Trap 部それぞれの水銀同位体比を測定し同位体分別係数を求めた。

365 nm、360 nm、300 nm、260 nm の光を照射した際には、奇数同位体のみが正の MIF を示した。上記の4波長について NVE と MIE の割合を算出したところ 365 nm、360 nm、260 nm については MIE の割合がおおよそ 6 割であるのに対し、300 nm では MIE の割合が 7 割程度となり、還元に要した時間と照らし合わせたところ、還元スピードと MIE に相関性が観察された。254 nm の UV 照射時には奇数同位体及び ^{204}Hg が負の MIF を示し、 ^{200}Hg においても正の MIF を示した。類似波長である 260 nm の光還元実験では、偶数同位体における MIF は観測されなかった。これらのことから偶数同位体の MIF が水銀光源を用いたことに起因する効果によって生じている可能性が考えられる。

水銀光源を用いた 254 nm の光還元で確認された負の MIF については、奇数同位体及び質量数 204 について水銀光源の 254 nm の波長は 6s の一重項状態から 6p の三重項状態へ励起後、基底状態に戻る際に放射される波長であることから、核スピンを持つ質量数 199 及び 201 の超微細構造を含む遷移と質量数 204 の吸収スペクトルがピコメートルレベルで重なっていることによって相互作用が生じ、質量数 204 においても奇数同位体と同様な挙動を示したと考えられる。これらのことから、地球表層環境で観察されている質量数 204 の偶数同位体の MIF は、高層大気中で水銀の同位体間での相互作用による分別が起きていることが考えられる。

Effects of ultraviolet wavelength on mercury isotope fractionation during photoreduction

* T. Ohno¹, J. Hirano¹, R. Murakami, Y. Ijichi², Y. Fukami¹ (¹Gakushuin Univ., ²Univ. Tokyo)