

令和元年9月6日現在

機関番号：87401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K00533

研究課題名(和文) 水俣湾埋め立て地に眠るヘドロ中水銀の化学形態別分析によるリスク評価

研究課題名(英文) Mercury speciation in preserved sludge which is estimated to be remaining under the reclaimed land area of Minamata Bay Japan.

研究代表者

坂本 峰至 (Sakamoto, Mineshi)

国立水俣病総合研究センター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：60344420

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、八代海の底質、現在の浚渫外域の水俣湾底質、浚渫工事前に採取された保存汚泥試料を用い、水銀の化学形態別分析、海水への溶出試験、X線吸収微細構造分析を用いた保存汚泥中水銀の主要化学形の推定、及び電子顕微鏡と元素分析を組み合わせた装置による水銀と硫黄のマッピングを行った。保存ヘドロの4サンプルにおける平均総水銀濃度：1031ppm、メチル水銀濃度：182 ppb (メチル水銀：0.031%)であった。また、溶出試験、X線や電子顕微鏡を用いた分析で、保存汚泥の主要水銀は、比較的不溶性で生物に取り込まれにくい -硫化水銀であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水俣湾の埋立地の下に閉じ込められた汚泥中水銀の化学形態別評価は、水俣湾における埋立地からのメチル水銀曝露リスク推定に重要である。本研究で、保存汚泥中のメチル水銀含有量は0.05%未満であり、保存汚泥中の主要水銀は、比較的不溶性で生物に取り込まれにくい -硫化水銀であることが示唆された。そこで、自然災害や鋼矢板の老朽化による埋立地からの汚泥流出は、湾内への直接のメチル水銀流出やその後の大幅なメチル水銀の増加に繋がらないと推察された。

研究成果の概要(英文)：We conducted the mercury speciation of current sediment and historical preserved sludge from the Minamata Bay area, Japan to evaluate potential risks of mercury pollution from sludge leakage. Total mercury (THg) dry basis was 0.18 $\mu\text{g/g}$ for the control ($n = 1$), 6.1 $\mu\text{g/g}$ for the current Minamata sediment (0.83-12.2, $n = 5$), and 241 $\mu\text{g/g}$ for the preserved sludge (22.4-3620, $n = 4$). In turn, MeHg concentrations were 0.41%, 0.12% (0.051-0.21), and 0.031% (0.014-0.049), respectively. The main chemical form of the mercury in the preserved sludge was confirmed to be stable -mercury sulfide via X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis. The results of the present study, suggest that although THg is extremely high in the preserved sludge, the risk of MeHg pollution due to accidental leakage from the reclaimed land into Minamata Bay is low.

研究分野：環境科学

キーワード：水俣湾 汚泥 総水銀 メチル水銀 硫化水銀

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

チッソ水俣工場でアセトアルデヒド生産の触媒として使用された無機水銀から副生したメチル水銀は、1950年代半ば以降に「水俣病」として知られているメチル水銀中毒症を発生させた[1]。工場から水俣湾へは総量で約70~150トンの無機水銀とメチル水銀が流されたと推測されている。また、1968年のアセトアルデヒド生産停止まで、メチル水銀は水俣湾に直接排出され、特に1955-59年にメチル水銀汚染は最も激しかったと考えられている。アセトアルデヒド生産終了後、魚介類中水銀濃度は急速に減少した。しかし、総水銀濃度で暫定基準値(0.4 µg/g)を超える魚介類が確認され、高い総水銀濃度の汚泥が水俣湾内に堆積しており、メチル水銀汚染に対する地域住民の不安は続いていた[2]。

そこで、熊本県は1977年に水俣湾に広がる総水銀25 µg/gを超える堆積汚泥を浚渫し、水俣湾河口域に埋立地を造る水俣湾公害防止事業を開始した。1988年の事業完了後の調査では、湾内84か所の平均底質中水銀濃度は4.7(0.06-12) µg/gに低下した。また、魚介類の平均水銀濃度も暫基準値の約1/2に低下した。しかし、排水口付近の埋立地下層には、最高で2,000 µg/g(湿重量)の汚泥が含まれている。また、埋立地の護岸工事で使用された鋼矢板の耐久性と寿命は、50-100年と推定され、施工から30年以上が経過しており、大地震により浚渫された汚泥が水俣湾に漏れだすことで水俣病が再発するのではないかと心配する住民の声もある。

2. 研究の目的

本研究では、歴史的保存汚泥(埋立地下に存在する高濃度水銀含有汚泥の一部を代表すると考えられる)、及び最近の水俣湾底質(浚渫された区域外から採取され底質で、基準値以下の総水銀濃度ではあるが、当時の水銀を含むと推察される)を用いて、水銀の化学形態別分析、海水への溶出試験、汚泥中水銀の主要化学形態の解析を実施することで、埋立地汚泥中水銀の潜在的リスク評価に資するデータを得る。

3. 研究の方法

対照(C)：水俣から約40 km北方に離れた八代市の沿岸域表層底質。(図1a)

最近の水俣湾底質、(M-1~4)：M-1からM-4の4試料と浚渫区域隣接のM-5(図1a)から採取。M-3は袋湾内にあり、1975年以来、合板会社が操業している。合板会社からの流出物は底質中の硫黄と総有機物含有量(TOC)の濃度に影響を与えるため、最近の水俣湾底質の硫黄およびTOC含有量計算からは、M-3を除外したのもも示した。

対照および最近の水俣湾底質は2015年にEkman-Birge samplerで採取し、表層2 cmを分離し-30°Cで保存した。

歴史的保存汚泥(P-1~5)：浚渫プロジェクト終了前に水俣湾において採取された。P-1は1984年に湾の中央部から、P-2は1980年に湾中部の北部から、P-3は1980年にチッソの排水口から約30 m沖合で採取、P-4は1958年に排水口付近で採取した。

含水試料は分析前に凍結乾燥し、全乾燥試料はメノー乳鉢中で1時間かけ均質化した。

総水銀(THg)分析：環境省マニュアル法に従い、湿式灰化-還元気化原子吸光度法で測定。メチル水銀(MeHg)分析：改良型のジチゾン抽出-ECD-ガスクロマトグラフィー法で測定。その他、硫黄(S)と全有機態炭素(TOC)を測定。

海水への溶出試験：50 ml 遠心管に約100 mgの試料を正確に測り、40 mlの濾過海水を加え、23°Cに調節した実験室内で、250回/minの水平振盪を20時間行い、毎分3,500回転で20分間遠心分離した。上澄み液をろ過後、溶出THgは、米国EPA法1631を用い、溶出MeHgは環境省法2004年に準じ測定。

エネルギー分散分光器(EDS)を備えた透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたX線スペクトル算出および水銀、硫黄、およびシリカのマッピング：最も高い水銀濃度を示したP-4試料、対照、β-HgS試薬で実施。

X線吸収微細構造分析(XAFS)による汚泥中水銀の主要化学形態の推定：標準水銀化合物、P-4試料、およびP-4を1M塩酸で処理した試料を用いて、兵庫県Spring 8で実施。

4. 研究成果

(1) 結果・考察

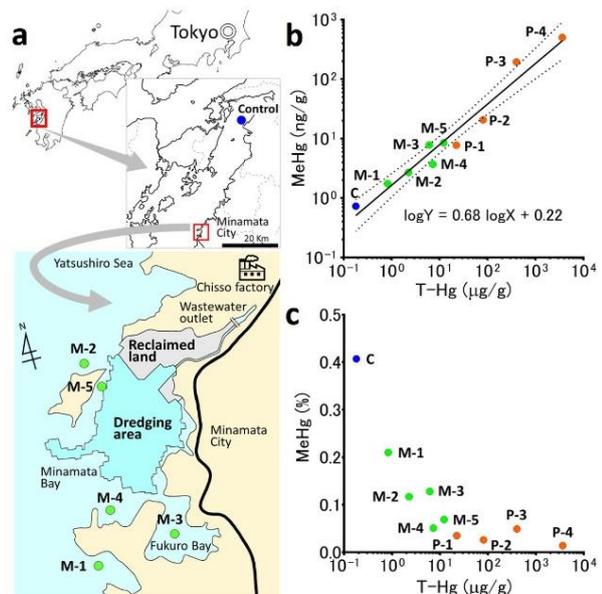


Fig. 1 (a) Map of Minamata Bay with the locations of sampling points (M-1 to M-5) and the control (C); (b) correlations between THg and MeHg. The dotted lines denote 95% confidence intervals for the regression line.; (c) correlations between THg and MeHg% in the control (C), recent Minamata Bay (M-1 to M-5), and preserved sludge (P-1 to P-4) samples on a dry basis.

Table 1. THg, MeHg, MeHg%, S, TOC, and the percentage of THg and MeHg extracted into seawater for the control, recent Minamata Bay sediments, and preserved sludge samples.

ID		THg	MeHg	MeHg	S	TOC	Extractability (%)	
		($\mu\text{g/g}$)	(ng/g)	(%)	(mg/kg)	(mg/g)	THg	MeHg
Control	Yatsushiro	0.18	0.71	0.407	3333	9.6	0.195	7.89
M-1	Recent Minamata -1	0.83	1.75	0.21	1323	1.9	0.078	8.38
M-2	-2	2.26	2.7	0.117	1162	2.4	0.084	9.96
M-3	-3	6.1	7.8	0.128	4743	14	0.021	1.17
M-4	-4	7.25	3.7	0.051	1403	1.4	0.014	4.57
M-5	-5	12.2	8.5	0.069	1163	5.3	0.017	1.29
Sub Total	Median (n = 5)	6.1	3.7	0.12	1323	2.4	0.021	4.57 ^{††}
	(n = 4: excluding M-3)				(1243)	(2.15)		
P-1	Preserved sludge-1	22.4	7.8	0.035	4159	9.4	0.020	0.80
P-2	-2	80.7	20.7	0.026	7212	10	0.034	0.91
P-3	-3	401	195	0.049	22697	38	0.020	0.42
P-4	-4	3620	503	0.014	4219	100	0.145	20.28
Sub Total	Median (n = 4)	241 [*]	108 [*]	0.031 [*]	5716 [#]	24 [#]	0.027	0.86 [†]

Significant differences (* $p < 0.05$) between the recent Minamata Bay sediments and preserved sludge samples.

Significant differences in the S and TOC contents ([#] $p < 0.05$) between the recent Minamata Bay sediments (excluding M-3) and preserved samples.

Significant differences in the extractability (%) into seawater (^{††} $p < 0.01$ and [†] $p < 0.05$) between THg and MeHg in the recent Minamata Bay sediments and preserved sludge samples.

表 1 に対照、現在の水俣湾底質、保存汚泥の THg、MeHg、MeHg%、S、TOC、海水への THg と MeHg 溶出率%を示した。対照の THg (0.18 $\mu\text{g/g}$) と MeHg (0.71 ng/g) 濃度は、他沿岸の非汚染試料とほぼ一致していた[3]。最近の水俣湾底質中の THg 濃度中央値は 6.1 $\mu\text{g/g}$ (0.83–12.2 $\mu\text{g/g}$)、保存汚泥は 241 $\mu\text{g/g}$ (22.4–3620 $\mu\text{g/g}$) であった。MeHg 濃度の中央値は、最近の水俣湾底質で 3.7 ng/g (1.75–8.5 ng/g)、保存汚泥で 108 ng/g (7.8–503 ng/g) であった。保存汚泥中の THg と MeHg 濃度は最近の水俣湾底質よりも有意に ($p < 0.05$) 高く、公害防止事業開始前に、規制値 (0.4 $\mu\text{g/g}$ THg) を超えた値を示す魚介類が生息していた[1, 5]理由が説明される。最近の水俣湾底質で、最も高い THg 含有量を示した M-5 でも、浚渫規制値 (THg で 25 $\mu\text{g/g}$ 、乾量) の 1/2 以下の濃度であった。更に、湾外に位置する M-1 と M-2 の THg と MeHg 濃度は、湾内で採取された M-3 や M-5 より低値であった。本研究で測定された最近の水俣湾底質中の THg と MeHg 濃度は、2012 年に主に浚渫区域内から収集された 107 底質[3]の約 2 倍であり、浚渫区域外で採取された最近の水俣底質の THg 濃度は、浚渫記基準値より低い、公害防止事業開始前の THg と MeHg が一定範囲で残っていることを示唆している。P-1 を除く保存汚泥は高い THg 濃度を特徴とし、浚渫規制値を超えおり、排水口付近で収集された P-4 は、喜田村ら[4]が 1966 年に報告した最も高い THg 濃度の汚泥に相当すると思われる。彼らは、汚泥中 THg 濃度が排水口からの距離に応じて減少することも報告している。一方、保存汚泥の THg に対する MeHg%は、最近の水俣湾底質より有意に ($p < 0.05$) 低く、全試料で、MeHg 濃度は THg 濃度増加に伴って増加した。しかし、THg 濃度が高くなると MeHg 濃度の増加傾向は減少し、THg と MeHg 濃度間の関係は両対数グラフ上で示すと、ほぼ直線であった ($\log y = 0.68 \log x + 0.22$) (図 1b)。そこで、全ての試料では、THg 濃度増加に従って THg に対する MeHg%は指数関数的に減少した (図 1c)。この結果は、高い THg 濃度を含む底質中で、より高い割合で脱メチル化が起きたことを示唆する。

試料から海水中に抽出された溶出 THg%は、対照では 0.20%、最近の水俣湾底質で 0.021% (中央値)、保存汚泥で 0.027% (中央値) であった。一方、溶出 MeHg%は、対照で 7.89%、最近の水俣湾底質で 4.57% (中央値)、保存汚泥で 0.86% (中央値) で、全試料で海水への THg 溶出性は MeHg の溶出性よりはるかに低かった。保存汚泥から海水への低い THg 溶出性は、次の段落で論じるように、保存汚泥 (P-4) 中水銀の主な化学形態は比較的不溶性の β -HgS であることにより説明できる一方、THg より高い MeHg の溶出性は、水俣湾海底の直上海水へ MeHg が溶け込み易く、食物連鎖網への比較的高い MeHg 取り込みをもたらすと考える。松山ら[5]は、最近の水俣湾底質から間隙水へ、THg と比べ MeHg が高く割合で溶出することを報告している。

最も高い THg 濃度の P-4 を用いて行った、TEM-EDX 解析 (図 2a) は、水銀と硫黄が類似する分布パターンを示し、 β -HgS のパターンと同様であった。この結果は、P-4 中に両元素が HgS の塊として存在することを示唆している。一方、対照底質には硫黄を含む塊が観察されたが、同じ位置に水銀は示されなかった。更に、水銀と硫黄の化合物の化学形態を特定するために XAFS 測

定を行った。EXAFS スペクトルの k space と r space (図 2b) から、P-4 中水銀は硫黄と結合していることが解った。更に、 k space の類似性により、P-4 中水銀の主な化学形態が α -HgS でなく β -HgS であることが示唆された。 α と β の両 HgS は、共に溶出性が低い水銀化合物として知られている [6]。今回の結果は、坂本ら [7] が連続溶出試験で、水俣湾底質 4 試料を使って、その水銀の約 90% が不溶性な HgS と推定した結果と一致している。また、P-4 の 1M HCl による処理は P-4 の EXAFS スペクトルを変化させず (図 2b)、P-4 中主要水銀は、この酸性条件下で容易に溶出しないことを示し、魚介類の消化管を通しての P-4 中主要水銀の吸収が低いことを示唆している。保存汚泥中の硫黄濃度は、最近の水俣湾底質 (M-3 を除く) より 4.61 倍高かった ($p < 0.05$)。水俣湾底質中に硫黄濃度が高いことは、1958 年に報告されていた [8]。水環境中の硫黄に富む条件下では、二価の無機水銀は硫黄と容易に結合して HgS を形成することが知られている [9]。また、HgS 形成は水銀の bioavailability を低下させることから、アセトアルデヒド生産終了後から水俣湾魚介類の THg 濃度が急激に低下した理由を説明すると考える。更に、 β -HgS は低酸素環境で安定であることから [10]、埋立地の下に含まれる水銀は比較的高い安定性を持つと考えられる。保存汚泥の TOC 濃度は、最近の水俣湾底質 (M-3 を除く) より 11.2 倍高く ($p < 0.05$)、他沿岸海洋底質中でも有機物と水銀の濃度は正の相関を示すことが報告されており [11]、底質中 MeHg と二価の無機水銀濃度には TOC 含有量が重要な役割を果たすことが示唆された。THg と TOC 濃度の正の相関関係は、鹿児島湾底質中でも報告された [12]。

埋立地の下に閉じ込められた汚泥/底質中水銀の化学形態別評価は、水俣湾の魚介類を摂食するヒトや野生生物への MeHg 曝露リスクを推定するために不可欠である。現在、埋立地下の汚泥/底質を採取するために埋立地を掘削することは困難である。しかし、本研究は、歴史的保存汚泥中 THg に対する MeHg は 0.031% で、99.97% の無機水銀の主要水銀化学物質は β -HgS で溶出性が非常に低い (bioavailability が乏しい) 水銀種であることが示された。そこで、万が一浚渫された汚泥等の一部が漏出することがあっても、水俣病が再度起こるほどの高い MeHg リスクをもたらすことは無いと推察される。それでもなお、安全対策のタイムリーな実施のために、湾内の海水、魚介類、および底質中の MeHg 濃度を継続的にモニタリングすることは重要である。

本研究の強みは、水俣湾公害防止事業終了前に収集された保存汚泥と、浚渫区域の外側/近くの最近の水俣底質の分析結果に基づき、埋立地に含まれる汚泥中水銀の化学形態評価を行った点である。また、保存汚泥中水銀の主要化学形態を 3 つの異なる方法で調べた。しかし、本研究にはいくつかの限界がある。まず、我々は 4 試料の保存汚泥のみを用いて分析をしている。第 2 に、最高の THg 濃度を示した保存汚泥のみを用いて TEM-EDX および XAFS 分析を実施した。第 3 に、保存汚泥中水銀の化学形態が保存期間中に変化したことは否定できず、最近の埋立地の下に存在する汚泥の化学形態を完全には反映していない可能性がある。

(2) まとめ

本研究は、保存汚泥の中央値は THg 濃度 241 $\mu\text{g/g}$ 、MeHg 濃度 108 ng/g (THg に対する MeHg は 0.031%) で、MeHg の溶出率は 0.86% であることを示した。更に、水銀と硫化物の共存が TEM-EDX 分析により示され、保存汚泥中の主要水銀が安定な β -HgS であることが XAFS 分析で確認された。これらの結果は、水俣湾の埋立地に含まれる汚泥の水俣湾への潜在的リスクを推定するための重要な情報になると考える。

参考文献

1. Ministry of the Environment, Japan: Lessons from Minamata disease and mercury management in Japan. Ministry of the Environment, Japan; 2013.
2. Minamata City, Japan: Minamata disease -Its history and lessons. Minamata City,

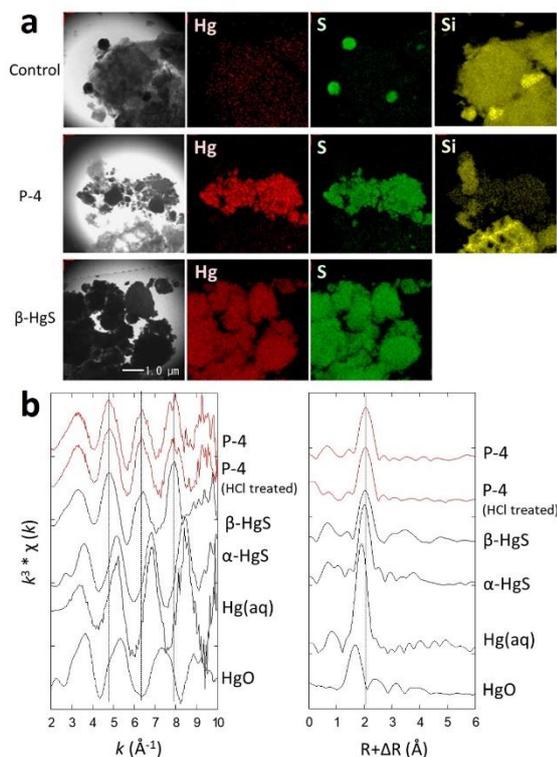


Fig. 2 (a) Transmission electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (TEM-EDX) images of the bright field, mercury (Hg), sulfur (S), silica (Si) for the control, preserved sludge P-4, and β -HgS. (b) X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis of standard mercury compounds, preserved sludge P-4, and the residue of P-4 extracted by 1 M HCl (HCl treated). The left diagram is the k -space, and the right diagram is the R -space. The Fourier transformation of the $k^3\chi(k)$ oscillation from k -space to R -space was performed in the range of 3.0–10 \AA^{-1} by applying a window function to obtain the radial structural functions.

- Japan; 2007.
3. Matsuyama A, Yano S, Hisano A, Kindaichi M, Sonoda I, Tada A, Akagi H: Distribution and characteristics of methylmercury in surface sediment in Minamata Bay. *Mar Pollut Bull* 2016, 109:378-385.
 4. Kitamura S: Determination on mercury content in bodies of inhabitants, cats, fishes and shells in Minamata district and in the mud of Minamata bay. Kumamoto: Kumamoto University, Japan; 1966.
 5. Matsuyama A, Yano S, Taninaka T, Kindaichi M, Sonoda I, Tada A, Akagi H: Chemical characteristics of dissolved mercury in the pore water of Minamata Bay sediments. *Mar Pollut Bull* 2018, 129:503-511.
 6. Mikac N, Foucher D, Niessen S, Fischer JC: Extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by hydrochloric acid. *Anal Bioanal Chem* 2002, 374:1028-1033.
 7. Sakamoto H, Tomiyasu, T., Yonehara N.: The contents and chemical forms of mercury in sediments from Kagoshima Bay, in comparison with Minamata Bay and Yatsushiro Sea, southwestern Japan. *Geochimical Journal* 1995, 29:97-105
 8. Kumamoto Prefectural Fisheries Research Institute, Japan: Summary report on organism, water, sediment in around fishing ground in Minamata City (in Japanese). Kumamoto Prefectureal Fisheries Research Institute, Kumamoto, Japan; 1958.
 9. Regnell O, Watras CJ: Microbial mercury methylation in aquatic environments - a critical review of published field and laboratory studies. *Environ Sci Technol* 2018.
 10. Bower J, Savage KS, Weinman B, Barnett MO, Hamilton WP, Harper WF: Immobilization of mercury by pyrite (FeS₂). *Environ Pollut* 2008, 156:504-514.
 11. Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF, Balcom PH, T. VP: Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jersey Harbor. *Mar Chem* 2008, 109:165-182.
 12. Gamboa Ruiz WL, Tomiyasu T: Distribution of mercury in sediments from Kagoshima Bay, Japan, and its relationship with physical and chemical factors. *Environ Earth Sci* 2015, 74:1175-1188.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

Sakamoto M, Itai T, Marumoto K, Marumoto M, Kodamatani H, Tomiyasu T, Nagasaka H, Mori K, Poulain AJ, Domingo JL, Horvat M, Matsuyama A, Mercury speciation in preserved historical sludge: Potential risk from sludge contained within reclaimed land of Minamata Bay, Japan, *Environmental Research*, 査読有、In Press.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108668>

[学会発表] (計 2 件)

① Sakamoto M, Itai T, Marumoto K, Mori K, Horvat M, Poulain A, Kodamatani H, Tomiyasu T. Mercury speciation in preserved sludge which is estimated to be remaining under the reclaimed land area of Minamata Bay, Japan. *Environmental Impact* 2018, 2018.

② 坂本峰至、板井啓明、丸本幸治、松山明人、水俣湾の埋立地に残存すると推定される保存汚泥中水銀の化学形態別分析、第 89 回日本衛生学会学術総会、2019.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：板井 啓明

ローマ字氏名：Itai Takaaki

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院理学系研究科（理学部）

職名：准教授

研究者番号（8 桁）：60554467

研究分担者氏名：富安 卓滋

ローマ字氏名：Tomiyasu Takashi

所属研究機関名：鹿児島大学

部局名：理工学域理学系

職名：教授

研究者番号（8桁）：60217552

研究分担者氏名：児玉谷 仁

ローマ字氏名：Kodamatani Hitoshi

所属研究機関名：鹿児島大学

部局名：理工学域理学系

職名：准教授

研究者番号（8桁）：30434468

(2)研究協力者

研究協力者氏名：丸本幸治

ローマ字氏名：Marumoto Koji

研究協力者氏名：丸本倍美

ローマ字氏名：Marumoto Masumi

研究協力者氏名：松山明人

ローマ字氏名：Matsuyama Akito

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。