

平成21年 4 月 24 日現在

研究種目：基盤研究（B）（海外）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18404001  
 研究課題名（和文） イドリヤ旧水銀鉱山（スロベニア共和国）周辺地域における水銀の動態とその環境影響  
 研究課題名（英文） The behavior and environmental impact of mercury released from Idrija mercury mine, Slovenia  
 研究代表者  
 富安 卓滋（TOMIYASU TAKASHI）  
 鹿児島大学・理学部・教授  
 研究者番号：60217552

## 研究成果の概要：

スロベニア共和国イドリヤ旧水銀鉱山周辺地域において水銀の拡散状況及び拡散に伴う化学形の変化を詳細に調査した。鉱山地域からの拡散の最も主要なルートは、河川の流下に伴う鉱山廃棄物の運搬であり、イドリヤ川沿岸に堆積した鉱山廃棄物が下流部においては大気への新たな水銀発生源になっていることが示唆された。大気から土壌への水銀の供給には、直接的な沈降と、植物の葉による濃縮・落下の二つの経路があり、鉱山に近いところでは前者が優勢であり、離れた地点では、後者が優勢になると考えられる。土壌中有機物含有量とメチル水銀濃度の間に正の相関が見られ、土壌中でのメチル化の進行に有機物が重要な役割を果たすことが示された。一方イドリヤ川の河川水と底質を用いた室内実験において、底質が河川水中メチル水銀の起源となる場合が確認された。継続的に研究を進めることにより、メチル水銀生成に影響を及ぼす因子を明らかにし、環境影響低減のために有効な情報を得ることが期待できる。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度			
2005年度			
2006年度	5,100,000	0	5,100,000
2007年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	13,200,000	2,430,000	15,630,000

研究分野：環境化学、分析化学

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：水銀、動態、環境影響、水銀鉱山、スロベニア

## 1. 研究開始当初の背景

ブラジリアマゾン川流域を初めとする金採掘に伴う大量の水銀の放出による環境影響が心配されてきたが、近年、低濃度長期暴露による人への健康影響も指摘されるようになり、環境中における水銀の挙動は世界的関心を集めている。それに伴い、数カ国の大気

中水銀の共同モニタリングが行われ、最近では、環境中の水銀の挙動を追跡するためのプロジェクトなどが動き始めている。しかし、放出された水銀が、周辺環境へ及ぼす影響については、その化学形の変化、生体への取り込みなどに不明な点が多く、水銀の環境挙動とその周辺環境（生態系）への影響を評価するためには、解明されるべき多くの問題が残

されている。例えば、水俣で起こった災害のように、環境中にメチル水銀が放出される例はまれで、金採掘、鉱山活動によって放出される水銀は無機形である。しかし排出源周辺に生息する生物からはメチル水銀が見出されており、環境中での水銀の化学形変化、特に、メチル化のメカニズム解明は重要な問題となっている。

## 2. 研究の目的

スロベニア共和国イドリヤ地域(Fig.1)には、約 20 年前まで、500 年間にわたって活動を続けてきた水銀鉱山があり、最盛期には世界第二位の水銀産出量を誇った。すでに閉山されているが、イドリヤ川流域には鉱山活動によって放出された鉱滓が堆積しており、鉱滓に含まれた水銀の拡散及び周辺環境への影響が懸念されている。そこで本研究は以下を目的として実施された。



- (1) 周辺地域への水銀の拡散状況解明  
時系列に沿った水銀の拡散及び化学形変化についての知見を得るために、水平方向及び鉛直方向への土壌中総水銀およびメチル水銀濃度の分布を把握する。大気中水

銀濃度を測定するとともに、植物を採取し葉中水銀濃度を測定する。これにより大気輸送の可能性を探るとともに、周辺生態系への影響評価の基礎的知見を得る。

- (2) 河川流下に伴う水銀の化学形変動解明  
河川水の流下に伴う水銀の化学形変化を追跡し、河川水系における水銀の挙動の把握を試みる。

- (3) 放出された水銀の環境影響評価  
1. 2.で得られた知見に基づき、放出された水銀の環境影響について総合的な考察を行う。

## 3. 研究の方法

- (1) 周辺地域への水銀の拡散状況の解明  
①イドリヤ川・ソーチャ川沿いに調査点を設定し、各調査点において川沿いから山へ向かって数十メートルおきに、コアサンプラーを用いて土壌を柱状に採取する。柱状試料を層ごとに分けて測定用試料とし、総水銀、メチル水銀を測定するとともに、土壌組成を調べる。これにより、水平方向及び鉛直方向への水銀分布を把握し、時系列に沿った水銀の拡散及び化学形変化についての知見を得る。  
② 2-1 の採取地点において、大気中水銀濃度を測定するとともに、植物を採取し葉中水銀濃度を測定する。これにより大気輸送の可能性を探るとともに、周辺生態系への影響評価の基礎的知見を得る。

- (2) 河川流下に伴う水銀の化学形変動の解明  
① 河川底質と河川水を同一反応容器中に共存させ、水相中の水銀化学種の濃度変動を種々の条件下において実験的に追跡し、溶出・メチル化反応の速度論的評価を行う。  
②イドリヤ川-ソーチャ川-トリエステ湾に沿って試料採取地点を設定する。水及び堆積物を中心に採取し、メチル水銀、総水銀の定量を行う。こうして発生源からの距離、地質、周辺環境の変化と水銀の化学形の関係明らかにするとともに、現在の水銀の拡散状況を把握する。  
③上記1. 及び2. で得られた結果を組み合わせ、河川水の流下に伴う化学形変化との対比を行い、河川水系における水銀の挙動の把握を試みる。

## 4. 研究成果

- (1) 周辺地域への水銀の拡散状況解明  
2006 年度の調査は、10 月 3 日～10 月 11 日に行われた。3 日にミレナホルバット博士（ヨゼフステファン研究所）ら現地研究協力者と

これまでの研究結果をふまえて検討会を行い、それに基づき、イドリヤ旧水銀鉱山地域中央を流れるイドリヤ川沿いに土壌、底質および河川水を採取した。2005年度にイドリヤ水銀鉱山に最も近いSt. 2及び下流のSt. 3において柱状試料を採取しており、その結果を踏まえて、2006年度は、鉱山上流(St. 1)と鉱山のすぐ下流(St. 2.5)の二地点において、それぞれ川岸から森林部に向けて数十メートル間隔に3-4点柱状採泥器で採取した。採取した土壌は、断面を観察した後、層ごとに切り分けチャック付きビニール袋に入れて日本へ持ち帰った。土壌試料中の総水銀濃度を測定したところ、上流部においては、水銀濃度はかなり低くなるものの、表層部分において、高い水銀濃度を示す傾向が見られた。水銀鉱山よりも上流にある地点においては、河川による運搬は考えられず、主に大気により輸送された水銀が沈降したと考えられる。また、その大気中水銀の固定に対して植物の関与も考えられるため、次年度以降は周辺植物中の水銀を詳細に調査する必要があると示された。メチル水銀濃度は、河川沿岸に比べて森林土壌中で高い傾向があり、落葉による有機物の供給なども考慮する必要がある。XRFを用いた土壌成分分析結果は、森林土壌ではケイ素の含有量が高く、河川部ではカルシウム、マグネシウムの含有量が高かった。その一例をFig. 2に示す。SiO<sub>2</sub>含有量とCa含有量の間には負の相関が見られ、このプロットにより、河川沿岸部土壌と森林土壌とに区別することが可能となった。

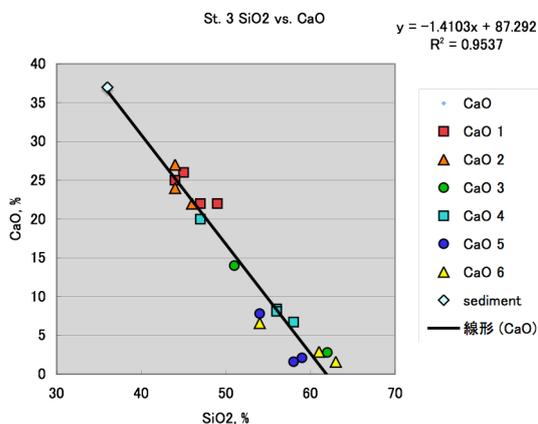


Fig. 2 SiO<sub>2</sub> vs CaO plots in soil samples measured by XRF. The core samples were taken from river side (1) toward the hill slope (6).

また、鉱山地域を挟んで、イドリヤ川上流部と下流部を比較するとケイ素含有量は上流部で高く、下流部ではカルシウム、マグネシウム含有量が増加する傾向が見られた。2007年度のスロベニア共和国における調査は、5月25日～6月3日に実施した。25日に2006年度の研究結果をふまえて検討会を行い、サ

ンプリング地点、調査項目を確認した。土壌試料は、再現性を確認するために、2005年度に採取した St. 3 及びそのさらに下流となる地点 St. 4 の二地点において、それぞれ川岸から森林部に向けて数十メートル間隔に 3-4 点柱状採泥器で採取した。採取した土壌は、これまでと同様に断面を観察した後、層ごとに切り分けチャック付きビニール袋に入れて日本へ持ち帰った。下流部においても河川沿岸土壌はカルシウムに富み、森林土壌ではケイ素含有量が高くなった。また、水銀濃度も沿岸土壌が際だって高く、森林土壌では低いことが分かった。これらの事から、沿岸部には、河川により上流から運搬された高濃度に水銀を含む鉱山廃棄物が堆積していることが分かった。すなわちこの地域における水銀の主要な輸送経路は河川水による鉱滓の運搬にあると言える。一方、森林土壌においては、土壌表層の水銀濃度が最も高くなる傾向が見られた。これは、河川沿岸に堆積した鉱滓が水銀の新たな発生源となって水銀を大気中に放出し、これらが森林部へと拡散していくことを示唆するものであった。

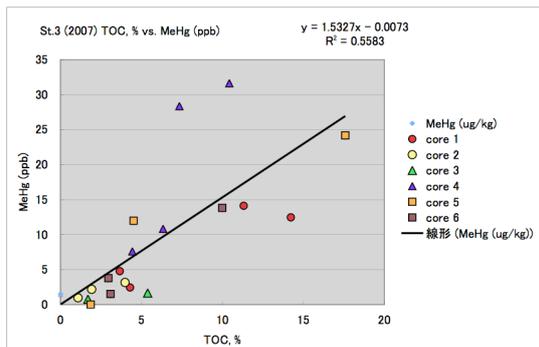


Fig.3 TOC,% vs. MeHg plots. The core samples were taken from river side (core 1) toward hill slope (core 6).

2008年度の調査は、8月18日～24日に実施した。大気輸送による水銀の周辺土壌への拡散と、水銀の土壌中における化学形変化(メチル化)に及ぼす植物の役割を明らかにするために、水平方向及び鉛直方向への土壌中水銀分布を測定するとともに、土壌採取地点周辺において樹木の葉および土壌表層において落葉を採取し、水銀濃度を測定した。総水銀濃度、メチル水銀濃度、総有機炭素量を測定したところ、落葉と生葉の乾重量ベースにおける総水銀濃度は、ほぼ等しいことが分かった。また、その葉中の水銀濃度は、水銀鉱山に近い採取点ほど高く、そこから離れるにしたがって低くなった。土壌から葉への水銀の移動はほとんど起こらないと考えられるため、葉は大気中の水銀を濃縮して地表へ落ち、微生物などによって分解され、「土壌」となることにより、大気中水銀を土壌へ供給

しているという経路が示唆された。一方、Fig.3 に示すように、土壌中の総有機炭素量とメチル水銀濃度の間には相関が見られ、葉とともに土壌へと供給された水銀は、メチル化反応を受けやすい状態にあることも示された。

一方土壌中の総水銀濃度と総有機炭素量の関係を見ると、鉱山にもっとも近い地点では、これらの間には相関が見られないが、そこから離れるにつれて両者の間に正の相関が示されることがわかった。この結果から、大気から土壌への水銀の供給には、直接的な沈降と、植物の葉による濃縮・落下の二つの経路があることが示唆され、発生源に近いところでは、前者が優勢であり、離れた地点では、後者が優勢になるものと思われる。

(2) 河川流下に伴う水銀の化学形変動解明

河川流下に伴う水銀の化学形変化を理解するために、河川底質と河川水を遠沈管に採取し、その水相における水銀濃度変化と、その他の主要イオン濃度変化及び酸化還元電位の変化を追跡した。水銀化学種の濃度及び%変化を Fig.4 に示すが、数日後にメチル水銀濃度が全体の約 80%を占めることが示された。また、硝酸イオンの挙動と酸化還元電位の変化の間に興味深い相関が見られた。これらとメチル水銀濃度の変化についてさらに詳細な検討を進めることで、メチル化の機構についての知見が得られると期待できる。これらについては、今後の継続的な検討が望まれる。

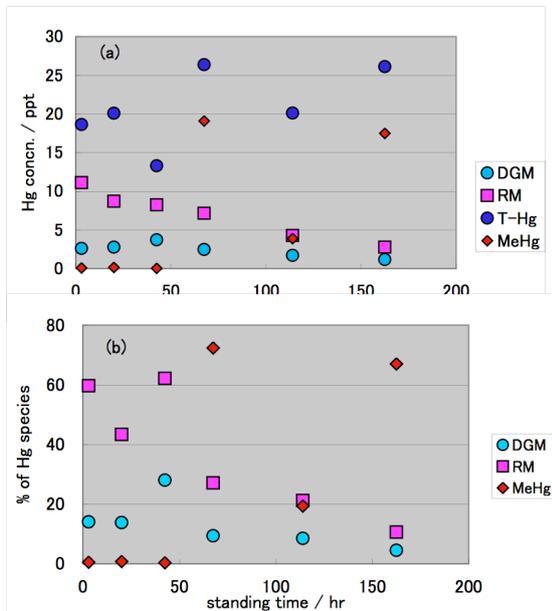


Fig.4 The variation of (a) concentration and (b) percentages of Hg species in water. DGM: Dissolved gaseous mercury, RM; reactive mercury, MeHg; methylmercury

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 11 件)

① H. Kodamatani, Shigeo Yamazaki, Keiitsu Saito, T. Tomiyasu, Yu Komatsu, Selective determination of nitrite and nitrate in water samples by ion chromatography with post-column photochemical reaction and luminol chemiluminescence detection”, *Journal of Chromatography A*, 有, **1216**, 3163-3167, 2009.

② H. Kodamatani, S. Yamazaki, K. Saito, A. Amponsaa-Karikari, N. Kishikawa, N. Kuroda, T. Tomiyasu, Y. Komatsu, Highly sensitive method for determination of N-mitosamines using high-performance liquid chromatography with online UV irradiation and luminol chemiluminescence detection, *Journal of Chromatography A*, 有, **1216**, 92-98 (2009)

③ T. Tomiyasu, A. Matsuyama, T. Eguchi, K. Marumoto, K. Oki and H. Akagi, Speciation of mercury in water at the bottom of Minamata Bay, Japan, *Marine Chemistry*, 有, **112**, 102-106 (2008).

④ J. Miyamoto, Y. Kono, T. Tomiyasu, and R. Imura, Measurement of Mercury Contents in *Parmotrema tinctorum* (Parmeriaceae) around Sakurajima volcano, Kagoshima, Japan, *Lichenology*, 有, **7**, 143-151 (2008).

⑤ K. Anazawa, H. Sakamoto, T. Tomiyasu, Influence of inginite on the chemistry of river water in Shirasu plateau, Japan, *Hydrogeology Journal*, 有, **15**, 409 – 417 (2007).

⑥ T. Tomiyasu, T. Eguchi, M. Yamamoto, K. Anazawa, H. Sakamoto, T. Ando, M. Nedachi and K. Marumo, Influence of submarine fumaroles on the distribution of mercury in the sediment of Kagoshima Bay, Japan, *Marine Chemistry*, 有, **107**, 173-183 (2007).

⑦ 穴澤活郎, 篠村善徳, 富安卓滋, 「ほたるの里」徳島県吉野川美郷地区における抗廃水の重金属挙動と対策試案, 環境情報科学論文集, 有, **21**, 601-606 (2007).

⑧ T. Tomiyasu, M. Eguchi, H. Sakamoto and K. Anazawa, Seasonal change and vertical movement of atmospheric mercury at Kagoshima

city in relation with Sakurajima Volcano, Japan., *Geochemical Journal*, 有, 40, 253 – 263 (2006).

⑨ T. Tomiyasu, A. Matsuyama, T. Eguchi, Y. Fuchigami, K. Oki, M. Horvat, R. Rajar and H. Akagi, Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan., *Science of the Total Environment*, 有, 368, 283 – 290 (2006).

⑩ 釜田淳平, 穴澤活郎, 坂元隼雄, 富安卓滋, イオン強度補正を施した電気伝導度に基づく陸水分析値の評価法, *分析化学*, 有, 55, 815-819 (2006).

⑪ 大木公彦, RIFARDI, 富安卓滋, 南部八代海の海底表層堆積物の挙動と水銀汚染, *海洋*, 無, 38,2, (2006),105-111,海洋出版

[学会発表] (計 15 件)

① T. Tomiyasu, Environmental impact of mercury emitted from contaminated site, JSPS ITP Workshop to Protect Diversity of Bio-resources in the Tropical Area, 2008 年 12 月 3–4 日, インドネシア西スマトラ州パダン, アンダラス大学

② T. Tomiyasu, Mercury contamination in the Yatsushiro Sea and the Minamata Bay, south-western Japan: spatial variations of mercury in sediment, *Environmental Pollution and Human Health-2008 Mercury and Minamata Disease International Conference*, 2008 年 9 月 24 日 台湾 台北市 中原大学

③ 河野百合子, S.R. Joene, H. Nuril, 児玉谷仁, 穴澤活郎, 富安卓滋, インドネシア西ジャワ州ボゴールの小規模金採掘集落周辺大気および着生シダ植物中の水銀濃度分布, 日本分析化学会第 57 年会, 2008 年 9 月 10 日, 福岡大学七隈キャンパス

④ 勢田一史, 児玉谷仁, 穴澤活郎, 富安卓滋, フローインジェクション分析法によるメチルオレノジと臭素酸カリウムとの反応を利用した微量臭化物イオンの接触分析法, 日本分析化学会第 57 年会, 2008 年 9 月 10 日, 福岡大学七隈キャンパス

⑤ 児玉谷仁, 山崎重雄, 齊藤恵逸, 小松優, 穴澤活郎, 富安卓滋, オンライン紫外線照射ー ルミノール化学発光検出法による亜硝酸・硝酸イオン分析法の開発(2), 日本分析化学会第 57 年会, 2008 年 9 月 10 日, 福岡大学七隈キャンパス

⑥ 飯盛啓生, 富安卓滋, 井村隆介, 穴澤活郎, 火山灰性土壤中の化学成分の鉛直変動, 日本地球化学会年会, 2007 年 9 月 19 日, 岡山大学

⑦ 小原智文, 富安卓滋, 井村隆介, 穴澤活郎, 鹿児島県天降川上流部: 旧山ヶ野金山周辺土壤中の水銀濃度分布, 日本地球化学会年会, 2007 年 9 月 19 日, 岡山大学

⑧ 市来聖一, 富安卓滋, 穴澤活郎, 鹿児島県旧大口金山跡地周辺における河川水中の水銀分布, 日本地球化学会年会, 2007 年 9 月 19 日, 岡山大学

⑨ T. Tomiyasu, A. Matsuyama, R. Imura, M. Horvat, J. Kotnik, D. Kocman, Distribution of mercury in soils near Idrija mercury mine, Slovenia, 17<sup>th</sup> Annual V. M. Goldschmidt Conference 19<sup>th</sup>-24<sup>th</sup> August, 2007, Cologne, Germany.

⑩ T. Tomiyasu, A. Matsuyama, T. Eguchi, K. Marumoto, K. Oki, H. Akagi, Speciation of mercury in bottom water in Minamata Bay, 8th International Conference on Mercury as a Global Pollutant Abstracts, 481 (2006)

⑪ T. Tomiyasu, A. Matsuyama, R. Imura, J. Miyamoto, M. Horvat, J. Kotnik, V. Fajon, D. Gibicar and H. Akagi, Distribution of mercury in river water and sediment near Idrija mercury mine, Slovenia, 8th International Conference on Mercury as a Global Pollutant Abstracts, 465 (2006)

⑫ H. Akagi, J. Ikingura, A. Matsuyama, T. Tomiyasu, M. Horvat, Analytical approaches for evaluation of mercury transformation and partitioning in aquatic systems, 8th International Conference on Mercury as a Global Pollutant Abstracts, 1 (2006)

⑬ 河野百合子, 宮本旬子, 富安卓滋, 井村隆介, 桜島火山周辺に生育するウメノキゴケ科の水銀含有量, 日本植物学会第 70 大会, 2006 年 9 月 14 日, 熊本大学黒髪キャンパス

⑭ 穴澤活郎, 富安卓滋, 坂元隼雄, シラス台地における河川水質の形成機構, 日本地球惑星科学連合大会, 2006 年 5 月 14 日, 幕張メッセ

⑮ 釜田淳平, 穴澤活郎, 坂元隼雄, 富安卓滋, 火山地域における水質形成機構--バッチ実験による岩石-水相互作用の検証, 日本地球惑星科学連合大会, 2006 年 5 月 14 日, 幕張メッセ

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

富安 卓滋 (TOMIYASU TAKASHI)  
鹿児島大学・理学部・教授  
研究者番号：60217552

### (2) 研究分担者

松山 明人 (MATSUYAMA AKITO)  
国立水俣病総合研究センター・疾学研究部・  
リスク評価室長  
研究者番号：00393463

井村 隆介 (IMURA RYUSUKE)  
鹿児島大学・理学部・准教授  
研究者番号：40284864

宮本 旬子 (MIYAMOTO JYUNKO)  
鹿児島大学・理学部・准教授  
研究者番号：40244222

大木 公彦 (OOKI KIMIHIKO)  
鹿児島大学・総合研究博物館・教授  
研究者番号：90041235

穴澤 活郎 (ANAZAWA KATSURO)  
鹿児島大学・理学部・准教授  
研究者番号：90325762

児玉谷 仁 (KODAMATANI HITOSHI)  
鹿児島大学・理学部・助教  
研究者番号：30434468

### (3) 研究協力者

Dr.Milena Horvat  
Head, Department of Environmental Sciences  
Jozef Stefan Institute

Dr.Rudi Rarjar  
Professor, Ljubljana University