

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：16401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18207

研究課題名（和文）ボーキサイト採掘による大気、水、土壌圏の水銀汚染と将来的な水銀溶出リスクの評価

研究課題名（英文）Evaluation of the mercury pollution and elution risk of mercury in air, water and soil from bauxite mining area

研究代表者

小崎 大輔 (Kozaki, Daisuke)

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・講師

研究者番号：60802535

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、循環型水銀抽出装置の開発を行い、従来の水銀抽出法と同程度の抽出性を示すことが明らかとなった。これにより、従来、ガラス器具や容器の移し替えなどを要した抽出過程を全て自動化することに成功した。加えて、並行で検討を実施していた水銀の簡易分析技術の開発を推進した。本技術は、2020年3月に特許出願が完了し、英国王立化学会の発刊するAnalytical Methods誌に掲載され、表紙及び『HOT Articles 2021』に採用された。また、JSTによるA-STEP（トライアウト）事業に『完全閉鎖セル式水銀還元気化法を用いた簡易水銀測定キットの開発』という題目で採択された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題において得られた研究成果の一つである、『完全閉鎖セル式水銀測定法』は、これまでに存在しなかった水銀の簡易分析法であり、無機水銀に限った場合、オンサイトでの高速測定も可能であり、今後、東南アジアや南米などの水銀に関連する問題への対応において、水俣条約に関連する事項も含め、社会的な意義は非常に大きいものと確信している。現在は、国内の水銀分析及び水銀除去をに関する研究開発を主とする企業との共同研究に基づき、本技術を利用したポータブル型の水銀分析装置の開発にも着手している。

研究成果の概要（英文）：In this research, Four-channel Circulating Flow System for Extracting Hg was developed and similar extraction performances for Hg were obtained by comparing the conventional and developed method. Based on the above development, several extraction procedure was automated. In addition, simple mercury determination using an enclosed quartz cell with cold vapor-atomic absorption spectrometry was developed in this study. Manuscript of the above study result was accepted by the RSC Analytical methods on 2021 and the paper was selected as front cover and Analytical Methods HOT Articles 2021. Based on the above result, A-STEP tryout also accepted from 2020 to 2021 as an extension study.

研究分野：環境化学

キーワード：水銀 土壌 抽出 分析化学 リスク評価 マレーシア 簡易分析

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

マレーシア・パハン州では、2013～2015年の間に中国を主とした急激なボーキサイト採掘地域の拡大が行われ、その採掘量は約20万から2000万トンへ増大しただけでなく、政府調査により河川水や海水への規定値以上のAlとHgの流出が確認された。この事実に関して地元住民からの強い批判を受け、2016年1月よりボーキサイト採掘は一時停止されているものの、政府はこの採掘停止措置を『一時』としており、採掘再稼働の可能性を含んだ姿勢をとっている。

今後、重金属汚染問題（特にHg）の実態把握及び汚染防止対策を講じない限り、採掘再開に伴った汚染の更なる深刻化を引き起こすものと考えられる。

2. 研究の目的

近年、マレーシア・パハン州ではボーキサイトの採掘の活発化によってアルミニウム（Al）や水銀（Hg）による汚染が急激に拡大しているが、これらのリスク評価や対策事業は棚上げとなっている。そこで、本申請では、当該地域のボーキサイト採掘場において最も深刻な問題であり、人体への毒性が高いHgによる環境影響及び人的被害を低減するため、①多流路型Hg抽出装置の開発とその応用による土壌中Hgの溶出可能性の評価、②携帯型Hg測定装置の導入による水及び大気中Hgの迅速な調査及び③パハン州の大気、水、土壌中Hgの分布及びHg溶出リスクに関するマップの作成を試みる。さらに申請者はパハン大学の研究者と連携し、①～③で得られた情報に基づき、Hg汚染の現状と採掘予定地のHg溶出のリスク予測をまとめ、Hg汚染の低減・防止に資するガイドラインを提案し、将来的な最終目的であるパハン大学及びパハン州都市計画局を拠点としたガイドラインの有用性の評価を試みる。

3. 研究の方法

(A) Hg抽出装置による土壌中Hgの迅速分析：本研究では、Hgの高精度分析において、還元気化法-原子吸光光度法(AAS)を用いる。そのため採取した多数の土壌・底泥試料からのHg溶出試験では、煩雑な前処理操作が必要となり、時間的制約も大きい。そこで、連携研究者であり、重金属分析に携わってきた高知大学の森勝伸教授が開発した循環型重金属抽出装置(特許第5817372号)の原理を活用し、多流路型Hg抽出装置(図1)を構築し、Hg抽出及び測定の迅速・効率化を図る。本装置は、1検体の抽出に対し1個の八方切替えバルブと1個の2流路系ペリスタポンプの構成となっており、これを複数組並べれば、多試料の溶出試験を同時に行うことができる。また、本申請の予備試験として、手動溶液切替えバルブを用いた場合、4段階の抽出操作が可能であり、今後は、操作の自動化により、更なる効率化を計画している。

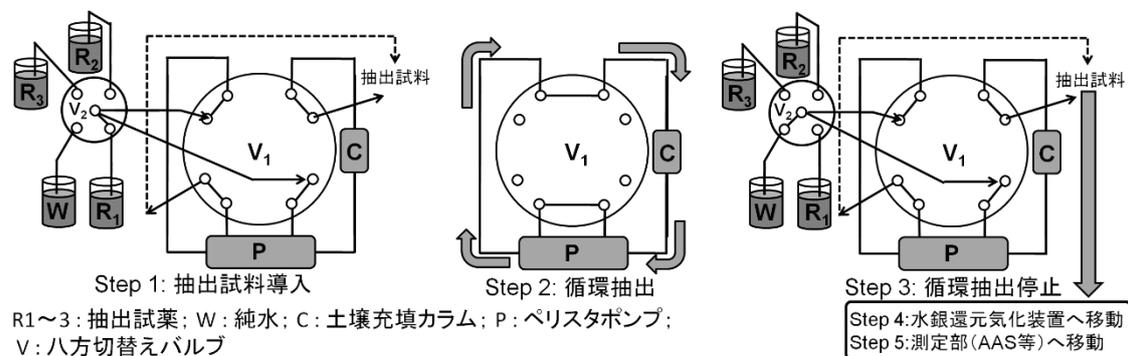


図1 循環抽出装置による重金属抽出過程

(B) オンサイトでの大気及び水中Hgのスクリーニング：土壌や河川底泥の採取の他に、携帯型のHg測定装置及び還元気化装置を導入し、オンサイトで河川水中及び大気中のHg濃度のスクリーニング調査を実施する。これはHgの分布マップの作成に関する時間的効率化だけでなく、試料採取時にHg濃度を把握することで、リアルタイム

での効率的な試料採取地点の追加及び変更が可能となる。また、実験室における測定を AAS のみに統一し、測定法の単一化を図ることが可能である。

4. 研究成果

本項では、上記の (A) Hg 抽出装置による土壤中 Hg の迅速分析及び (B) オンラインでの大気及び水中 Hg のスクリーニングに分けて研究成果を報告する。

(A) Hg 抽出装置による土壤中 Hg の迅速分析

従来の土壤圈に含まれる水銀の溶出リスクを評価する手法として逐次抽出法がある。しかし、その操作はバッチで行うため、ろ過や遠心分離を行う際の試料の損失が大きく、再現性の良い分析結果を得られるまでに熟練を要する。本研究では、これらの課題を克服するため、4 検体を同時に抽出できる多流路循環型抽出装置を構築した。本装置における土壤からの形態の異なる水銀の抽出を達成するため、Bloom らが報告した水銀の逐次抽出に特化した手法である Bloom 法[1]を、本装置の抽出手順に導入し、本法と従来のバッチ操作（従来法）実施した際に得られた水銀抽出量を比較し、評価した。

装置の評価のために、水銀を含む土壤試料として、環境省告示第 19 号での水銀濃度の認証値が付された土壤認証標準物質 JSAC0403 を用いた。

Bloom 法による逐次抽出では、超純水によって抽出される環境水溶出形態 (F1)、0.1 M 酢酸/0.01 M 塩酸より抽出されるヒト胃酸溶出形態 (F2)、1 M 水酸化カリウム溶液により抽出される有機物結合態 (F3)、12 M 硝酸により抽出される金属形態 (F4)、王水により抽出される硫化物結合態 (F5) に分画した。なお、本法では、F1 から F3 は本装置を用いて行い、F4 と F5 は装置の耐薬品性の観点からバッチ操作で行った。

従来法では、土壤試料 0.25 g に対し、抽出試薬を 25 mL 加えて振とう攪拌した後、遠心分離、ろ過を行って得たものを抽出試料 (F1~F5) とした。得られた抽出試料は冷蒸気原子吸光光度法により測定した。

その結果、本法及び従来法を用いた Bloom 法による水銀抽出量の比較を 図 2 に示す。環境中で容易に溶出する形態である F1, F2 の水銀抽出量に着目すると、F1 では従来法とほぼ同程度の抽出性能であったが、F2 では従来法の半分量程の水銀抽出量であった。また、F3 では、本法は従来法の 3 倍量程の水銀抽出量が得られた。F4 では、従来法の抽出量が本法の抽出量と比較して高い値を示したものの、F5 では、ほぼ同等の値が得られた。最終的な合計抽出量の比較では、本法の抽出量が従来法よりもやや下回るものの、ほぼ同等程度の抽出性能を示した。

2019 年 8 月には、Universiti Malaysia Pahang (UMP) の協力を受けて、本法を用い、マレーシア、パハン州のボーキサイト採掘地 14 地点より採取した土壤からの水銀抽出、測定をマレーシアにて実施したところ、環境中での溶出が予想される形態である、環境水溶出形態 (F1) の測定結果は、0.00~0.10 ng/g 程度と非常に低濃度であった。加えて、人体へ取り込まれた際に溶出が予想される形態であるヒト胃酸溶出形態 (F2) における抽出量の合計値は全地点において 0.04~1.00 ng/g 程度と F1 と同様に非常に低濃度であることが明らかとなった。

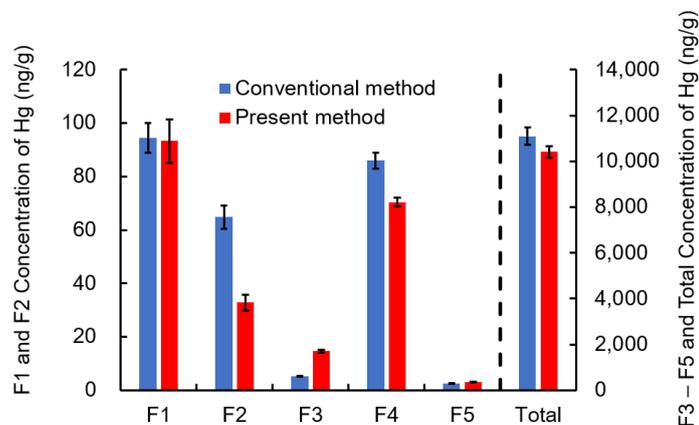


図 2 Bloom 法を導入した本法と従来法による水銀抽出量の比較

(B) オンサイトでの大気及び水中 Hg のスクリーニング

オンサイトでの大気中及び水中の水銀測定は 2020 年に予定されていたものの、コロナ禍による影響から、マレーシアへの渡航が不可能となったため、オンサイトでのより簡易的な水銀分析法の開発に切り替え、完全閉鎖セル式水銀還元気化法の開発に関する研究を続行した。

従来の水銀測定法は、大きく分けて 4 種類あり、水銀の気化法（加熱，還元）と測定法（原子蛍光，原子吸光）の組み合わせである。また、低濃度領域の測定には還元気化法が適しているものの、従来型の装置に共通する点は、開放系のセルを用いることから、①水銀蒸気の送気用ガスボンベの利用や、②ガラス器具を用いた煩雑な操作が必要であり、③1 試料に対して 1 回の測定のみであることに加え、④ 10~20 mL 程度の水銀試料量を要し、それに付随した水銀廃液が生じるといった①~④の課題が残されている。特に、オンサイト測定において、①及び②は克服すべき喫緊の課題であった。

そこで、本研究では、図 3 (A) に示すように水銀試料及び過マンガン酸カリウム溶液が封入されたセプタム付石英セル内で密閉を保った状態 (Step 1) でニードルシリンジを用いて塩化スズ（還元剤）を注入し (Step 2)、水銀の還元気化、測定、保管、運搬などが閉鎖セル内で全て完結 (Step 3) する。また、図 3 (B) に示すように、3D プリンターによる簡易ガイドを用い、従来の原子吸光光度検出器* (AAS) のバーナー上にセルを設置することで、非常に簡易化された水銀測定が可能となり、上述の①~④の課題を下記のように克服可能となった。

- ①⇒ 閉鎖セル内で全てが完結するため、水銀蒸気送気用ガスボンベが不要
- ②⇒ 洗浄は市販の石英セルのみであり、石英セルを交換することにより、多検体の迅速な分析も可能
- ③⇒ 密閉状態で水銀ガスを保持するため、複数回の測定が可能
- ④⇒ 密閉室内に充満した水銀ガスを測定するため、少量の試料量（400 μ L 以下）でも安定に測定が可能

※ 既報[2]で、開放系から閉鎖系へ移行する手法は存在したものの、開放系で還元剤を混合するため、水銀蒸気の漏洩を引き起こす可能性があり、本法のように全てを閉鎖系で達成した報告は世界初である。

実試料の定量性に関して、本研究では、日本分析化学会の販売している汚染土壌認証標準物質 (JSAC 0463) を利用し、水銀に特化した逐次抽出法である Bloom 法を用いて 5 段階 (フラクション 1 (F1): 超純水, F2: 0.01M 塩酸/0.1M 酢酸, F3: 1M 水酸化カリウム, F4: 12 M 硝酸, F5: 王水) の抽出を行った。

上述の F1~5 の抽出試料を市販の水銀分析装置である Perkin Elmer 製の水銀還元気化装置 (MHS-15) と本法 (完全閉鎖セル式水銀還元気化法) により測定し、その測定値を比較したところ、図 4 に示すように、試料 F1~5 に関して良好な一致が見られた。また、F1~5 の測定値の相関関係を算出したところ、図 5 に示すように、その値は $R^2 = 0.9999$ であったことから、現状、石英セルを用いた場合には市販の水銀分析装置の測定値と高い相関関係を得ることに成功している。

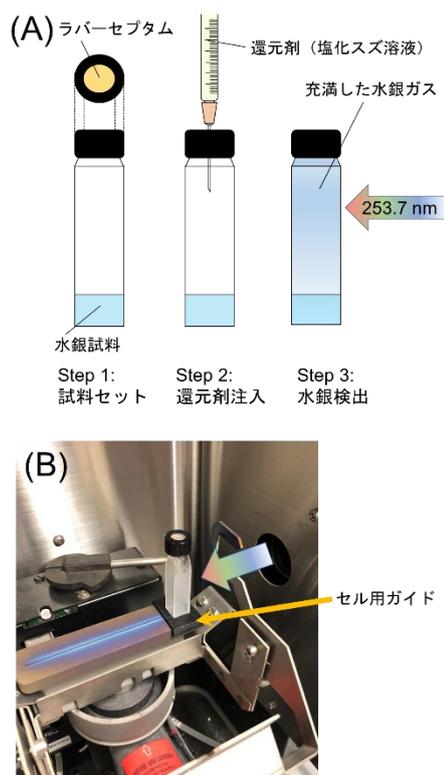


図 3 本測定キットの水銀気化ステップ及び AAS での設置例

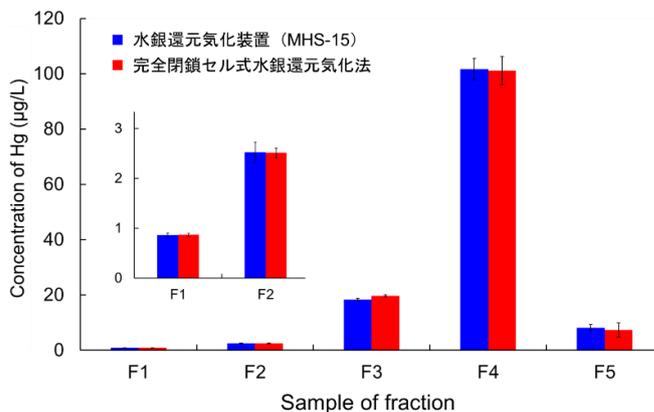


図4 Bloom法による汚染土壌認証標準物質の逐次抽出試料の市販の装置及び本法による測定値の比較

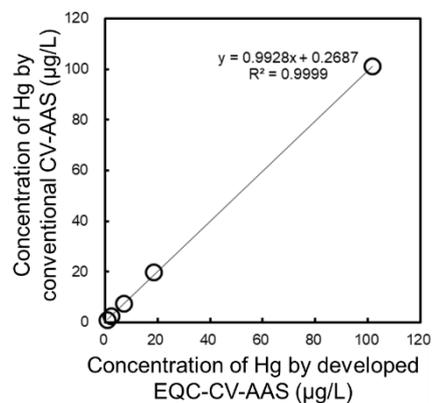


図5 従来法と本法による水銀を含む実試料の測定値の比較

上述の研究に関する技術、本科研費の実施期間中に特許申請及び論文化[3]が完了しており、現在は、水銀分析装置の開発を行う日本インスツルメンツ株式会社及び水銀吸着樹脂の開発を行う味の素ファインテクノ株式会社との秘密保持契約に基づく、研究開発に発展しており、コロナ禍の影響が終息次第、本技術をマレーシアに持ち込んでの、水銀のオンサイト測定への応用を予定している。

[1] N. S. Bloom, E. Preus, J. Katon and M. Hiltner, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **479**, 233.

[2] T. Mitsuhashi, H. Morita and S. Shimomura, *Bunseki Kagaku*, 1978, **27**, 666.

[3] D. Kozaki, M. Mori, S. Hamasaki, T. Doi, S. Tanihata, A. Yamamoto, T. Takahashi, K. Sakamoto and S. Funado, *Anal. Methods*, 2021, **13**, 1106.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Daisuke Kozaki, Norhasmira Idayu binti Harun, Chan Hein Chong, Murni Hayati binti Esraruddin, Nor Atiah binti Yunus, Aini Syazana binti Derahman, Kee Seng Pu, Nurul Syazwani binti Alias, Kumutharani A/P Annamalai, Sarmila Nagappan, Mohd Hasbi bin Ab. Rahim, Mashitah M. Yusoff	4. 巻 11
2. 論文標題 Identification of Polluted Sites in Four Major Rivers in Kuantan, Malaysia based on Water Chemistry Estimates of Aquatic Microbial Activity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sustainability	6. 最初と最後の頁 3813 ~ 3831
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/su11143813	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Daisuke Kozaki, Masanobu Mori, Shinichi Hamasaki, Tomotaka Doi, Souma Tanihata, Atushi Yamamoto, Takeshi Takahashi, Koutarou Sakamoto and Shigeto Funado	4. 巻 13
2. 論文標題 Simple mercury determination using an enclosed quartz cell with cold vapour-atomic absorption spectrometry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Methods	6. 最初と最後の頁 1106 ~ 1109
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0AY02232B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小崎大輔, 森 勝伸, 濱崎真一, 土居睦卓, Mohd Hasbi bin Ab. Rahim
2. 発表標題 マレー半島東海岸中央部における水圏及び土壌圏の環境汚染リスク評価
3. 学会等名 第36回イオンクロマトグラフィー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小崎大輔
2. 発表標題 水銀モニタリングに関する途上国の現状及びニーズ
3. 学会等名 環境省 水銀対策技術の国際展開に関する情報交換会（第4回）（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小崎大輔, 森 勝伸, 山本 敦, 高橋武史, 坂本甲太郎
2. 発表標題 完全閉鎖セル式水銀還元気化法の開発と土壌及び水中の水銀の分析への応用
3. 学会等名 日本分析化学会 令和2年度分析イノベーション交流会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 完全閉鎖セル式水銀分析装置および完全閉鎖セル式水銀分析方法	発明者 小崎大輔, 森 勝伸, 濱崎真一, 土居睦卓	権利者 高知大学
産業財産権の種類、番号 特許、2020-045407	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

完全閉鎖セル式水銀分析装置および完全閉鎖セル式水銀分析方法に関する研究が大きく評価され、国立研究開発法人 科学技術振興機構 A-STEP (トライアウト) に採択された (題目: 完全閉鎖セル式水銀還元気化法を用いた簡易水銀測定キットの開発 (代表: 小崎大輔) , 令和2年~令和3年度, 2020年度: 1,250千円)

加えて、上述した執筆論文である『Simple mercury determination using an enclosed quartz cell with cold vapour-atomic absorption spectrometry』が英国王立化学会から高く評価され、Analytical Methods誌の表紙及びAnalytical Methods HOT Articles 2021に選ばれた。

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------