

機関番号：87401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550144

研究課題名（和文）土壌中における水銀のメチル化とその溶出に及ぼす環境要因の影響に関する研究

研究課題名（英文）Investigation of influences of environmental factors as for mercury elution and mercury methylation in the soil

研究代表者 松山明人 (MATSUYAMA AKITO)

国立水俣病総合研究センター・疫学研究部・リスク評価室・室長

研究者番号：00393463

研究成果の概要（和文）：日本国内の 3 土壌（黒ぼく土壌、褐色森林土壌、赤黄色土壌）の水銀模擬汚染土壌（100ppm、10ppm）を約 6 ヶ月間のウェザリング（安定化処理）を行い作成した。この土壌を用い、環境要因を変化させた培養実験を約 3 ヶ月間行い、土壌中における水銀の化学的変化について検討した。実験の結果として総水銀濃度は、全体的に大きな変化が実験当初に比べ認められなかった。メチル水銀含有量は、100ppm の場合、黒ぼく土で大きな違いが認められ、明らかに土壌中のメチル水銀濃度が上昇した。10ppm では、赤黄色土壌が他土壌に比べ大きくメチル水銀濃度が上昇した。また水銀の溶出では 100ppm、10ppm の場合も共通に赤黄色土が、他の模擬汚染土壌に比べ高かった。

研究成果の概要（英文）：Artificially contaminated soils that were contaminated by mercury based on 100 ppm, 10ppm as mercury concentration were made by using typical soil in Japan (Kuroboku soil, Brown forest soil, Red yellow soil) with stabilization of 6 month. These soils were utilized almost 3 months in our environmental factor incubation experiments, and then we were investigated as for chemical changes of mercury in each soils. As a result of experiments, the variations of total mercury concentrations of each soil were not recognized in comparison with starting point of the incubation experiment. However, methylmercury content of Kuroboku soil (100ppm) was clearly increased chronologically. In case of 10ppm, methylmercury concentration of Redyellow soil was higher than other soils. Also, dissolved mercury concentrations of Redyellow soils (100ppm, 10ppm) were higher than other soils that were contaminated by mercury artificially.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	0	1,800,000
2009 年度	1,400,000	0	1,400,000
2010 年度	500,000	0	500,000
年度			
年度			
総計			3,700,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：模擬水銀汚染土壌、多因子要因実験、メチレーション

1. 研究開始当初の背景

水俣湾水銀汚染修復事業開始時から数えて、埋立地護岸の耐久年数はあと 20 年前後と試算されている中で、現在ある埋立地の状態を科学的に把握し評価することは、次期汚染防

止対策を今後検討する上で大変重要である。その意味で水銀により汚染された土壌、底質からの水銀溶出とそのメチル化に関する機構解明は、水銀により汚染された環境の影響拡大を防ぐ意味で、重要な意味を持つ。

2. 研究の目的

環境中に放出された水銀は、微生物反応や化学反応によるメチル化と脱メチル化反応を環境中で繰り返しながら、降雨などの影響を受け河川や地下水へと流亡し最終的に海洋汚染へとつながる。そこで本研究の目的は、

(1) 土壌・底質中に存在する水銀のメチル化、脱メチル化反応における機構解明の基礎として、一般環境中で、どのような条件が整えば土壌・底質中でメチレーションが進行し、溶出が始まるのかを実験的に把握する。

(2) 溶出の可能性を事前に予測できる指標を得るため、基礎データを蓄積する。

3. 研究の方法

今回の研究で、土壌中の水銀の挙動変化を把握するための評価対象として用いられた項目は、以下の4項目である。

- ・総水銀含有量の経時変化
- ・メチル水銀含有量の経時変化
- ・総水銀溶出量の経時変化
- ・メチル水銀溶出量の経時変化

(1) 水銀模擬汚染土壌の作成

日本国内の土壌を代表する3土壌(黒ぼく、褐色森林、赤黄色)を熊本、鹿児島県より採取した。採取後、2mmの篩を通した各土壌について、塩化第二水銀溶液を水銀として10, 100ppm、含水比40%となるように添加して四分法を用いて混合した。土壌中における水銀を安定化させるため、およそ6ヶ月間、室温20°Cで安定化処理を行った。以下に用いた土壌の基礎特性を示す(表-1)

表-1 土壌の基礎特性

	強熱減量		pH		EC
	%	H ₂ O	KCl	mS/cm	
黒ぼく土壌	19.8	6.0	5.0	0.32	
褐色森林土壌	10.5	4.5	3.8	0.24	
赤黄色土壌	3.8	4.7	3.6	0.48	

土壌中の有機物含有量を評価するために、380°C一晩加熱による強熱減量法を用いた。土壌pHは、水および塩化カリウム溶液浸出法により求めた。土壌中の塩類濃度を評価する為、土壌EC(電気伝導度)は土壌と純水を重量体積比1:10で混合攪拌したものを検体として、電極法によって測定した。

(2) 環境要因培養実験

(1)で作成した各土壌を用いて、環境要因を変化させた場合、土壌中の水銀特性が、安定化処理の終了時点と比べ、上記4評価項目がどのように変化するかについて検討した。実験検討に用いた環境要因は光および温度の2要因2水準とした。当初の実験計画では、土壌水分を加えた3要因を予定していたが、土壌水分(含水比)の調節について土壌特性を鑑みると、実験期間中、含水比を維持することが困難であるため、含水比は一定

(70%)とし2要因に変更した。従って全体の組み合わせ実験数は、以下のとおり。土壌種3×土壌水銀濃度2水準×環境要因2要因×環境要因2水準=24

尚培養実験に際し、各土壌は、内容量20mlの試験管10本に、それぞれ模擬汚染土壌15gを充填した。充填後、環境インキュベータを用いて培養実験は行われ、当初予定の試料採取日に合わせて、順番に試験管を取り出し分析用土壌とした。分析のための土壌は四分法により再攪拌され、含有量分析のために1回あたり0.3~0.5g、溶出実験のために3g程度が消費された。

(3) 分析の方法

今回の検討では、現行の土壌汚染対策法に記載されている分析の為の前処理法は採用しなかった。各模擬汚染土壌に含まれる総水銀およびメチル水銀の含有量については、総水銀の場合、土壌の強酸全分解、メチル水銀についてはアルカリ分解—ジチゾン抽出を行い、環境省から平成16年3月に出されている水銀分析マニュアルに準拠した。ただし土壌中のメチル水銀含有量分析に関して、本マニュアルの下では、一部正の誤差を生ずる可能性があることが、本検討期間中に示唆された。そこで本誤差を修正する観点より、一部試薬の調製方法を変更している。

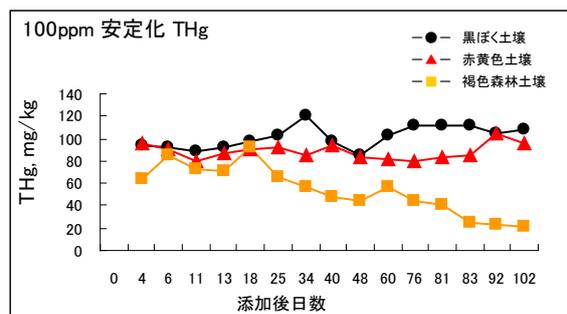
溶出試験については、従来から用いられている方法によった。即ちpH5.8から6.3以下に調製された水と溶質(土壌)の重量体積比が1:10(土壌3g:水30ml)になるように調製したものを、6時間振とう抽出した後、0.45ミクロンのメンブランフィルターでろ過し検液を作成した。作成後、その溶液20mlを採取し、5%過マンガン酸カリウム、溶液、硫酸、硝酸、ペルオキシ2硫酸カリウム溶液を加え95°Cで2時間加熱し、最後は塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を加えた後、10%塩化第1スズ溶液添加によるCV-AAS法によって水銀を定量した¹⁾。

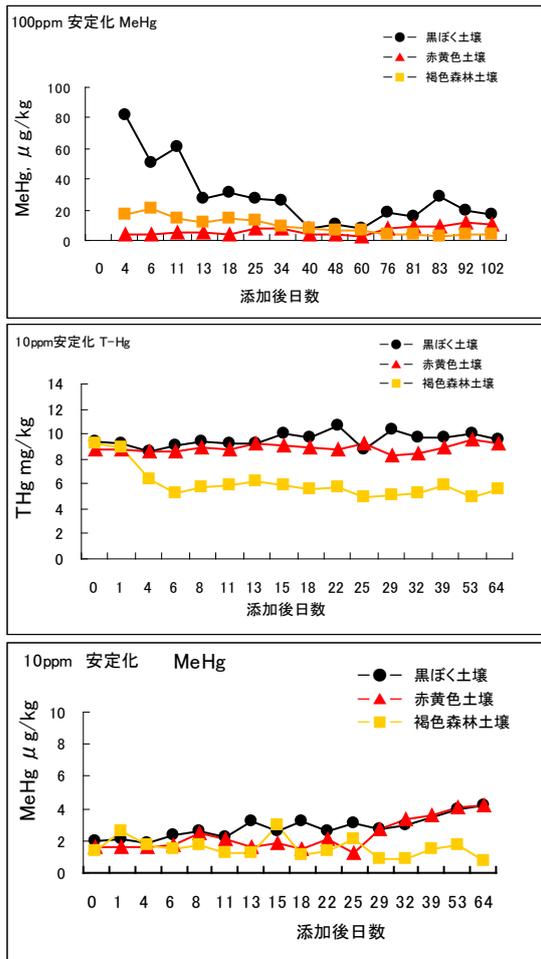
4. 研究成果

(1) 模擬汚染土壌の安定化処理

1) 水銀含有量の経時変化

各模擬汚染土壌の安定化処理期間中における水銀含有量の経時変化を図-1に示す。





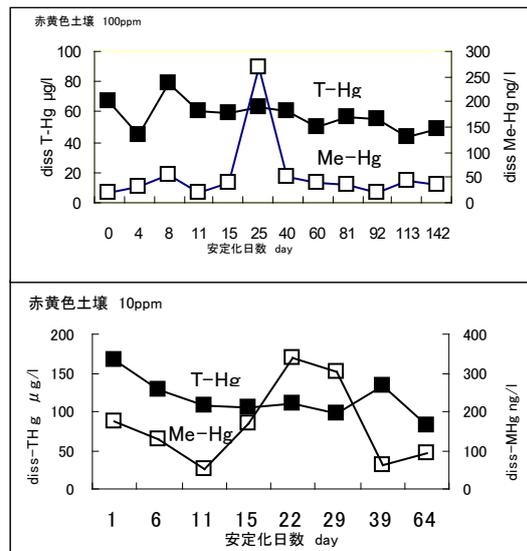
図一 1 安定化処理・水銀含有量経時変化

図一 1 の結果より、安定化処理期間中の各土壌中における総水銀の濃度変動は、水銀濃度の違いに関係なく、全般的にほぼ同様の傾向をしめした。即ち、黒ぼく土壌および赤黄色土壌の場合は、ある一定の幅を持って最初から最後まで推移し、ほぼ当初の水銀濃度を維持していた。しかし、褐色森林土壌の場合は大きく異なり、水銀濃度の違いに関係なく時間の経過と共に、総水銀濃度が減少した。この原因については、土壌中の細菌等の微生物の作用により、土壌中の二価水銀が還元されて元素状の水銀となり蒸発したものと予想される。一方メチル水銀含有量は水銀濃度として 10ppm 模擬汚染土壌の場合、安定化処理期間中、全土壌種において、その含有量はほぼ安定していた。しかし 100ppm の模擬汚染土壌の場合はその傾向と大きく異なる。即ち、黒ぼく土壌の場合、塩化第二水銀を土壌に混合してから急激に土壌中のメチル水銀濃度が上昇したが、その後、経時的に土壌中の脱メチル化反応によりメチル水銀濃度が減少し、最終的には平衡濃度となった。他の 2 種類については、褐色森林土壌が安定化当初、僅かに濃度が高くなるが、10ppm の経時変化と同様にあまり大きな濃度変動は観察

されず、濃度的にも双方の模擬汚染土壌共にほぼ同じ範囲（数 ppb～10ppb 以内程度）でのメチル水銀濃度で推移した。黒ぼく土壌のメチル水銀濃度が実験当初、急激に上昇した理由は、黒ぼく土壌に含まれる複数の有機物および微生物による影響が大きいと考えられる。Anderson らは土壌のメチル水銀生成能が土壌中の有機物の質および量に関連して微生物によって大きく影響されることを報告している²⁾。

2) 水銀溶出量の経時変化

図一 2 に赤黄色模擬汚染土壌から溶出する水銀について、総水銀、メチル水銀の 2 種類に区別して示す。



図一 2 安定化処理水銀溶出量経時変化

赤黄色土壌以外の黒ぼく土壌では、安定化初期から最後まで、水銀の溶出は全く認められなかった、褐色森林土壌では、安定化初期において数 10ppb 程度の水銀溶出が認められたが、経時的に溶出量は減り、最終的には全く溶出は認められなかった。そこで図一 2 では最も水銀溶出の激しかった赤黄色土壌の安定化処理期間中における経時変化を示した。即ち、赤黄色土壌は他 2 種類の土とは全く異なる傾向を示し、安定化初期の段階から総水銀で ppm レベルの溶出が起きることが判った。一般に土壌には重金属の特異吸着能があることが知られている³⁾。水銀の土壌に対する特異吸着能は鉛イオン等と比べ、大きくはない。しかし黒ぼく土壌や褐色森林土壌などに有機物が多く含まれ且つ、アロフェンなど火山灰由来の非晶質な粘土鉱物が多く含まれると重金属の特異吸着能は強くなる。その意味で、表一 1 の結果より、黒ぼく土壌および褐色森林土壌には多くの有機物が含有されていることが想定され、且つ黒ぼく土壌、褐色森林土壌は阿蘇および霧島山系より採取した火山灰土壌であることから、吸着能は比較的高いことが予測される。このため、二

価の水銀イオンは強固に土壤に吸着保持され、水及び振とうによる抽出程度では土壤から溶出しなかったものと考えられる。一方、これに対し本実験に用いた赤黄色土壤は河川堆積性であり、表-1より有機物含有量が低く pH も酸性側にあることから、パーミキュライトおよび酸化鉄などを多く含む赤黄色土壤である。本土壤は、重金属特異吸着能およびイオン吸着能が低いことから、安定化処理の初期の段階から総水銀の溶出が始まったと考えられる。しかし、メチル水銀の溶出については、水銀濃度 100、10ppm の双方で溶出傾向がほぼ同様の結果を示した。即ち水銀を添加後、20 日過ぎに急激に溶出濃度が高まり、その後、急激に溶出濃度が減少してほぼ平衡状態となった。溶出量で比較すると、双方ともに溶出レベルとしては同様であり、水銀含有量の濃度差による溶出量の変動に明確な差は認められなかった。何故、20 日過ぎ急激にメチル水銀溶出量が増えたのか、何故、総水銀の溶出量に大きな差異が生じないのかについての検討は今後の課題となるが、土中における水銀の存在形態を変化させ、またその事を溶出に結びつける土壤の他要因についての影響検討が別途必要である。

(2) 環境要因培養実験

安定化処理実施後の模擬汚染土壤を用いて、環境要因を変化させた場合、土壤中水銀の化学的な挙動がどのように変化するかについて検討した。今回の実験で用いた環境要因の設定は以下のとおりである。

<可変環境要因>

- ・光 25000 lux, 0 lux 2水準
- ・温度 25℃~27℃, 8℃ 2水準

培養期間 3ヶ月、含水比 70%で統一。

この 25000lux は、夏季国内の午後日陰の日照に相当する。27℃は国内夏季の平均気温、8℃は冬季の平均気温である。

1) 総水銀含有量の変動

図-3 に組み合わせ培養実験結果の総水銀含有量に関する実験結果を示す。

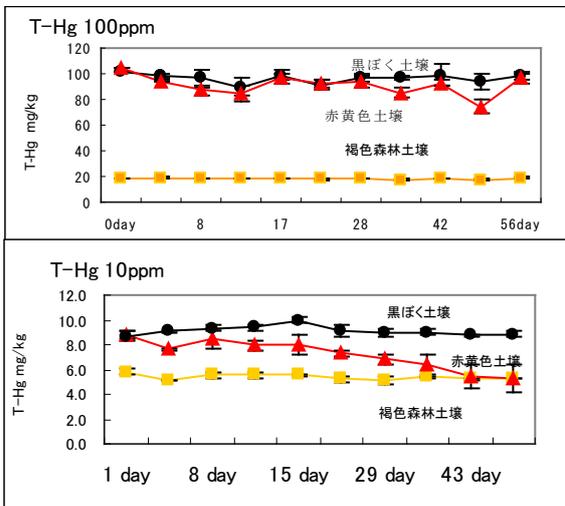


図-3 は、各模擬汚染土壤の培養実験結果（4つの組み合わせの全て）合計し各々の全体平均値を求めた後、そのデータに関する全体のばらつきを標準偏差で表したものである。本実験結果より、2水準濃度の模擬水銀汚染土壤それぞれで、環境要因を2要因2水準で変化させても、含有量としては安定化処理の結果と同様、あまり大きな含有量の変動は認められなかった。

2) メチル水銀含有量の変動

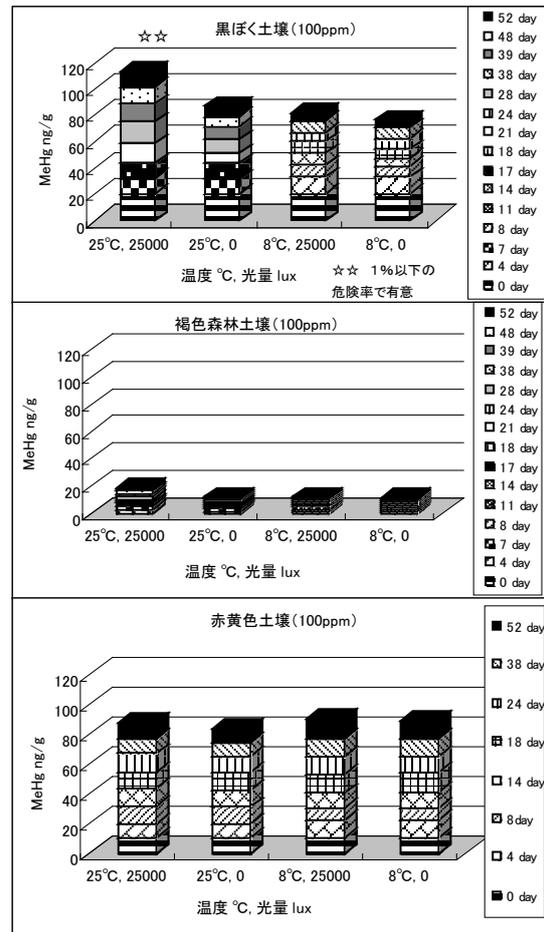


図-4 メチル水銀含有量の変動 1

各模擬汚染土壤（100ppm）の培養期間3カ月の間に、メチル水銀含有量の変化を把握するため、各土壤で10回程度試料採取を行い、分析を実施した。この図-4は各土壤の各分析値をまとめて積み上げ、棒グラフとしたものである。本結果より褐色森林土壤および赤黄色土壤については、各環境要因の変化があまり明確に表れてなかった。即ち、どの組み合わせにおいても、最終的にはほぼ同様の合計積み上げ濃度となり、各測定回で多少の濃度変動はあるものの、全体として、この程度の環境要因変化では、大きくその特性を変化させることは無かった。一方、黒ぼく土壤では、明らかに25℃、2500luxの培養条件が、土壤中のメチル水銀濃度を上昇させた。0lux、25℃の培養条件が他の8℃の培養条件と、積

み上げ濃度の高さが変わらないことから、光による影響が明らかであり、培養後3週間を経て急激にメチル水銀濃度が上昇した。海洋中における水銀のメチル化には光が関与しており、植物性プランクトンによる影響が認められている。環境中においては、広く水銀の有機化には微生物の関与があることが報告されている⁴⁾が、土壌中についての具体的な検討は今後の課題となる。

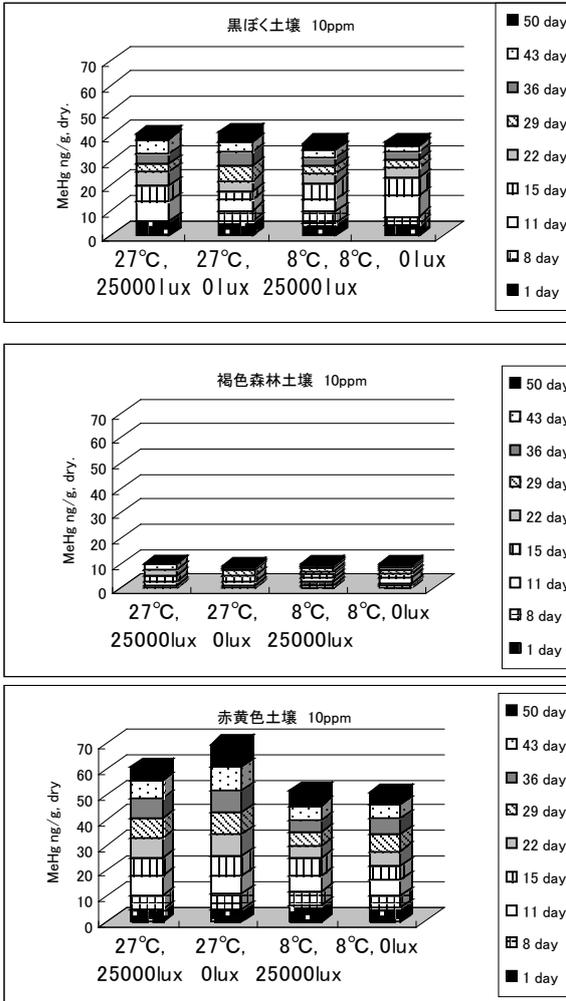


図-5 メチル水銀含有量の変動 2

図-5 では 10ppm の水銀模擬汚染土壌を用いた場合の実験結果について、図-4 と同様に示した。図-1 に示す安定化処理終了時点における各土壌のメチル水銀含有量は、黒ぼく土壌および赤黄色土壌がおよそ 4.0ng/g、褐色森林土壌が 1ng/g 程度であることをふまえると、10 回土壌を採取し分析した場合、もし土壌に特段の変動がなければ、黒ぼく土壌、赤黄色土壌で 40ng/g、褐色森林土壌で 10ng/g 程度の積み上げ濃度になると予想される。結果から黒ぼく土壌および褐色森林土壌では、すべての組み合わせで概ねそのような結果を示し、環境要因の変動による影響は認められなかった。その一方で赤黄色土壌の場合、各環境要因の組み合わせでは有意な差は認

められていないが、全般的にメチル水銀濃度が、安定化処理後の濃度と比較して高い状態に維持された。結果として 100ppm、10ppm の水銀汚染濃度の違いによって、それぞれ異なる実験結果が得られた。即ち、総水銀含有量は、環境要因の変動によってあまり大きな変動は受けない。しかし、メチル水銀含有量は土壌中の水銀濃度および土壌特性の違いによって、たとえ土壌が安定化していても、周りの環境要因の変動によって連動し、さまざまな量的な変化を生じる可能性がある。

3) 総水銀およびメチル水銀の溶出

培養実験で得られた土壌の溶出試験を行った結果、安定化処理で行われた溶出試験結果とほぼ同様の傾向を示す結果となった。総水銀、メチル水銀は黒ぼく土壌および褐色森林土壌では、ほとんど溶出が毎回の分析で認められなかった。この結果に対し、赤黄色土壌では、実験当初から水銀の溶出が認められた。図-6 に赤黄色土の溶出結果を示す。

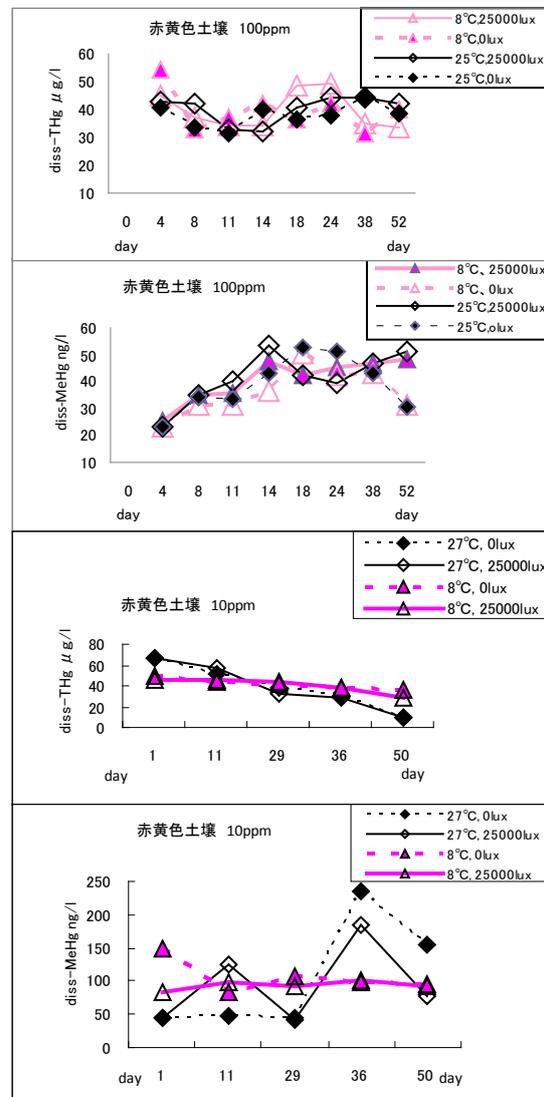


図-6 培養実験 (赤黄色土壌) 水銀溶出量経時変化

図-6の結果より、赤黄色土壌に含まれる水銀初期濃度の違いによって、溶出傾向が明確に変化していることがわかる。100ppmの場合、どの組み合わせも全般的にほぼ同様の傾向を示し、総水銀の溶出は、培養期間全体を通して安定化処理終了時と比較し大きな変動は見られない。メチル水銀については、培養期間半ばで全体的に溶出量が上昇するが、後半になり、光がない組み合わせの溶出が抑えられる傾向が認められる。一方、10ppmの総水銀の溶出は100ppmと比較して明確に温度の影響が大きく、高い温度で培養した場合、低い8℃で培養した場合に比べ、より溶出が経時的に抑制される傾向が強い。メチル水銀の溶出は培養温度が低い8℃の場合、溶出量は期間を通して大きな変動はない。25℃の培養温度の場合、光の有無に関係なく、期間を通してメチル水銀の溶出量に変化が見られ、最終的には溶出が抑制された。

上述のとおりこれまでの培養実験で得られた、各土壌の水銀に関する挙動を解明するためには、更なる現象の把握だけでなく、各土壌の物理・化学特性と各環境要因間における相関関係等の詳細な検討等が必要になると考えられる。しかし未だこれらは未実施であるため、これらの検討は今後の課題となる。

以上一連の結果をまとめると、一般環境中で土壌が安定化していても、光や温度などの外的な環境要因が変化すれば、土壌中のメチル水銀含有量も連動し変動する可能性が認められた。しかし一方、総水銀の含有量については、外的な環境要因が変化しても大きく変動する可能性は少ないことが予想された。また環境要因の変化は、それぞれの土壌特性を介した水銀の溶出特性にも明確に影響するように思われ、その影響は有機物含有量が少なく、土壌pHなどに対する緩衝能力が小さい土壌ほど、受けやすい傾向が認められる。しかし土壌の水銀溶出特性は、各土壌が有する基本的な物理化学特性の影響を最も受けやすいと考えられる。

(3) 参考文献

- 1) 環境六法 (2010) 環境法令] 研究会・国際比較環境法センター
- 2) A Anderson(1979) The biogeochemistry of mercury in the environment (J. O. NRIAGU ed), Elsevier, pp89-92.
- 3) 日本土壌肥料学会編 (1981) 土壌の吸着現象 - 基礎と応用 -、博友者、pp35-44.
- 4) Lindsay Whalin et al. (2007) Factors influencing the oxidation, reduction, Methylation and demethylation of mercury species in coastal waters, MARINE CHEMISTRY, Elsevier, pp278-294.

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1件)

Matsuyama A, Eguchi T, Sonoda I, Tada A, Yano S, Tai A, Marumoto K, Tomiyasu T, Akagi H (2011) Mercury speciation in the water of Minamata Bay Japan, Water Air and soil pollut, vol218, 399-412

[学会発表] (計2件)

発表者 松山明人

タイトル

Methylation and elution of mercury in soil contaminated by mercury due to influence of environmental factors

学会名 9th ICMGP(International Conference on Mercury as a Global Pollutant)

発表日時 2009年6月10日

発表場所 中国・貴州省

発表者 富安卓滋

タイトル

Horizontal and vertical distributions of total and methyl mercury concentrations in soils near Idrija mercury mine, Slovenia.

学会名 9th ICMGP(International Conference on Mercury as a Global Pollutant)

発表日時 2009年6月10日

発表場所 中国・貴州省

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松山明人 (MATSUYAMA AKITO)

国立水俣病総合研究センター・疫学研究部・リスク評価室・室長

研究者番号: 00393463

(2) 研究分担者

丸本幸治 (MARUMOTO KOJI)

国立水俣病総合研究センター・国際総合研究部・自然科学室・研究員

研究者番号: 90371369

(3) 連携研究者

富安卓滋 (TOMIYASU TAKASHI)

鹿児島大学理学部・地球環境科学科・教授
研究者番号: 60217522

(4) 連携研究者

井村隆介 (IMURA RYUSUKE)

鹿児島大学理学部・地球環境科学科・准教授
研究者番号: 40284864