

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月29日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22404002

研究課題名（和文） 汚染地域における水銀動態とその環境影響

研究課題名（英文） The environmental behavior of mercury in contaminated sites

研究代表者

富安 卓滋（TOMIYASU TAKASHI）

鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60217552

研究成果の概要（和文）：インドネシア小規模金精錬活動集落周辺における大気中水銀濃度は、集落内の一般環境でも数 $\mu\text{g m}^{-3}$ 、精錬作業場では、 $30 \mu\text{g m}^{-3}$ を超える事が確認された。河川水中総水銀濃度は、約 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ にもなり、精錬作業が、周辺大気や河川水の水銀濃度に大きな影響を与えていた。森林土壌中総水銀濃度とメチル水銀濃度は、土壌表層が高く、深くなるにつれて低下し、総有機炭素量との間に高い正の相関が見られた。大気輸送され沈降した水銀が土壌表層で主に有機物に結合して保持され、メチル水銀へ変化することを示唆するものである。

研究成果の概要（英文）：Distribution of mercury around small scale gold mining area had been investigated. The atmospheric concentration of mercury in the village was several $\cdot \text{g m}^{-3}$ and that in the work place was $30 \cdot \text{g m}^{-3}$. The highest concentration of mercury in river water was about $10 \cdot \text{g L}^{-1}$. In soil samples, total mercury and methylmercury concentrations decreased with depth from the soil surface. The values showed significant positive relations with total organic carbon content. The fact suggests that the transported mercury through the air deposits on the ground surfaces and adsorb on the organic matter.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2012年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	12,500,000	3,750,000	16,250,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：水銀・小規模金採掘・鉱山活動・環境動態

1. 研究開始当初の背景

水銀は水俣病を引き起こした原因物質として知られているが、近年、水銀は低濃度であっても長期暴露によって人への健康影響を引き起こす可能性が指摘されるようになった。水銀は揮発性の高い金属であり、大気輸送により放出源から離れた地域へも容易に拡散することから、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るなど環境中における水銀の挙動を追跡するための国際的なプロジェクトも動き始めている。水俣病がメチル水銀の排出によって引き起こされたのに対し、現在の人為的な水銀の主要な放出原因となっている金精錬活動で使用される水銀は無機形である。しかし、周辺に生息する生物からメチル水銀が見出されるケースは少なくないことから、金精錬活動から放出された水銀がメチル化を受け生態系に濃縮されると考えられている。一方で環境中における水銀の化学形の変化などには不明な点も多く、水銀の周辺環境（生態系）への影響を評価するためには、その拡散経路や化学形変化のメカニズム解明が重要な課題となっている。

2. 研究の目的

スロベニアにおける過去6年間の調査で得られた綿密なデータの積み重ねをふまえ、インドリヤ地域における調査を継続的に実施するとともに、インドネシアという全く気候条件の異なるフィールドにおいて、インドリヤで行ってきた手法を用いて水銀の分布、化学形変化に関する調査研究を実施する。インドネシアで観察された現象から、インドリヤのデータを振り返りさらに理解を深める。得られた知見を、より一般的な水銀挙動の理解へとつなげ、現在汚染が進行している地域における水銀の挙動の予測や、環境影響評価に有用な情報とすることを目的とし、以下のテーマに取り組む。

(1) 汚染地域における水銀の化学形別濃度分布と周辺環境の影響

インドリヤ地域およびインドネシア西ジャワ州の汚染地域を主要なフィールドとし、水銀の分布、移動、化学形変化を把握する。さらに、温度、湿度、植生、土壌の性質など環境要因の異なるこの汚染地域間における水

銀の分布、化学形変化を詳細に比較し、水銀挙動と環境因子との関連性についてデータを集積する。

(2) 水銀分析方法の確立とその信頼性検討

新規水銀分析法の開発を行う。開発した方法は異なる手法（測定原理）を用いながらも、信頼性のあるデータを出している複数の研究室とのクロスチェックによりその信頼性を確認する。

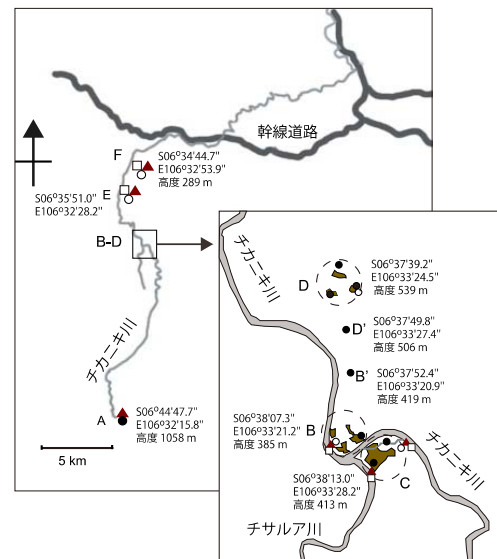


図 1 試料採取地点：森林土壌（●）、水田土壌（○）、河川底質（▲）、河川水（□）。

3. 研究の方法

(1) 汚染地域における水銀の化学形別濃度分布と周辺環境の影響

チカニキ川の中上流部には、金採掘を行っている集落が点在している。これら集落を中心とし、上流から支流にかけての底質、沿岸土壌、河川水、大気を採取し、金精錬活動によって放出された水銀の拡散を評価する。試料採取点を図 1 に示す。

① 土壌中水銀分布と水銀拡散状況の把握

土壌は、柱状に採取し層ごとに分けて測定用試料とし、総水銀（T-Hg）、メチル水銀（MeHg）濃度だけではなく、XRF による土壌化学成分、総有機炭素量（TOC）の測定を行い、水平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 河川水系における水銀の分布

水銀を用いる金の精錬場の廃水流出口か

らの距離と河川水中水銀濃度の変化を追跡する。また、現地において水試料中の水銀測定は困難であることから、テフロン製ボトルに試料を採取して、日本へ持ち帰り、還元気化-冷原子吸光光度法で総水銀濃度を測定する。こうして河川水中の水銀濃度のオーダーとその影響範囲を把握する。現地では pH と酸化還元電位、電気伝導度などの測定を行い、日本へ持ち帰った試料を用いて、主要イオン、総有機炭素量などを測定する。

③ 大気中水銀濃度変動

定流量ポンプに多孔質金捕集材を充填した水銀捕集管を接続し、大気を一定流量で一定時間通し、大気中水銀を捕集した後加熱気化冷原子吸光光度法で測定する。また、金精錬を行っている集落では、現地測定可能なサーベイメーターを用い、リアルタイムでの大気中水銀濃度を測定し、作業工程や作業場からの距離に応じた大気中水銀濃度を把握する事で、大気を通じた水銀の拡散について知見を得る。

(2) 水銀分析方法の確立とその信頼性検討

メチル水銀の生成メカニズムを検討するためには、信頼性が高く感度の良い、簡便なメチル水銀分析方法が必要となる。新規メチル水銀分析方法を開発するとともに、開発した方法の信頼性について、実績ある研究室と協力して、クロスチェックを行う。

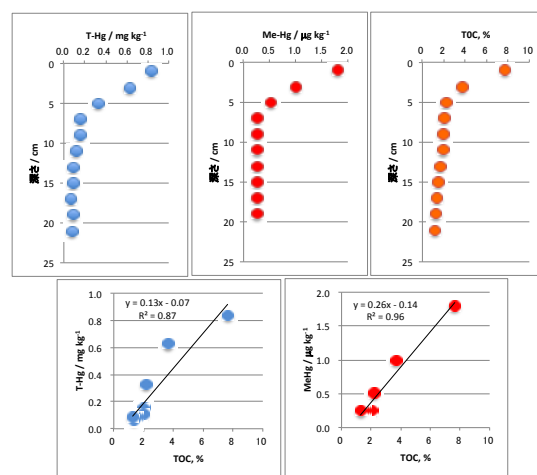
4. 研究成果

(1) 汚染地域における水銀の化学形別濃度分布と周辺環境の影響

図 2a は金精錬を行っていない集落(シルナサリ: 図 1, D)、図 2b は金精錬を行っている集落(ルイボラン: 図 1, B) の森林で採取された土壌であるが、いずれの地点においても総水銀濃度は表層部で高く、下層に向けて低下していた。これは金精錬作業によって放出され大気輸送された水銀が地表に降下し土壌表層を汚染していることを示すものといえる。しかし、D 地点では、12 cm よりも深くなると総水銀濃度は 0.1 mg kg^{-1} 以下ではほぼ一定となった。この層は、金精錬活動の影響を受けていないと考えられ、その平均値 $0.080 \pm 0.009 \text{ mg kg}^{-1}$ はこの地域のバックグラウンドレベルと言える。メチル水銀濃度も総水銀濃度と同様に表層で高い傾向を示しており、両者ともに、総有機炭素量との間

に高い正の相関が見られた。 $0.5 \cdot \text{g kg}^{-1}$ がメチル水銀の定量限界のため、D 地点の深部(非汚染層)には殆どメチル水銀は存在せず、大気輸送され沈降した水銀が土壌中有機物にトラップされ、そこでメチル水銀に一部変化している可能性が示された。森林土壌において観察されたこのような相関は水田底質では見られず、人の手によって攪拌されたことや、水銀の輸送経路(存在形態)が異なることがその原因として考えられる。水田底質においては総水銀の 0.04-1.00% (ave. 0.20%) がメチル水銀として存在していた。これらのイネに及ぼす影響等については継続的な調査が必要である。

(a)



(b)

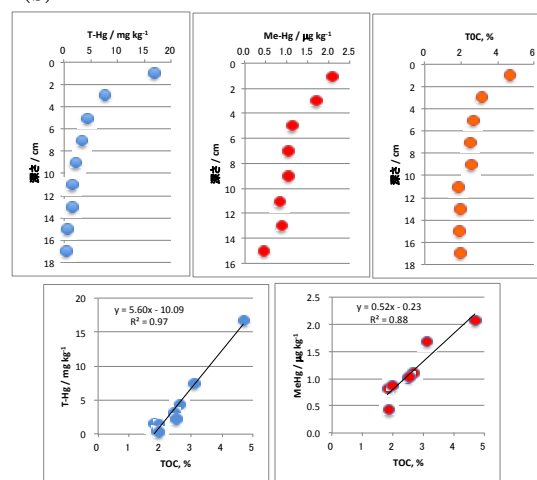


図 2 総水銀(T-Hg)、メチル水銀(MeHg)及び総有機炭素量(TOC)の鉛直分布並びに T-Hg と MeHg の TOC に対する依存性. (a) シルナサリ (b) ルイボラン(2011 年 1 月調査)

XRF による土壌化学成分分析結果から各化

学成分間の相関を見ると、 SiO_2 と Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の間に有意な負の相関が確認され、それを試料ごとに見ると、鉱滓、河川底質、水田土壌、森林土壌とプロットが分かれる事が示された (図 3)。

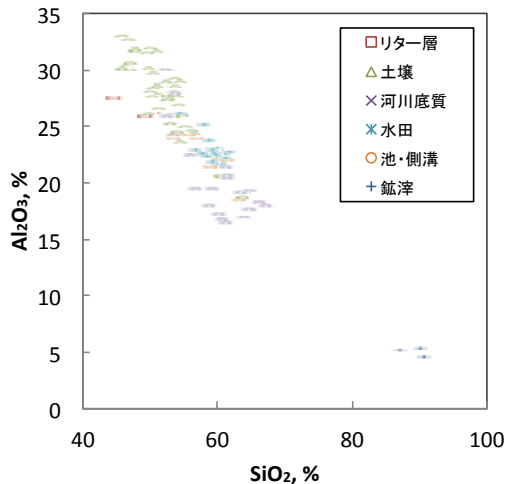


図 3 SiO_2 対 Al_2O_3 プロット

これらは、河川系に排出された鉱滓の拡散を反映していると考えられる。森林土壌は鉱滓とは全く違った領域にプロットがあり、上で述べた森林土壌で確認された表層部における水銀濃度の上昇は、鉱滓そのものの拡散によるものではなく、大気輸送された水銀によると考えることができる。森林土壌のプロット域に入っている河川底質のプロットは、精錬活動の影響を受けていない、最上流地点 (図 1, A) で採取されたものである。

河川水中の水銀濃度を表 1 に示す。集落 C の採取点からそれぞれの川沿いに数百 m ずつ上流の地点に 1, 2 を付した。ここには 2011 年 1 月調査結果を示しているが、水銀濃度は調査の度に、地点ごとに大きく変動した。これは、天候等の影響もあるが、やはり精錬活動工程の影響が最も大きいと考えられる。ろ過を行った河川水が総水銀濃度として、 9600 ng L^{-1} もの高い水銀濃度を示していた。日本の環境基準の 20 倍にも相当する濃度である。今回の調査では、懸濁粒子中水銀濃度の測定を行っていないが、今後これらのデータを合わせて河川による水銀の輸送量を見積もり、河川生態系や下流域の住民に対する影響について評価を行うことが求められる。 Hg^0 濃度が非常に高い地点は、精錬活動の影響と考えられるが、T-Hg に占める Hg^{2+} の割合がかなり

低い地点もあった。メチル水銀の測定も実施し、河川水中水銀の化学形変化について検討を進める必要がある。

表 1 河川水中水銀濃度. (2011 年 1 月調査)

採取点	水銀濃度 / ng L^{-1}		
	Hg^0	Hg^{2+}	T-Hg
チサルワ川 1	0.74	23	587
チサルワ川 2	5.98	123	660
チサルワ川 C	1.43	41	403
チカニキ川 1	6.02	65	573
チカニキ川 2	6.68	48	501
チカニキ川 C	3180	6633	8084
チカニキ川 B	1100	7443	9600
チカニキ川 E	188	2820	4047
チカニキ川 F	1945	5646	6965

金精錬を行っている集落周辺では、精錬の工程や作業場からの距離、風向きによって大気中水銀濃度が大きく変動する事が予想されるため、現地におけるリアルタイム測定は、水銀の拡散状況を把握するための有効な手段となりうる。多孔質金捕集材を用いて大気中水銀を捕集し測定する従来の方法にくわえ、作業環境用水銀ガスサーベイメーターを用いた大気中水銀の測定を行った。両者の測定結果の比較を図 4 に示している。作業場の中では、 $30 \mu\text{g m}^{-3}$ を超える大気中水銀濃度が観測された。両者の値は広い濃度範囲で、良く一致していたが、精錬作業場内で従来法を用いると濃度が高すぎるため、捕集時間を短くせざるを得ず、また、捕集管で捕集しきれない水銀を回収するために捕集管の後に硫酸酸性 KMnO_4 溶液を接続する必要があるなど測定誤差が大きくなる事が予想された。一方で、金精錬を行っていない周辺の集落では、サーベイメーターでは検出限界 ($0.1 \mu\text{g m}^{-3}$) 以下となってしまうケースもあった。両者の測定可能範囲においては、測定値が良く一致していた事から、状況に応じた測定法の使い分けにより、汚染地域とその周辺での定量的評価が可能であると考えられる。作業場内では、日本における作業環境基準 $25 \mu\text{g m}^{-3}$ を大きく超えることもあり、また、一般の生活空間における測定でも、数 $\mu\text{g m}^{-3}$ のレベルにあった。日本では年間平均指針値として $0.04 \mu\text{g m}^{-3}$ が示されており、これら精錬過程で放出された水銀による、周辺住民および周辺生態系への影響が懸念される状況にある。

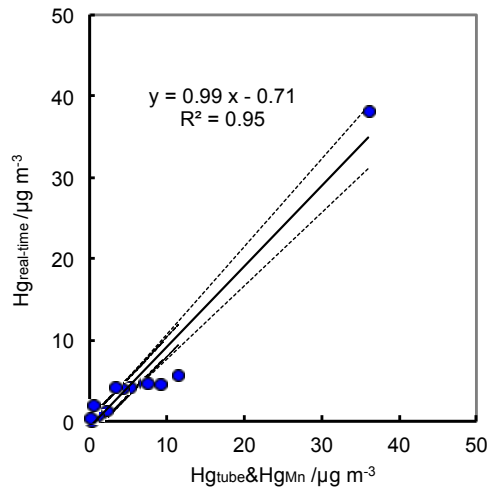


図 4 捕集管を用いる従来法 ($Hg_{\text{tube}} \& Hg_{\text{Mn}}$) とガスサーバイメーターを用いた現地測定によって得られた大気中水銀濃度の比較. (2011年6月, 2012年2月調査). $Hg_{\text{real-time}}$: 現地測定における中央値.

(2) 水銀分析方法の確立とその信頼性検討

新規に開発された化学発光検出高速液体クロマトグラフィーによる土壌・底質試料中のメチル水銀の分析方法と、国立水俣病総合研究センター; Dz 抽出-GC/ECD 法及び海外連携研究者、Dr. Balogh (MCES, USA); エチレーション-加熱分解-AFS 法、Dr. Horvat (IJS, Slovenia); プロピレーション-加熱分解-AFS 法、とでクロスチェックを行った。その結果を図 5 に示している。

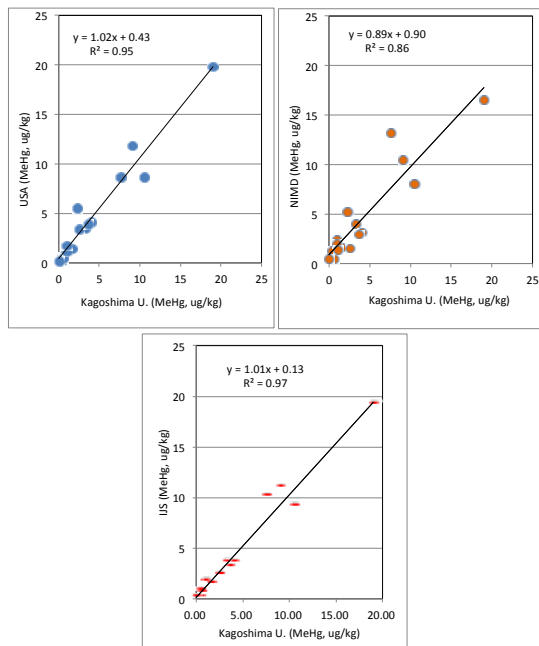


図 5 異なる手法を用いた土壌及び底質中 MeHg 濃度測定結果の比較

インドネシア金精錬地域周辺土壌、スロベニア旧水銀鉱山周辺土壌など 17 検体を分配し得られた結果を比較した所、全体として良く一致した結果が得られ、開発した方法の信頼性が確認された。

一方で、一つ一つの試料を見るとそれぞれの手法により、高めの値が出るもの、低めの値がでるものなどがあり、これらが土壌の持つ何らかの特徴と手法の原理の違いに由来する可能性もある。これらについては、より信頼性の高い定量値を得るために継続して詳細な検討を行う必要があると考えられる。

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 8 件、全て査読あり)

① Y. Kono, T. Tomiyasu, “Quantitative evaluation of real-time measurements of atmospheric mercury in a mercury - contaminated area”, *Journal of Environment and Safety*, in press. (2013 年 5 月 28 日 J-STAGE 早期公開) 査読有 (DOI:http://dx.doi.org/10.11162/daikankyo.ES12P1201)

② H. Kodamatani, T. Tomiyasu, “Selective determination method for measurement of methylmercury and ethylmercury in soil/sediment samples using high-performance liquid chromatography-chemiluminescence detection coupled with simple extraction technique”, *Journal of Chromatography A*, 1228, 155-159 (2013) 査読有 (DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.01.096)

③ H. Kodamatani, A. Matsuyama, K. Saito, Y. Kono, R. Kanzaki, and T. Tomiyasu, Sensitive determination method for mercury ion, methyl-, ethyl-, and phenyl-mercury in water and biological samples using high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection, *Analytical Sciences*, 28, 959-965 (2012) 査読有.

(DOI:http://dx.doi.org/10.2116/analsci.28.959)

④ Y. Kono, J. S. Rahajoe, N. Hidayati, H. Kodamatani, T. Tomiyasu, Using native epiphytic ferns to estimate the atmospheric mercury levels in a small-scale gold mining area of West Java, Indonesia, 89, *Chemosphere*, 241-248 (2012)

査読有

(DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.027)

⑤ T. Tomiyasu, A. Matsuyama, R. Imura, H. Kodamatani, J. Miyamoto, Y. Kono, Milena Horvat, D. Kocman, J. Kotnik, V. Fajon, The Distribution of Total and Methylmercury Concentrations in Soils Near the Idrija Mercury Mine, Slovenia and Their Dependence on Carbon Contents, *Environmental Earth Sciences*, 65, 1309-1322 (2012). 査読有

(DOI: 10.1007/s12665-011-1379-z)

⑥ H. Kodamatani, R. Kanzaki, K. Saito, Y. Kono, T. Tomiyasu, Determination of organic and inorganic mercury species as emetine dithiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography with electrogenerated tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(III) chemiluminescence detection *Analytical Letters*, 44, 2769-2779 (2011) 査読有.

(DOI: 10.1080/00032719.2011.565442)

⑦ A. Matsuyama, T. Eguchi, I. Sonoda, A. Tada, S. Yano, A. Tai, K. Marumoto, T. Tomiyasu and H. Akagi, Mercury Speciation in the Water of Minamata Bay, Japan, *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 218, No. 1-4, pp. 399-412 (2011) 査読有.

(DOI:10.1007/s11270-010-0654-z)

⑧ T. Ando, M. Yamamoto, T. Tomiyasu, M. Tsuji, S. Akiba, Mercury Distribution in Seawater of Kagoshima Bay near the Active Volcano, Mt. Sakurajima in Japan, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 84, pp. 477-481 (2010) 査読有.

(DOI: 10.1007/s00128-010-9946-7)

[学会発表] (計 17 件)

① Y. Kono, J. S. Rahajoe, N. Hidayati, R. Kanzaki, H. Kodamatani, T. Tomiyasu, On-site measurements of atmospheric mercury around a small-scale gold mining area along the Cikaniki River, Indonesia, *SETAC Asia Pacific 2012*, 2012年 9月24-27日 (熊本).

② H. Kodamatani, A. Matsuyama, Y. Kono, R. Kanzaki, K. Saito, T. Tomiyasu, Simple and sensitive method for determination of methylmercury in environmental samples by High-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection, *10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, 2011年 7月24-29日 (カナダ).

③ Y. Kono, N. Hidayati, J. S. Rahajoe, H. Kodamatani, R. Kanzaki, T. Tomiyasu, Estimation of atmospheric mercury levels with native epiphytic ferns in small-scale gold mining area, West Java, Indonesia, *10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, 2011年 7月24-29日 (カナダ).

④ T. Tomiyasu, Y. Kono, H. Kodamatani, N. Hidayati, J. S. Rahajoe, The distribution of mercury around a small scale gold mining area in Indonesia, *International Workshop on Mercury in contaminated sites: Characterization, impacts and remediation*, 2010年10月10-13日 (スロベニア).

(他13件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富安 卓滋 (TOMIYASU TAKASHI)
鹿児島大学・大学院理工学研究科・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・
疫学研究部・リスク評価室室長
研究者番号: 00393463

井村 隆介 (IMURA RYUSUKE)
鹿児島大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 40284864

宮本 旬子 (MIYAMOTO JUNKO)
鹿児島大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 40244222

神崎 亮 (KANZAKI RYO)
鹿児島大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 50363320

児玉谷 仁 (KODAMATANI HITOSHI)
鹿児島大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 30434468

河野 百合子 (KONO YURIKO)
鹿児島大学・廃液処理室・助教
研究者番号: 60582070