

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(A) (海外学術調査)

研究期間：2013～2015

課題番号：25257302

研究課題名(和文) 汚染地域における水銀の環境動態と生態系への影響

研究課題名(英文) The behavior of mercury in the contaminated site and its impact on ecosystems

研究代表者

富安 卓滋 (Tomiyasu, Takashi)

鹿児島大学・理工学域理学系・教授

研究者番号：60217552

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 29,700,000円

研究成果の概要(和文)：スロベニア、イドリヤ旧水銀鉱山周辺において、土壌中総水銀及び有機水銀濃度分布を調べ、土壌化学組成、有機炭素量、窒素含有量等との関係を詳細に追跡した。そして、エチル水銀の存在を初めて明らかにするとともに、有機水銀の存在に有機炭素量が重要な因子である事を示した。また、大気と生葉及び土壌中水銀濃度の間に相関が見られ、これら間での水銀循環が示唆された。インドネシアでは金精錬活動による水銀の河川系における輸送拡散に、懸濁物質が重要な役割を担っている事が乾季および雨季の調査から示された。また、水田土壌に生育する巻貝筋肉中有機水銀濃度及び割合は、周辺土壌に比べて明らかに高く、生態系への影響が示された。

研究成果の概要(英文)：The distribution of total and methylmercury concentration was investigated with chemical composition of soil, TOC and TN around Idrija old mercury mine, Slovenia. Through the investigation, ethylmercury was found for the first time in soil of this area. The organic matter plays an important role for the formation of organic mercury compound. Significant relations were observed between mercury concentration in air, plant leaves and soil, which indicate a circulation of mercury through these media. In west Java, Indonesia, the dispersion and transport of mercury through river system was investigated and it was found that suspended particle is an important transporter of mercury. In muscle of fresh water snail living in paddy field, organic mercury concentration and the percentage of total mercury was considerably higher than the paddy field soil, which suggests that mercury discharged from small scale gold mining can give an impact on ecosystems.

研究分野：環境分析化学

キーワード：水銀 環境挙動 生態系 スロベニア インドネシア 鉱山活動

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はな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、数力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の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、工業、鉱業活動等を通じて人為的に放出される水銀の主要な化学形は無機水銀である。しかし、無機形の水銀も環境中でメチル化を受け生態系を通じて濃縮されることから、放出された水銀の分布やメチル化のメカニズム解明が、周辺環境(生態系)への影響を評価するための重要な課題となっている。また、環境中の挙動解明において、多数の環境試料を分析する必要があるが、水銀の形態別定量法として報告されているものは、操作が煩雑なものが少なくない。信頼性のある簡便で高感度な方法の開発が挙動解明のために求められている。

2. 研究の目的

小規模金精錬活動地域において、精錬工程における排気は大気へ、水銀を含む廃水及び鉱滓は河川系へと全く処理をされずに排出されている。大気、土壌、河川水、河川底質における水銀濃度を化学形別に測定し、発生源から大気及び河川系へ放出された水銀の、周辺への拡散経路を追跡する。その上で、輸送された水銀の生態系への侵入に関する知見を得るために、メチル水銀生成における微生物活動の評価を試みるとともに、植物、ベントスなど食物連鎖の低次に位置する生物を中心に水銀の化学形別測定を行い、生物濃縮係数を見積もる。さらに、データの蓄積のあるインドリヤ水銀鉱山地域と比較することで、寒冷地域と熱帯域における挙動の考察を行い、様々な汚染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する。

3. 研究の方法

3.1 汚染地域における水銀の濃度及び化学

形分布及びそこに及ぼす周辺環境の影響

本研究では、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、大気、降雨、河川水、土壌、植物、底生生物を対象とすることで、水銀の分布、移動、化学形変化及び生態系への影響を把握する。またメチル水銀生成における微生物活動の関与について基礎的な知見を得ることを試みる。さらに、これまでのスロベニア・イドリヤ水銀鉱山周辺等の汚染地域において蓄積されたデータも合わせ、温度、湿度、植生、土壌の性質など環境要因の異なる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について考察を行う。

3.2 水銀分析方法の確立とその信頼性の検討

開発した新規高感度水銀形態別分析方法の信頼性を確認するためにクロスチェックの結果検討をすすめ、特に異なる結果が得られた試料については、海外研究協力者も交えた検討会等を通じて原因究明を行い、より信頼性のある分析値を得るためのガイドライン作成を試みる。また、申請者らの開発した分析方法によれば、これまで土壌中には存在の報告が殆どないエチル水銀も確認されている。水銀の環境挙動におけるエチル水銀の位置づけに関して考察を行う。

4. 研究成果

4.1 インドネシア、西ジャワ州小規模金精錬活動地域周辺に於ける水銀挙動

金精錬活動によって放出される水銀の環境影響を明らかにするために、チカニキ川にそった 10 地点から試料は採取された。最も上流の地点は、金精錬活動地域から約 12km 上流にあり対照地域と見なす事ができる。土壌試料はチャック付きポリ袋に採取し凍結乾燥後測定に用いた。淡水性巻貝は水田で見つけ取りを行い、解体後筋肉部をプラスチック製遠沈管に入れて持ち帰り、測定に用いた。土壌及び巻貝筋肉部の総水銀濃度は 230 での硫酸硝酸過塩素酸を用いた湿式酸化分解後、塩化スズ(II)を還元剤として用いる冷原子吸光度法(CVAAS)により測定した。生体試料中の有機水銀と無機水銀の定量のために、遠沈管に入った試料に、水酸化ナトリウム溶液を加えて過熱分解し、続いて塩酸と塩化銅を加えて混合しに、トルエンを加えて有

機水銀をトルエン層に抽出する。トルエン層を取り出し、そこにシステイン溶液を加えて有機水銀を水相に逆抽出する。残った塩酸層の一部、システイン層を総水銀の定量法に従って酸化分解処理し、それぞれに含まれる無機水銀、有機水銀含有量を求めた。土壤試料中の有機水銀含有量は、試料に塩化銅(Ⅰ)を添加し、塩酸と震盪して、溶出した有機水銀を塩酸層からトルエンで抽出した。そこにシステイン溶液を加えて震盪する事により有機水銀を水相に移し、以後総水銀の定量と同様に酸化分解を行いCVAASにより測定した。

土壤中の総水銀濃度は、対照地域において、0.38-0.43 mg kg⁻¹、精錬活動地域では3.6 - 55.8 mg kg⁻¹と大きな差が見られ、金精錬活動によって放出された水銀により周辺土壤の汚染が進んでいる事が示された。一方、有機水銀濃度は、それぞれ、0.005 - 0.008 mg kg⁻¹及び<0.002 - 0.018 mg kg⁻¹と有機水銀濃度差は、総水銀濃度に比較して大きく金精錬活動によって放出される水銀は殆ど無機形であると考えられる事ができる。一方、淡水性巻貝中の総水銀濃度も、対照地域の0.15 - 0.18 mg kg⁻¹に対して精錬活動地域では、0.3-6.9 mg kg⁻¹と後者が高い値を示していた。また、有機水銀濃度も0.06-0.07 mg kg⁻¹に対して、0.14-0.47 mg kg⁻¹と高くなっていたが、土壤中の有機水銀の割合は、対照地域で約1-2%、精錬活動地域ではn.d.-0.46%であったのに対し、貝筋肉中では、二つの地域の間有意な差は見られず、7-82%と明らかに土壤に比べて高い濃度と存在比を示した。放出される水銀は、無機形であるにも関わらず、環境中で一部有機化した水銀は、生態系へ濃縮される事を示す結果である。今後さらに広い範囲で調査を実施しデータを蓄積することにより、精錬活動地域周辺の生態系影響については人間の健康影響評価が可能になると思われる。

4.2 イドリヤ旧水銀鉱山周辺土壤中の水銀濃度分布、スロベニア

この地域では高濃度の水銀を含む鉱滓が、イドリヤ川を通じて下流へと運ばれる過程で堆積し、下流地域における高度の水銀汚染を引き起こしている。また、大気輸送された水銀は、丘陵部の表層土壤中水銀濃度の上昇を引き起こしており、それら土壤中水銀の一

部は、メチル水銀として存在する事が明らかとなっている。本研究では、イドリヤ水銀鉱山周辺土壤中の有機水銀及び総水銀濃度分布を詳細に調査するとともに、土壤の化学組成、有機炭素量、窒素含有量などとの関係を詳細に追跡した。そして、有機水銀として、エチル水銀の存在をこの地域で初めて報告するとともに、イドリヤ川の左岸と右岸では、それら有機水銀の存在量に明らかに違いがある事、そしてその違いが有機炭素量の存在に関わる事を見出した。

土壤試料は、かつての精錬工場のあるイドリヤ川右岸側丘陵斜面の5カ所と、左岸側2カ所において柱状採土器を用いて約30 cm深さまで採取した。それぞれの柱状試料は、色の違い等に基づき5-9層に切り分け、凍結乾燥して測定に用いた。総水銀濃度は、試料に硝酸、過塩素酸、硫酸を加えて230のホットプレート上で酸化分解した後、検液をCVAASによって測定した。メチル及びエチル水銀濃度の測定においては、土壤試料を塩酸と震盪し、溶出した有機水銀化合物をトルエン中に抽出した。塩酸層を除去した後、EDTA水溶液を用いて、有機相から水相へ有機水銀を逆抽出し、emetine-CS₂錯体として、化学発光検出-HPLCシステムにより測定した。

右岸側で採取された各柱状試料の平均総水銀濃度は、58-199 mg kg⁻¹で最も高い値は、精錬工場に最も近い地点で観察された。左岸の二カ所では、222と228 mg kg⁻¹だった。その左岸側の柱状試料における総水銀濃度の鉛直変化には、一定の傾向は見られず、いずれの層でも100 mg kg⁻¹を超える高い値が観察された。一方、右岸側では、総水銀濃度は深さとともに変化し、表層付近で最も高い値を示した。メチル水銀濃度を見ると、右岸では、12 - 71 µg kg⁻¹、左岸では、8.2 - 10 µg kg⁻¹、エチル水銀濃度は、それぞれ、2.5 - 4.6 µg kg⁻¹及び0.4 - 1.7 µg kg⁻¹となった。エチル水銀は、メチル水銀に比べても約20%程度に過ぎないが、エチル水銀の存在については、これまで報告が無く、この地域に於ける水銀挙動を明らかにする上で極めて重要な発見と言える。これら有機水銀化合物の濃度は、右岸、左岸に関わらず、表層付近で高くなる傾向を示し、その鉛直変動は、TOCの変動に類似のものであった。すなわち、有機水銀の存在量は総水銀濃度ではなく、有機物含

有量に依存することが示唆された。

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 7 件)

Takashi Tomiyasu, Takuya Minato, Wilder Leonardo Gamboa Ruiz, Hitoshi Kodamatani, Yuriko Kono, Masayasu Hidaka, Kimihiko Oki, Ryo Kanzaki, Yoko Taniguchi, Akito Matsuyama, Influence of submarine fumaroles on the seasonal changes in mercury species in the waters of Kagoshima Bay, Japan, *Marine Chemistry*, 177, 763–771 (2015). 査読あり

Wilder Leonardo Gamboa Ruiz, Takashi Tomiyasu, Distribution of mercury in sediments from Kagoshima Bay, Japan, and its relationship with physical and chemical factors, *Environ. Earth. Sci.*, 74, 1175–1188 (2015). 査読あり

Takashi Tomiyasu, Shinya Takenaka, Yukiko Noguchi, Hitoshi Kodamatani, Akito Matsuyama, Kimihiko Oki, Yuriko Kono, Ryo Kanzaki, and Hirokatsu Akagi, Estimation of the residual total mercury in marine sediments of Minamata Bay after a pollution prevention project, *Marine Chemistry*, Vol.159, pp.19-24 (2014). 査読あり

河野百合子、富安卓滋、2010年から2012年における鹿児島市大気中水銀濃度変動、分析化学・公益社団法人 日本分析化学会, Vol. 63, No.1, pp.17-21 (2014). 査読あり

Yuriko Kono, Takashi Tomiyasu, Quantitative Evaluation of Real-time Measurements of Atmospheric Mercury in a Mercury-contaminated Area, *Journal of Environment and Safety*, 4, 2, 153-157 (2013) 査読あり

Takashi Tomiyasu, Yuriko Kono, Hitoshi Kodamatani, Nuril Hidayati, Joeni S. Rahajoe, The distribution of mercury around the small-scale gold mining area along the Cikaniki river, Bogor, Indonesia, *Environmental Research* 125, 12–19 (2013) 査読あり

Hitoshi Kodamatani, Takashi 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. *J. Chromatogr. A* 1288, 155-159 (2013). 査読あり

〔学会発表〕(計 16 件)

Hitoshi Kodamatani, Souta Katsuma, Azusa Shigetomi, Toshimune Hokazono, Ryusuke Imura, Ryo Kanzaki, Takashi Tomiyasu, Emission and behavior of Mercury from the fumarolic activity of Minamijigokudani, Mt. Myoko, Japan, PACIFICHEM2015, 2015年12月15日～2015年12月20日, 米国(ホノルル)

Takashi Tomiyasu, Hitoshi Kodamatani, Akito Matsuyama, Ryusuke Imura, Hirokatsu Akagi, David Kocman, Joze Kotnik, Vesna Fajon, Milena Horvat, Distribution of total, methyl, and ethylmercury concentration in soils near Idrija mercury mine, Slovenia, the 12th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 2015年6月14日～6月19日, 韓国(齊州)

Takashi Tomiyasu, Hitoshi Kodamatani, Yuriko Kono, Akito Matsuyama, Ryusuke Imura, Nuril Hidayati, Joeni S. Rahajoe, Mercury concentration in paddy field soil and freshwater snails around the small-scale gold mining area, Cikaniki River, West Java, Indonesia, the 12th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 2015年6月14日～6月19日, 韓国(齊州)

Yuriko Kono, Joeni S. Rahajoe, Nuril Hidayati, Takashi Tomiyasu, Distribution of mercury in river water around artisanal and small-scale gold mining areas in West Java, Indonesia, the 12th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 2015年6月14日～6月19日, 韓国(齊州)

Akinori Takeuchi, Hitoshi Kodamatani, Takashi Tomiyasu, Yuriko Kono, Masahiro Yamamoto, Katsumi Marumo, Experimentally low ratio of

MMHg to Total mercury in submarine hydrothermal mussels (*Bathymodiolus Japonicus*), the 12th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 2015年6月14日～6月19日、韓国(齊州)

河野百合子、Joeni S. Rahajoe、Nuril Hidayati、富安卓滋、小規模金採掘活動によって排出される大気中水銀濃度の経時変化と化学形態別分析、日本分析化学会第75回分析化学討論会、2015年5月23日～2015年5月24日、山梨大学(山梨、甲府)

Christine Baransano、河野百合子、児玉谷仁、神崎亮、Joeni S. Rahajoe、Nuril Hidayati、富安卓滋、インドネシア西ジャワ州チカニキ川周辺土壤中の水銀濃度分布に及ぼす金精錬活動の影響、日本分析化学会第75回分析化学討論会、2015年5月23日～2015年5月24日、山梨大学(山梨、甲府)

重富あずさ、児玉谷仁、外園寿宗、勝間創太、山崎仁美、神崎亮、富安卓滋、旧水銀鉱山周辺における水銀分布とその化学形態、日本分析化学会第75回分析化学討論会、2015年5月23日～2015年5月24日、山梨大学(山梨、甲府)

Takashi Tomiyasu、Takuya Minato、Wilder Leonardo Gamboa Ruiz、Hitoshi Kodamatani、Yuriko Kono、Masayasu Hidaka、Kimihiko Oki、Ryo Kanzaki、Yoko Taniguchi、Akito Matsuyama、Seasonal Change of mercury species in water of Kagoshima Bay, Japan, in relation with submarine fumaroles, the 17th International Conference on Heavy Metals in the Environment, 2014年9月21日～9月27日、中国(貴州)

Yuriko Kono、Joeni S. Rhajoe、Nuril Hidayati、Takashi Tomiyasu、Speciation and distribution of atmospheric mercury in artisanal and small-scale gold mining areas in West Java, Indonesia, the 17th International Conference on Heavy Metals in the Environment, 2014年9月21日～9月27日、中国(貴州)

Wilder Leonardo Gamboa Ruiz、Takashi Tomiyasu、Ryo Kanzaki、Hitoshi Kodamatani、Yuriko Kono、Kimihiko Oki、Masayasu Hidaka、Spatial distribution of Hg emitted from hydrothermal vents in bottom sediments from Kagoshima Bay and its relationship with physicochemical factors, the 17th International Conference on Heavy Metals in the Environment, 2014年9月21日～9月27日、中国(貴州)

Takashi Tomiyasu、Takuya Minato、Hitoshi Kodamatani、Yuriko Kono、Masayasu Hidaka、Kimihiko Oki、Yoko Taniguchi、Akito Matsuyama、The influence of submarine fumaroles on the seasonal changes of mercury species in water of Kagoshima Bay, Japan, the 11th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 2013年7月28日～8月2日、イギリス(エジンバラ)

Hitoshi Kodamatani、Akito Matsuyama、Steven Balogh、Vesna Fajon、Milena Horvat、Takashi Tomiyasu、Inter-laboratory comparative study of monomethylmercury and monoethylmercury determination in various soil/sediment samples by different analytical methods, the 11th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 2013年7月28日～8月2日、イギリス(エジンバラ)

Yuriko Kono、Joeni S. Rahajoe、Nuril Hidayati、Hitoshi Kodamatani、Takashi Tomiyasu、Distribution of dissolved mercury in river water around artisanal and small-scale gold mining areas in West Java, Indonesia, the 11th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 2013年7月28日～8月2日、イギリス(エジンバラ)

児玉谷仁、松山明人、河野百合子、神崎亮、富安卓滋、土壌・底質中のメチル水銀分析-試料処理における諸問題の検討-

第 73 回分析化学討論会、2013 年 5 月 18 日～2013 年 5 月 19 日、北海道大学（北海道、函館）

Wilder Leonardo Gamboa Ruiz, Takashi Tomiyasu, Ryo Kanzaki, Hitoshi Kodamantani, Yuriko Kono, Masayasu Hidaka, Kimihiko Oki, Assessment of the spatial distribution of total mercury in bottom sediments of Kagoshima Bay, 第 73 回分析化学討論会、2013 年 5 月 18 日～2013 年 5 月 19 日、北海道大学（北海道、函館）

〔図書〕(計 1 件)

富安卓滋、松山明人、児玉谷仁他(監修 高岡昌輝) 水銀に関する水俣条約と最新対策、シーエムシー出版、2014 年、p.50 - 79

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富安卓滋 (TOMIYASU, Takashi)
鹿児島大学・学術研究院理工学域理学系・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・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・学術研究院理工学域理学系・准教授
研究者番号：40284864

内海俊樹 (UCHIUMI, Toshiki)
鹿児島大学・学術研究院理工学域理学系・教授
研究者番号：20193881

児玉谷仁 (KODAMATANI, Hitoshi)
鹿児島大学・学術研究院理工学域理学系・助教
研究者番号：30434468

河野百合子 (KONO, Yuriko)
鹿児島大学・廃液処理センター・助教
研究者番号：60582070

(3) 連携研究者

宮本旬子 (MIYAMOTO, Junko)
鹿児島大学・学術研究院理工学域理学系・准教授
研究者番号：40244222

佐藤正典 (SATO, Masanori)
鹿児島大学・学術研究院理工学域理学系・教授
研究者番号：80162478

神崎亮 (KANZAKI, Ryo)
鹿児島大学・学術研究院理工学域理学系・准教授
研究者番号：50363320

(4) 研究協力者

Dr. Milena Horvat
IJS, Slovenia

Dr. Steven Balogh
MCES, USA

Dr. Joeni S Rahajoe
LIPI, Indonesia

Dr. Nuril Hidayati
LIPI, Indonesia