

土壌からの水銀発生量とその変動要因

丸本 幸治*・坂田 昌弘**

(2005年6月9日受付, 2005年9月14日受理)

Mercury emission fluxes from soil surfaces and factors affecting their variations

Kohji MARUMOTO* and Masahiro SAKATA**

* Department of International Affairs and Environmental Sciences,
National Institute for Minamata Disease (NIMD),
4058-18 Hama, Minamata-shi, Kumamoto 867-0008, Japan

** Graduate School of Nutritional and Environmental Sciences,
University of Shizuoka, 52-1 Yada, Shizuoka 422-8526, Japan

To investigate soil-air surface exchange of mercury, we observed mercury emission fluxes from soil surfaces at two open-field sites and a forest site using a flux chamber method. In addition, we carried out laboratory experiments in which factors affecting mercury fluxes were controlled. The field observations showed that the mercury fluxes increased with increasing soil surface temperatures and solar radiation. From the laboratory experiments, it was clear that soil moisture content affects the variations in mercury fluxes, which are dependent on soil types. Also, it was inferred that organic carbon content of soil affects the mercury fluxes from soils. Based on the field and laboratory experiments, we found the mercury fluxes at the forest site can be estimated approximately from the single parameter of soil surface temperature. The estimated annual mercury emission flux ($40 \mu\text{g m}^{-2}$) at the study forest site has been comparable to the current mercury deposition fluxes ($10\text{-}26 \mu\text{g m}^{-2}$) in Japan. This suggests that soil-air surface exchange of mercury is an important process governing the dynamics of atmospheric mercury in Japan.

Key words: Mercury, Air/soil exchange, Meteorological parameters, Soil moisture content, Organic carbon

1. はじめに

人為的または自然的要因によって大気中に放出された水銀は、様々な物理的、化学的作用を経て、降水等の湿性沈着過程、及びガス、粒子の重力沈降等の乾性沈着過程によって、土壌や水域へと到達する。これらの水銀の一部は土壌、水域における生物的作用により

メチル化し、食物連鎖を通じて連鎖の上位に位置する生物へ濃縮される(日本化学会編, 1977; U.S. EPRI, 1994; 1996)。そのため、水銀の人に対する健康リスクを評価する上で、大気への発生源に関する情報は必要不可欠である。大気中水銀の人為的な発生源には化石燃料の燃焼、ごみの焼却処分、金採掘等が挙げられるが、火山活動や地熱地帯の噴気、海洋、土壌、森林からの揮発等の自然的な要因によっても発生することが知られている(Nriagu, 1989)。その全球発生量は火山活動等から約1,000 ton yr⁻¹(Varekamp and Buseck, 1986)、海洋から約2,000 ton yr⁻¹(Mason *et al.*, 1994)、土壌や森林などの陸上生態系から最大

* 国立水俣病総合研究センター
〒867 0008 熊本県水俣市浜4058 18
E-mail: marumoto@nimd.go.jp

** 静岡県立大学環境科学研究所
〒422 8526 静岡県静岡市谷田52 1

2,000~3,000 ton yr⁻¹ (Carpi and Lindberg, 1998; Lindberg *et al.*, 1998) と推計されている。これらの値は人為的要因による発生量2,000~3,000 ton yr⁻¹ (Pirroo *et al.*, 1996) と同程度であり、自然的要因による大気中水銀への寄与は比較的大きいと推察される(丸本・坂田, 2000)。とりわけ、単位面積当たりの水銀発生量は、海洋に比べ土壌や森林等の陸上生態系において大きい可能性がある。

欧米における研究結果から、土壌から発生する水銀量は土壌温度の上昇に伴って増大することが明らかとなっている (Siegel and Siegel, 1988; Lindberg *et al.*, 1995)。また、日射の影響により下水汚泥の混入した土壌から発生する水銀量が増大する結果を得ている (Carpi and Lindberg, 1997)。さらに Lindberg *et al.* (1999) は、砂漠地帯において降雨により土壌中の含水率が1%から6%に増加したときに、水銀フラックスが約6倍高くなることを報告している。これらの気象要因以外にも、汚染土壌(総水銀濃度 $4.8 \pm 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$)から揮発する水銀量は約2.5 km離れた非汚染土壌(総水銀濃度 $0.5 \pm 0.15 \mu\text{g g}^{-1}$)に比べて10倍程度高いことを報告しており (Lindberg *et al.*, 1995; Kim *et al.*, 1995)、土壌中の総水銀濃度が高い地域では水銀発生量も多いことが示唆される。

湿潤な気候帯に属するわが国では夏季に高温多湿となることから、土壌中の温度や水分量の影響を受けて発生する水銀量が比較的大きく、それが大気中水銀の主要な発生源の一つとなる可能性がある。しかしながら、わが国の土壌を対象として水銀発生量を測定した例は皆無に等しく、前述した変動要因との関係も明らかでない。また、わが国では火山灰を多く含む黒ボク土や褐色森林土壌等の腐植層の発達した土壌が広く分布している(環境庁自然保護局, 1989)。腐植物質等の土壌有機物は土壌中水銀の分布や化学形態を決定する上で重要な役割を果たすといわれていることから (Schuster, 1991)、そのような土壌特性が大気へ発生する水銀量にどのような影響を及ぼすかを把握する必要がある。

そこで、本研究では関東地方の裸地土壌及び森林土壌を対象として水銀発生量の現地観測及び室内におけるパラメータ実験を行ない、温度や日射量等の気象要因との関係を詳細に調べた。また、土壌中の総水銀濃度や有機物含量、土壌 pH 等の土壌特性との関連性についても検討した。さらに、これらの結果をもとに観測地点の土壌から1年間に発生する水銀量の推計を試

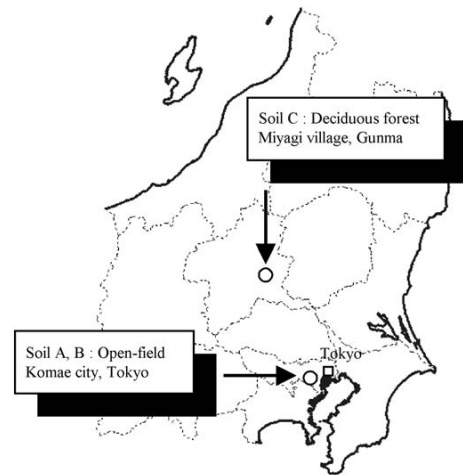


Fig. 1 Locations of field observation sites.

みた。

2. 方 法

2.1 観測地点

Fig. 1に現地観測及び土壌試料の採取を行った地点を示した。A地点及びB地点は東京都内にあり、都市域に広くみられる人工的に造成された土壌である。両地点の土壌は、共に表層約5 cm以深に水はけを良くするため小石が多数埋設されている。一方、C地点はA, B両地点から北西に約100 km離れた地域にあるアカマツ林内の褐色森林土壌である。現地観測を行った地点はいずれも芝生等の植生で覆われていたため、これらを土壌表面が乱れないように可能な限り注意しながら取り除いた。C地点では植生や落葉等は取り除いたが、一般にO層と呼ばれる落葉、枯枝が腐って堆積した層は残したまま観測を行なった。また、後述するパラメータ実験及び土壌成分分析に供するために、水銀発生量の観測地点から半径3 mの範囲内3~5ヶ所において表層土壌をステンレス製の容器(容量100 ml, 高さ50 mm)に採取した。採取した土壌試料は約1 cm以上の植物遺体をピンセット等で可能な限り取り除いた後、すべて混ぜ合わせて均質化し、ガラス製褐色シャーレに小分けして-20℃以下で冷凍保存した。なお、試料の採取に用いたステンレス製容器はアルカリ性洗剤と超純水でよく洗浄し、また褐色シャーレはアルカリ製洗剤と塩酸、超純水でよく洗浄した。洗浄後はどちらも250℃で一晩加熱処理した。

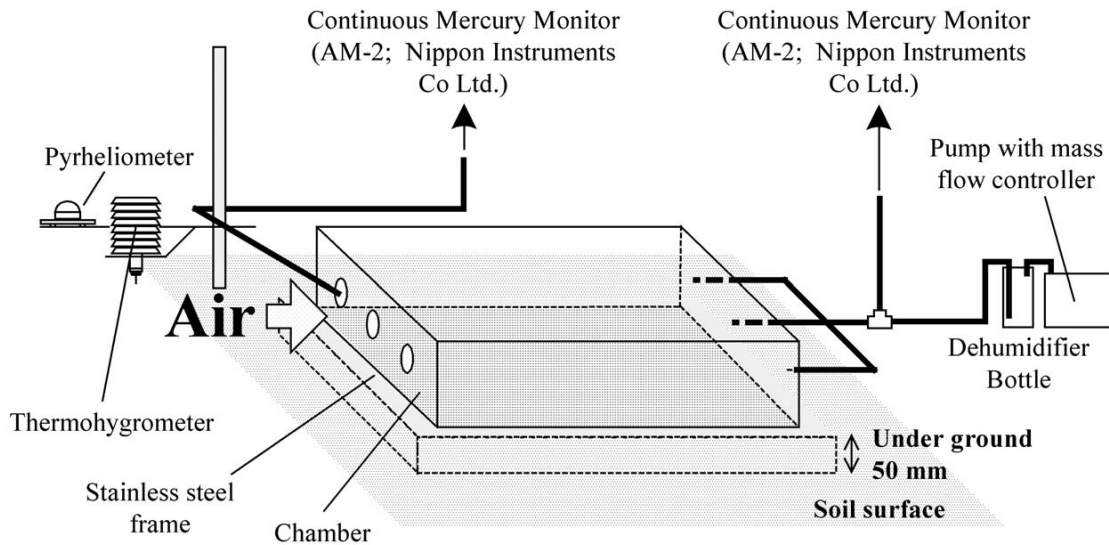


Fig .2 Schematic diagram of flux chamber system for measuring Hg emission from soil surface.

2.2 チャンバー法による現地観測

土壌から大気へ発生する水銀量は、フラックスチャンバー法 (Flux chamber 法, 以下 FC 法) により測定した。FC 法は測定する土壌や湖水の表面を底面が開いている箱 (チャンバー) で覆い、チャンバー内を流通しながらその上流側と下流側の水銀濃度を測定して、それらの濃度差から水銀発生量を求める方法である (Schroeder *et al.*, 1989; Xiano *et al.*, 1991; Kim and Lindberg, 1995)。この方法は水銀発生量を直接的に観測できるという利点があり、その変動要因や発生機構の解明に適している (U.S. EPRI, 1998)。Fig .2 に観測装置の概略図を示した。観測に用いたチャンバーは無色透明のポリカーボネート製であり、大きさは縦500×幅300×高さ100 mm (内容量15 L) である。チャンバー内に一定流速 (2.0~2.5 L min⁻¹) で大気を流しながら、チャンバーの大気流入口と流出口における気中水銀を、流量0.5 L min⁻¹で金アマルガム冷原子吸光分析計 (日本インスツルメンツ製; AM 2) に導入して連続的に計測した。なお、金アマルガムへの気中水銀の捕集時間は56分であり、測定時間は2分である。得られた気中水銀量と吸引流量から算出した気中濃度を1時間の平均濃度 (流入口 C_i, 流出口 C_o; ng m⁻³) とし、水銀発生量 F を次式から算出した。

$$F(\text{ng m}^{-2}\text{h}^{-1}) = \frac{(C_o - C_i)}{A} \times Q - F_{BL}$$

ここで、A は対象とする土壌の表面積、Q は大気流

量 (m³h⁻¹) である。F_{BL} は本方法によるブランク値であり、チャンバーと土壌表面との間にテフロン製の板を敷いた状態で、チャンバーの大気流入口及び流出口における水銀濃度を測定して求めた。ブランク値の測定は水銀発生量を観測する1~3日前に行った。その平均値及び標準偏差 (1) は 0.55 ± 0.52 ng m⁻²h⁻¹ (N = 164) であり、これは測定値の0.1~59%に相当した。発生量が数 ng m⁻²h⁻¹程度と極めて低い場合にはブランク値が測定値に大きく影響することから、本研究ではブランク値の標準偏差の2倍を検出限界値とし、測定値からブランク値を差し引いた値がそれ以下であるデータを除外して解析を行った。また、測定方法の妥当性については、空試験値の測定と同じ状態でチャンバー入口から既知濃度の水銀ガスを注入することによって評価し、注入した水銀ガスがチャンバー出口でほぼ100%回収されることにより、チャンバー内壁への吸着や大気のリーク等がないことを確認した。なお、本方法ではチャンバーの入口と出口の水銀濃度を別個の装置により測定しているため、測定装置の機差が水銀発生量のブランク値や測定値に大きく影響する。そこで、その機差を調べた結果、濃度レベル2~5 ng m⁻³ (平均濃度2.82 ng m⁻³) で平均9.6 ± 7.3% (n = 79) であった。これは水銀発生量の変動幅 (1) に換算すると0.38 ng m⁻²h⁻¹に相当し、ブランク値の変動幅と同程度であった。

水銀発生量の観測と同時に、土壌表面からの高さ10 cm における気温 (以下、地表気温)、相対湿度、日

射量及び土壌温度（深さ5 cm）の観測も行なった。また、C地点ではテンシオメータ（Daiki, Co, Ltd.）により、深さ5 cmにおける土壌水分量の変動をモニタリングした。

2.3 室内におけるパラメータ実験

土壌からの水銀発生量とそれに影響する因子との関係を詳細に調べるために、Fig. 3に示した装置を製作し、以下に示す温度と土壌水分量をパラメータとした模擬実験を行なった。なお、装置に使用している容器や配管はすべて実験前にアルカリ性洗剤と塩酸でよく洗浄し、また石英製の反応容器は250℃で一晩加熱処理を行った。まず温度をパラメータとした実験では、容器をアルミホイルで遮光してウォーターバスに入れ、容器内部の温度を15~40℃まで変化させながら、反応容器内に水銀を除去した空気を30分間流して、土壌から発生する水銀量を金アマルガム-冷原子吸光分析計にて測定した。次に土壌水分量をパラメータとした実験では、採取した土壌及びそれを5日間風乾したものについて、それぞれ超純水（Milli-Q水、総水銀濃度： $<0.1 \text{ ng L}^{-1}$ 以下）を0, 5, 7, 12, 20 ml添加して50.0 gとしたものを調製し、これらを約5~10分間振とうして均一化した後、Fig. 3の装置に入れて温度 $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ のときの水銀発生量を測定した。なお、風乾土壌中にはわずかながら水分が残っているため、それを105℃で24時間乾燥させて風乾土壌中に残留する水分量を算出し、含水比は風乾土壌中の水分量と添加した超純水量を合計し、それを土壌の乾重量で除して求めた。土壌水分量をパラメータとした実験は土壌Aと土壌Cについてのみ行なった。

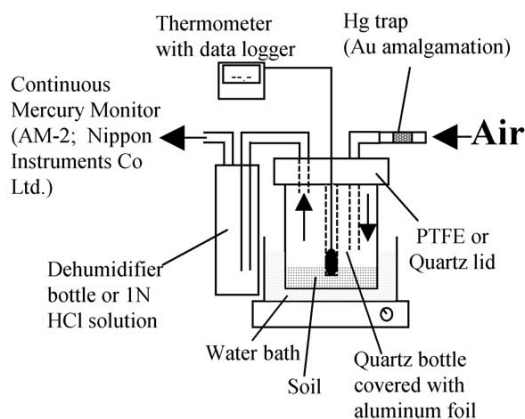


Fig. 3 Schematic diagram of laboratory experimental apparatus for measuring Hg emission from soil.

これらの実験と同時に、土壌から発生するガス状水銀に二価水銀が含まれているかどうかを調べるため、密閉容器のガス流出口と分析計の間に二価水銀の吸収液である 1.0 mol L^{-1} の塩酸溶液100 mlを入れたガス洗浄瓶を導入した。通気後、この溶液中の総水銀濃度をBrCl酸化-金アマルガム冷原子蛍光法（U.S. EPA, 1998 MODEL 2600; Tekran Co Ltd.）により測定した。同法による溶液中の総水銀濃度の検出限界は 0.1 ng L^{-1} であった。

2.4 土壌中の水銀濃度、有機炭素濃度及び土壌pHの測定

土壌中の総水銀濃度の分析は環境省水銀分析マニュアル（環境省環境保護部, 2004）に従い、湿潤土壌約100~200 mgを $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 系で230℃, 30分間加熱して溶液化し、得られた溶液中の水銀濃度を還元化冷原子吸光分析法（HG 201; 株式会社三双製作所）により測定した。同法により標準試料IAEA 405, NRCC SO 2中の総水銀濃度を測定したところ、保証値 810 ± 40 , $82 \pm 9 \text{ ng g}^{-1}$ に対して測定値はそれぞれ $780 \pm 12 \text{ ng g}^{-1}$, $82 \pm 2 \text{ ng g}^{-1}$ （ $N = 2$ ）と良好な結果を得た。また、土壌中に存在する水銀のうち水、アルカリ溶液に可溶性成分を定量するため、土壌汚染に関わる環境基準に記載されている検液作成方法（環境庁告示第46号付表1）に準じて以下の操作を行なった。まず湿潤土壌1.5~2.0 gに水10 mlを加えて3時間振とうし、2,500 rpm, 30分間遠心分離した後、上澄み液を孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した。次いで、残土に 0.1 mol L^{-1} NaOH溶液10 mlを加えて再度振とうし、遠心分離を行なった後、水と同じように上澄み液をろ過した。ろ過した溶液は HNO_3 及び H_2SO_4 で酸性とし、5% KMnO_4 を溶液の赤い色が15分間持続するまで適量加えた。その後、5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を KMnO_4 溶液の半量添加し、90℃で2時間加熱した。得られた溶液は $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ を4~5滴加えた後、25 mlに定容して還元化冷原子吸光分析法により水銀を定量した。本分析法による検出限界値は 0.06 ng g^{-1} であった。土壌中の水銀濃度はすべて湿潤土壌を105℃で24時間乾燥させたときの重量減少分から含水率を求め、乾燥土壌1.0 gあたりの水銀含有量として算出した。

水銀濃度の分析と同時に、土壌中のpH（ H_2O ）及び全有機炭素濃度（Total Organic Carbon, 以下TOC）をそれぞれガラス電極法、塩酸処理-CHNコーダー（MT 3; 株式会社ジェイ・サイエンス）により分析した。なお、土壌pHを測定する際の土壌には湿潤

Table 1 Concentrations of mercury and total organic carbon (TOC) and pH (H₂O) in each soil.

Soil	Mercury /ng g ⁻¹ dry soil			TOC % (Dry)	pH
	Total	Water soluble	Alkaline soluble		
A	970	N.D. (<0.1) *	180 (19) *	3.92	5.9
B	410	N.D. (<0.1) *	80 (19) *	2.98	6.9
C	270	0.09 (0.03) *	150 (55) *	6.45	4.6

* Number in parenthesis shows % for total mercury

土壌を用い、土壌と水との比率は1:2.5とした(土壌環境分析法編集委員会, 1997)。

3. 結 果

3.1 土壌中の総水銀濃度, TOC 濃度及び土壌 pH

Table 1 に各地点の土壌中の総水銀濃度, 及び水, アルカリ溶液に可溶性水銀の濃度, TOC 濃度, 土壌 pH を示した。土壌中の総水銀濃度は A 地点で最も高く, C 地点で低かった。とりわけ, A 地点における値はそこから数十 m しか離れていない B 地点における値よりも約 2.5 倍高いことから, 過去に何らかの人為的な汚染を受けた可能性がある。また, B 地点及び C 地点における総水銀濃度も日本全国の未耕地土壌中の値(平均 83 ng g⁻¹; 岩佐ほか, 1986) や林地土壌中の値(平均 130 ng g⁻¹; 渋谷ほか, 1978), 都市域の公園土壌における値(平均 130 ng g⁻¹; 広本, 1997) に比べて 2 ~ 5 倍高かった。各土壌中の総水銀濃度に対する水溶性成分の割合はいずれも 0.1% 以下であった。それに対してアルカリ可溶性成分の割合は A 及び B 地点の土壌で約 20% であったが, C 地点では 50% 以上を占めた。NaOH 溶液は土壌中の有機物を抽出するときによく用いられており, 土壌中有機物の抽出力も大きいとされる(筒木, 1989)。そのため, C 地点の土壌に含まれる水銀の多くは有機物に吸着もしくは錯形成していることが示唆される(以下, 有機物依存性水銀)。

C 地点では土壌中の TOC 濃度も他の 2 地点に比べて高かったが, 土壌 pH(H₂O) は最も低かった。TOC 濃度が最も低かった B 地点では土壌 pH がほぼ中性を示した。

3.2 現地観測による土壌からの水銀発生量とその日周変動及び季節変動

Table 2 に各地点における土壌からの水銀発生量と地表気温及び土壌温度を示した。A 地点における水銀発生量は N.D. (Not determined) ~ 170 ng m⁻²h⁻¹ であり, 春季から夏季の比較的気温の高い時期(暖候期: 4 ~ 9 月)の平均値は 47 ± 31 ng m⁻²h⁻¹ であった。この値は気温の低い 2003 年 11 月に観測したときの平均値 3.2 ± 3.8 ng m⁻²h⁻¹ に比べて 10 倍以上高かった。一方, B 地点における水銀発生量の平均値は 2003 年 8 月が 13 ± 12 ng m⁻²h⁻¹, 2003 年 10 月が 3.7 ± 1.5 ng m⁻²h⁻¹ であった。C 地点では暖候期に平均 11 ± 5 ng m⁻²h⁻¹ の水銀が発生していたが, 2002 年 11 月後半の観測ではチャンパーの大気流入口における水銀濃度よりも流出口における水銀濃度の方が低くなる傾向がみられた。A 地点における値はテネシー州の水銀による汚染がみられる土壌からの発生量(Lindberg *et al.*, 1995) と近い値であり, B 地点や C 地点における値はテネシー州の森林域やオンタリオ州の牧草地等の非汚染地域における値(Carpi and Lindberg, 1998; Poissant and Casimir, 1998) と同程度であった。

A 地点及び C 地点において 2002 年 7 月 3 ~ 4 日, 2002 年 8 月 3 ~ 4 日に観測した土壌からの水銀発生量の日周変動を, それぞれ Fig. 4a と 4b に示した。図には地表気温, 土壌温度, 相対湿度並びに日射量の変動も示した。A 地点及び C 地点ともに水銀発生量は日中に高く, 夜間に低かった。A 地点における水銀発生量の変動は地表気温や土壌温度, 日射量の変動とよく一致していた。一方, 森林内の C 地点では土壌温度の変動が小さく, 水銀発生量の日周変動は土壌温度よりも地表気温の変動と調和的であった。

Table 2 Hg fluxes and air and soil temperatures at study sites.

Observed periods	N	Mercury flux / ng m ⁻² h ⁻¹		Air temperature at 10cm above ground /°C	Soil temperature in 5cm depth /°C
		min.- max	Average±S.D.		
Soil A :Open-field					
2002/5/24-27	63	16 - 150	49 ± 41	12.2 - 30.6	15.5 - 30.4
2002/5/28-6/1	93	22 - 174	54 ± 36	15.3 - 31.9	17.5 - 31.2
2002/6/14-18	66	31 - 105	53 ± 19	18.7 - 26.1	19.8 - 27.2
2002/7/2-7	112	18 - 135	45 ± 26	20.9 - 35.0	21.9 - 33.7
2002/11/5-7	56	<1.1 - 17	3.7 ± 3.7	2.5 - 20.8	6.9 - 18.0
Soil B :Open field					
2003/8/4-6	55	2.8 - 65	13 ± 12	23.0 - 33.9	24.4 - 28.9
2003/10/10-14	86	<1.1 - 6.5	3.7 ± 1.5	15.4 - 23.1	15.7 - 21.0
Soil C :Forest					
2002/6/25-28	58	3.1 - 6.5	4.0 ± 0.7	11.9 - 18.4	13.9 - 15.4
2002/8/1-5	94	8.6 - 32	14 ± 4.0	19.7 - 33.4	22.0 - 24.1
2002/11/26-27	16	<1.1	—	0.5 - 7.8	6.1 - 7.5
2003/8/8-11	77	9.7 - 26	12 ± 3.0	20.7 - 30.3	21.1 - 23.6

3.3 室内実験による温度、土壌水分量と水銀発生量との関係

Fig. 5 に温度をパラメータとして水銀発生量を測定したときの結果を示した。なお、図の縦軸は供試土壌量 1g に対する 1 時間当たりの水銀発生量で示した。A 地点の土壌については 2002 年 12 月と 2003 年 1 月に採取した試料それぞれについて実験を行なった。A 地点において異なる時期に採取した土壌からの発生量に大きな差がみられなかったことから、実験の再現性は良いと判断される。図から明らかなように、いずれの地点で採取した土壌も水銀発生量は温度が上昇するにつれて指数関数的に増大した。同一温度における発生量は A 地点で最も高く、以下、C 地点、B 地点の順であった。Gustin and Maxey (1998) は室内実験により、総水銀濃度が高い土壌ほど水銀の発生量が多いことを示したが、本研究では水銀発生量と土壌中の総水銀濃度の関係は明確でなかった。一方で、有機物依存性の水銀濃度とはその大小関係が一致した

(Table 1 参照)。

Fig. 6 に A 地点及び C 地点の土壌について含水比と土壌からの水銀発生量との関係を示した。A 地点の土壌では含水比 0.10 ~ 0.60 の範囲において水銀の発生量が単調に増加した。一方、C 地点の土壌では含水比 0.10 ~ 0.30 の範囲では A 地点の土壌と同様に水銀発生量が増加したが、含水比 0.30 以上では発生量がほとんど変化しなかった。

ところで、室内実験を行なった温度範囲 (15 ~ 40 °C) において反応容器の下流側に設置した塩酸溶液中には水銀が全く検出されなかった。このことから、土壌から発生する水銀の大部分は塩酸溶液に吸収されやすい HgCl₂ 等の二価水銀ではなく、水に溶けにくい性質をもつ金属水銀であることが確認された。

4. 考 察

4.1 土壌から発生する水銀量の変動要因

過去の研究例から、土壌から大気へ発生する水銀量

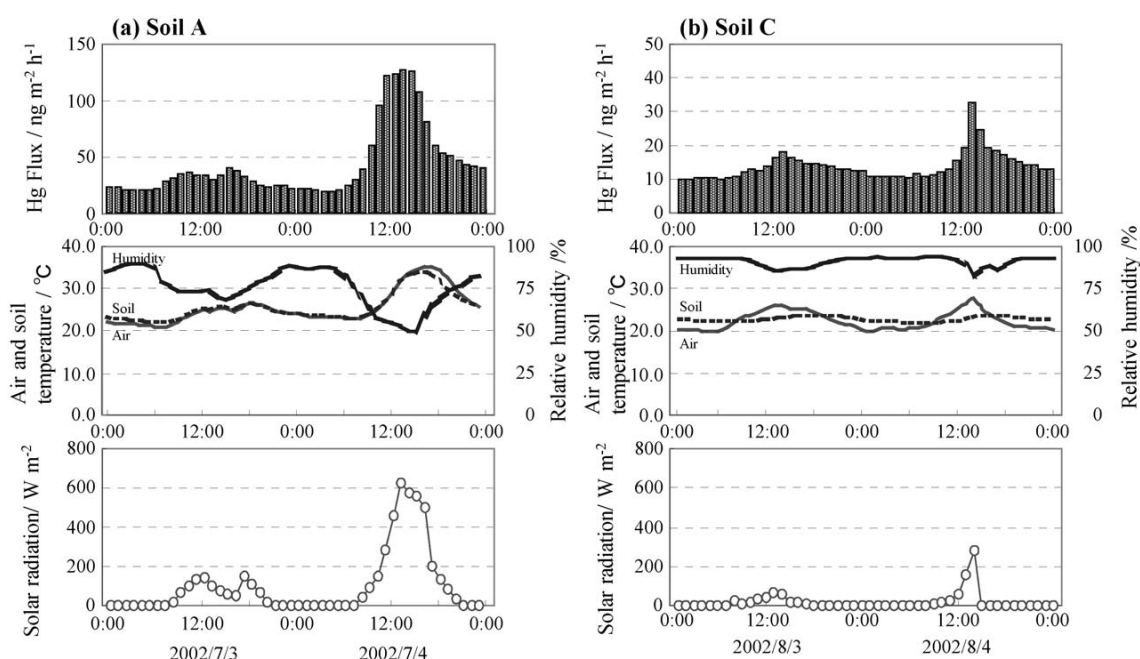


Fig. 4 Time series of Hg flux, air and soil temperatures, relative humidity and solar radiation for soil A (a) and C (b).

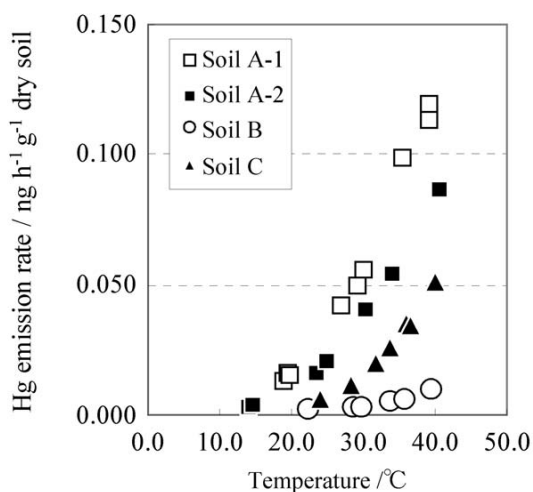


Fig. 5 Relationship between soil surface temperature and mercury emission rate from soil in laboratory experiments. Measurements of Soil A were conducted for two samples taken on 2002/12/05 (A-1) and 2003/01/11 (A-2).

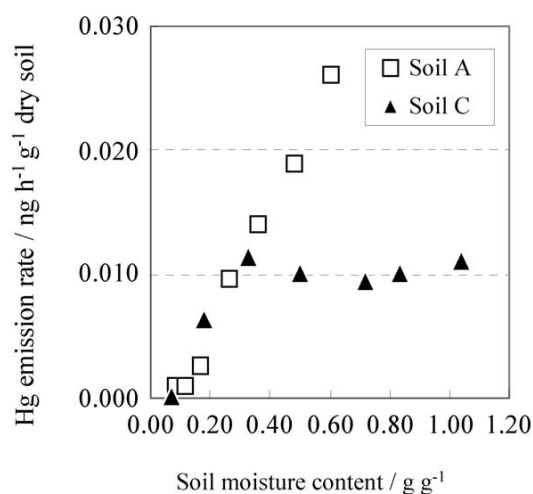


Fig. 6 Relationships between Hg emission rate from soil and soil moisture contents at $25 \pm 1.0^{\circ}\text{C}$.

と温度との関係はアレニウスの式に従うことが報告されている (Siegel and Siegel, 1988; Schroeder *et al.*, 1989; Carpi and Lindberg, 1998)。

$$\ln(\text{Hg flux}) = -\frac{E_a}{RT} + A$$

ここで、 T ：絶対温度、 R ：気体定数であり、 E_a と A はそれぞれ見かけの活性化エネルギー及び前指数項に相当する。過去の報告では現地観測の結果から E_a を求めるときの温度として深さ 2 ~ 5 cm の土壌温度を用いているが、本研究で観測した水銀発生量は土壌温度よりもむしろ地表付近の気温の変動と調和的であった (Fig. 4 参照)。本来、アレニウス式は反応

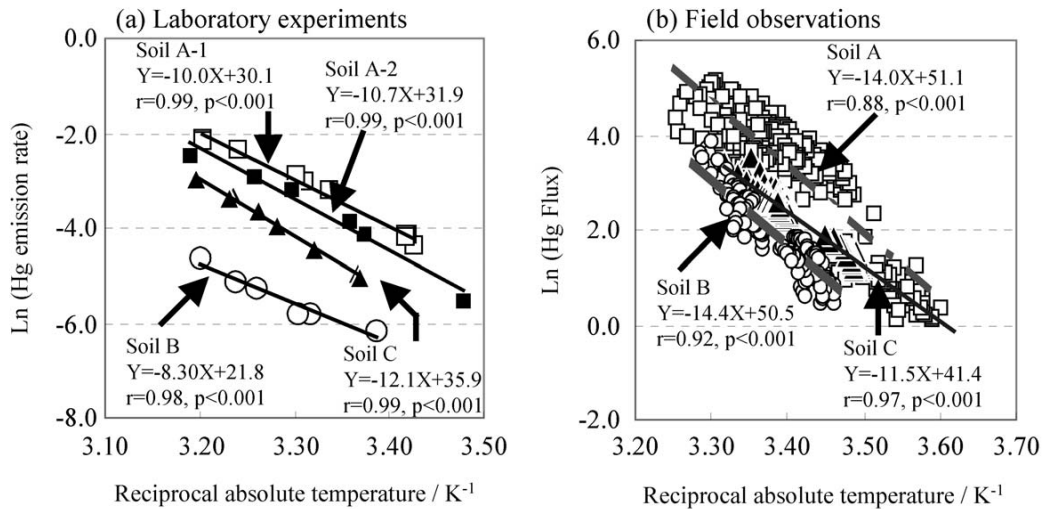


Fig. 7 Relationship between mercury flux from soil and surface temperature in laboratory experiments (a) and field observations (b).

場における温度と反応速度定数の関係式であるため、その温度には土壌表面の温度を用いるのが望ましい。そこで本研究では、現地観測の結果から E_a を求める際に地表付近の気温（土壌表面から高さ10 cm）と土壌温度（土壌表面より深さ5 cm）の平均値を地表温度として解析を行なった。また、現地観測によって得られた発生量の値は大気中のガス状金属水銀の沈着を内包した正味の発生量であり、水銀の発生機構に関する知見を得るためには、ガス状金属水銀の沈着による差分を考慮した全発生量をもとに E_a の値を求める必要がある。ガス状金属水銀の沈着量 D は、大気中濃度 C と乾性沈着速度 V_d から $D = C \cdot V_d$ として求めることができる。しかしながら、ガス状金属水銀の V_d を実大気中の濃度レベルで測定した例は皆無に等しい。そこで本研究ではモデル計算を基礎とした文献値（Lee *et al.*, 2001; Seigneur *et al.*, 2004; Shia *et al.*, 1998）より $V_d = 0.005 \text{ cm s}^{-1}$ として大気流入口における水銀濃度から乾性沈着量を求めた。その結果、金属水銀の沈着量はどの地点でも $0.1 \sim 1.5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 程度であり、チャンバー法による測定誤差の範囲内であった。このことから、ガス状金属水銀の沈着量は土壌からの発生量に対して小さく、ほぼ無視できると判断した。

Fig. 7 a ~ b に各地点の土壌について室内実験及び現地観測での水銀発生量の対数値と温度の逆数との関係を示した。また、Table 3 にはそれらの関係式から得られた E_a の値を示した。はじめに、温度をパラメータとした室内実験での E_a をみると、その値はC

Table 3 Apparent activation energy (Value \pm Standard Error; J mol^{-1}) for each soil obtained from field observations and laboratory experiments.

	Field observations	Laboratory experiments
Soil A	117 ± 3.2	83 ± 3.2 (A-1)
		89 ± 7.4 (A-2)
Soil B	119 ± 4.3	69 ± 7.7
Soil C	96 ± 1.6	100 ± 6.7

地点の土壌において $100 \pm 6.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ と最も高く、つづいてA地点の土壌、B地点の土壌の順であった。3.3節において土壌から発生する水銀は蒸気圧が高く、水に溶けにくい性質をもつ金属水銀であることを述べた。そのため、土壌からの水銀の発生機構として土壌表面に吸着している金属水銀が揮発することが予想される。しかし、どの地点の土壌も温度のみを変化させたときの E_a は金属水銀の蒸発熱 58.1 kJ mol^{-1} よりも大きい値であり、また Fang (1978) のデータをもとに Otani ら (1986) の方法に従って計算した、土壌粒子に金属水銀が吸着するときの吸着熱 $1.2 \sim 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ よりも極めて大きかった。このことから、土壌からの水銀発生は金属水銀の土壌粒子からの揮発や脱着のみでは説明できず、他の発生機構の存在が示唆

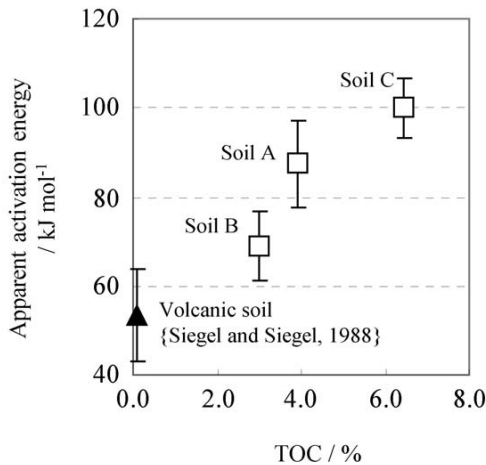


Fig. 8 Relationship between apparent activation energy and TOC concentration in soils.

される。

Fig. 8に室内実験によって得られた E_a と土壌中の TOC 濃度との関係を示した。図には Siegel and Siegel (1988) が有機物をほとんど含まない火山性土壌 (TOC 濃度 0.03~0.11%) について水銀発生量と温度との関係を調べたときの E_a も示した。有機物を含まない火山性の土壌における E_a は金属水銀の蒸発熱とほぼ一致しており、水銀の発生は土壌表面に存在する金属水銀の揮発によってほぼ説明される。一方で、A 地点から C 地点の土壌では TOC 濃度の増加に伴って E_a の値が高くなることがわかった。土壌中には金属水銀以外にも二価の水銀化合物が多く存在しており、それらは土壌中の無機物や有機物に吸着もしくは化合物を形成している (Schuster, 1991)。土壌からの水銀発生には、これら二価水銀化合物の金属水銀への還元反応が関係しているといわれている (Lindberg *et al.*, 1995)。Fig. 8の結果から、この還元反応に土壌中の有機物が重要な役割を果たしていると考えられる。有機物が関係する二価水銀化合物の還元反応には、微生物を介した生物的反応 (Steffan *et al.*, 1988; Barkey *et al.*, 1989; Mason *et al.*, 1995) や、腐植物質を介した非生物的反応 (Alberts *et al.*, 1974; Allard and Arsenie, 1991) が挙げられる。本田・立川 (1978) は花崗岩を母材とした土壌について、加熱による水銀脱着量と粒径及び有機物組成との関係について調べている。その結果によると、細粒化かつ有機物の腐植化が進んでいる土壌ほど水銀の脱着が起こりにくい、粒径が粗く未熟な植物遺体に保持された水銀は比較的脱着しやすい。このことから、土壌中有機

物の量的かつ質的な差異や粒度組成の違いによって、各土壌の E_a の値にも差が生じたと推察される。また、室内実験による各土壌からの水銀発生量は、土壌中における有機物依存性の水銀濃度とその大小関係が一致していたことから、これらの水銀が大気中へ放出される金属水銀の基質の一つとなっている可能性がある。

次に、現地観測によって得られた E_a をみると、A 地点及び B 地点での値はそれぞれ $117 \pm 3.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $119 \pm 4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、両者の値はほぼ一致していた。一方、C 地点における値は他の 2 地点よりも低く、 $96 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。これらの値はアメリカの農用地や牧草地、森林域における観測結果から得られた値 $104 \sim 124 \text{ kJ mol}^{-1}$ と比較的近い値であった (Carpi and Lindberg, 1997; 1998; Lindberg *et al.*, 1995)。このことから、各地域において土壌特性や土地利用の違いはあるが、土壌からの水銀の発生機構は類似していると推察される。現地観測によって得られた E_a を室内実験での値と比較すると、C 地点の土壌では両者の値が良く一致しているのに対して、A 及び B 地点の土壌では現地観測によって得られた E_a が室内実験での値よりも高かった。森林樹冠の存在により日射量の変動が小さい C 地点に比べて A, B 両地点のような裸地土壌では日射の影響を強く受ける。これまでの研究から、下水汚泥を含む土壌や総水銀濃度が数十 $\mu\text{g g}^{-1}$ 以上と比較的高い土壌では、光の影響により水銀発生量が増大することが報告されており (Carpi and Lindberg, 1997; Gustin and Maxey, 1998)、上述した E_a 値の差は日射 (光) の影響によるものと考えられる。野外では日射量の増加に伴って気温及び地表面温度が上昇するため、日中における水銀発生量の増大が温度上昇に起因しているのか、もしくは日射 (光) が土壌表面に存在する水銀に作用して引き起こされるのか判断することは難しい。そこで、現地観測において平均日射量 10 W m^{-2} 以上の日中かつ地表面温度一定条件下の水銀発生量と日射量のデータを抽出し、その関係を Fig. 9 に示した。図より、A 地点では地表面温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 及び $30 \text{ }^\circ\text{C}$ のとき、B 地点では $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、C 地点では $25 \text{ }^\circ\text{C}$ のときに両者の間に正の相関関係がみられた。このことから、温度上昇がなくても、日射 (光) が土壌表面に存在する水銀に作用して発生量を増大させることがわかった。また、その増加量は日射の強さに比例することが明らかとなった。Xiano *et al.* (1994) は $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 及び HgS_2^{2-} 溶液

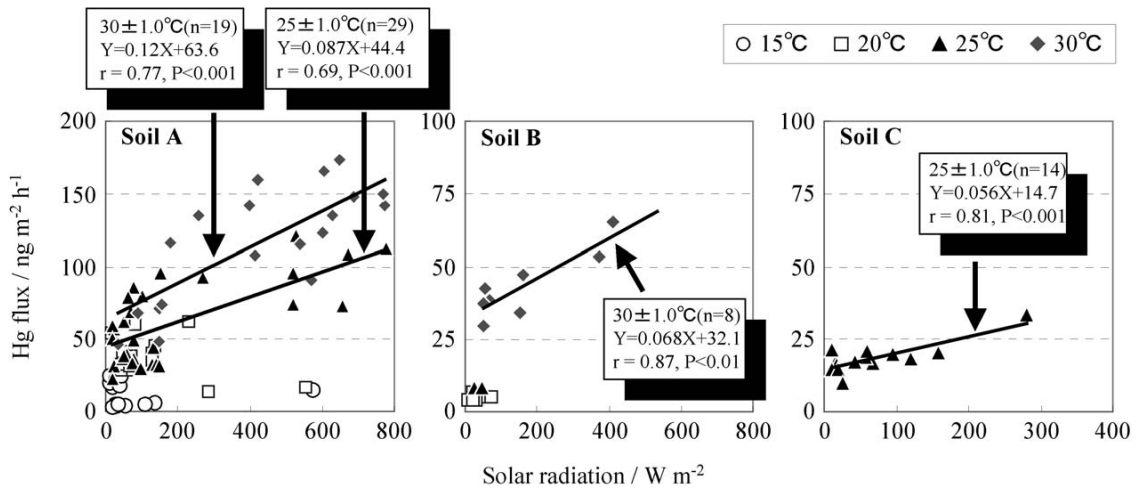


Fig. 9 Relationship between Hg flux from soils and solar radiation in field observations at the surface temperatures of 15, 20, 25 and 30 ± 1.0 °C.

に光 (Xe lamp, 波長 > 290 nm) を当てると金属水銀が生成することを実験的に明らかにした。また、先に述べた腐植物質等を介した二価水銀化合物の還元反応には光が重要なファクターとなることも指摘されている (Allard and Arseine, 1991; Xiano *et al.*, 1995)。さらに、自然環境中で極めて安定に存在すると考えられる HgS も、高い酸化還元電位をもつ Fe () イオン等の存在化で可溶化し、溶出した水銀は有機物の分解生成物である酢酸の存在下で光化学反応によりメチル化することが報告されており (赤木ほか, 1975)、このようにして生成したメチル水銀は微生物により金属水銀にまで還元されるといわれる (赤木, 1990)。

以上のことから、A、B 両地点における現地観測データから算出された E_a が室内実験での値に比べて高いのは、土壌からの水銀発生機構に土壌表面における水銀の光化学反応が付加されたことに起因すると考えられる。Fig. 9 より、日射の強い夏季の日中には、土壌中水銀の光化学反応に伴って発生する水銀量が温度の影響によって発生する水銀量 (回帰式の切片の値) と同程度となることから、土壌から発生する水銀量に及ぼす日射の影響は大きいと考えられる。

ところで、A 地点における地表面温度 15 °C、20 °C のときには、日射量が比較的大きいにもかかわらず水銀発生量はそれほど高くなく、両者の間に相関関係がみられなかった。このときのデータについて検討した結果、通常の観測時における地表付近の相対湿度が 60 ~ 90% であるのに対して、水銀発生量が低かったときの相対湿度は 30% 以下と非常に乾燥した状態であった

ことがわかった。室内実験の結果から、土壌が比較的乾燥している状態では土壌から発生する水銀量が低下することから (Fig. 6 参照)、大気中の湿度が低く土壌表面が乾燥状態となりやすい条件下では、日射の影響よりも土壌水分量の低下による抑制効果の影響を受けて水銀発生量が低かったと考えられる。

含水比 0.10 ~ 0.30 の範囲では、土壌からの水銀発生量は土壌水分量の増加とともに大きくなり、この結果は Lindberg *et al.* (1999) が砂漠土壌を対象として実施した観測結果とよく一致していた。しかしながら、含水比 0.30 以上では A 地点と C 地点の土壌で挙動が異なっており、A 地点の土壌では含水比の増加とともに水銀発生量も増大するのに対して、C 地点の土壌では発生量に変化がみられなかった。土壌水分量の増加に伴って水銀発生量が増大する現象は以下のように説明できる。すなわち、土壌水分量が大きくなるにつれて土壌中の気相が水分で埋められるために、大気との酸素交換が阻害されて土壌内部が還元的な状態となる。その結果、土壌中の酸化還元電位が低下して二価水銀化合物の還元反応が進行し、金属水銀が生成しやすくなると考えられる。現在のところ、A 地点と C 地点の土壌で水分量に対する水銀発生量の応答性が異なる理由については不明であるが、その要因には母材となる土壌鉱物の性質に起因する結晶性の有無や保水力の差、化学組成の違い等が大きく関係していると思われる。

Fig. 10 に C 地点における土壌中の含水率と降水量の時間変化を示した。図より、土壌中の体積含水率は

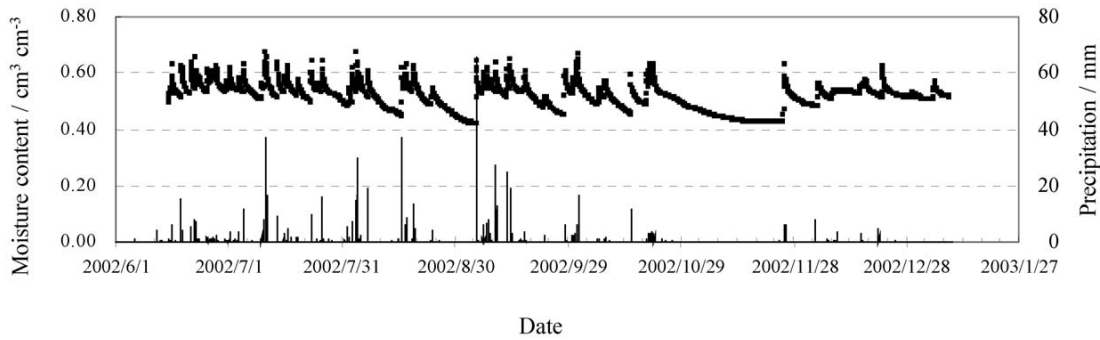


Fig. 10 Changes in soil moisture content in 5 cm depth and precipitation at Site C. The hourly averaged soil moisture contents are plotted by the black square and the hourly integrated precipitation are shown by the bar graph.

降水時に70%近くまで上昇するが、その後直ちに60%付近まで低下し、1年を通しておよそ45~60%の間で推移していた。体積含水率45~60%は含水比に置き換えると0.5~1.0に相当する。つまり、C地点の土壌では水銀発生量に与える土壌水分量の影響が極めて小さいと推察される。

4.2 土壌からの水銀の年間発生量の推計

室内実験及び現地観測の結果から、土壌からの水銀発生量は温度や日射などの気象条件、及び土壌中の水分量や有機物濃度などの土壌特性による影響を受けて変動することがわかった。しかしながら、4.1節で述べたように、森林内のC地点では現地観測と温度のみをパラメータとしたときの室内実験で得られた Ea の値が良く一致しており、土壌からの水銀発生量が温度のみによってほぼ規定されていると考えられる。この要因には、C地点では樹冠の存在により日射量の変動が小さいこと、及び土壌中の水分量が水銀発生量にあまり影響を与えない領域で変動していることが挙げられる。以上のことから、C地点の土壌では地表面温度のみをパラメータとして水銀発生量を予測可能であると判断した。このことは、C地点における水銀発生量と地表面温度の関係式の相関係数が0.97と極めて高いことから支持される。従って、地表面温度の通年データが得られれば、1年間に発生する水銀量の推計が可能である。C地点では土壌温度のみを2002年1月~12月まで通年で観測したが、地表気温は一部の期間のデータしか得られなかった。そこで、欠測期間中における地表気温を約15 km 離れた前橋市の気温データと観測値との回帰式 ($r=0.98, P<0.001$) から計算し、その値と土壌温度の観測値を用いて地表面温度の時間平均値を推定した。この推定値と、本研究で得ら

れた地表面温度と水銀発生量との関係式から1時間当たりの水銀発生量を求め、それらを積算して年間発生量を算出した。ただし、地表面温度が低い冬季には水銀発生量が0もしくは負の値となることから、地表面温度が冬季(10月~3月)の平均値6.8℃以下の場合には発生量を0とした。なお、A地点及びB地点のような裸地土壌では、森林下の土壌に比べて温度以外の要因の影響を強く受けることが予想されたため、推計は行なわなかった。

上記の方法によりC地点の土壌からの水銀発生量を予測した値は、実測値をファクター2の範囲で良く再現し、同地点から1年間に発生する水銀量は40 $\mu\text{g m}^{-2}$ と推計された。この値は表層土壌の仮比重を0.55 g cm^{-3} 、含水比を1.0とすると、深さ1 cmの表層土壌中に存在する全水銀量の約2.5%に相当する。一方、Sakata and Marumoto (2005)により2002年12月~翌年11月にかけて日本全国10地点で観測された水銀の沈着量(湿性沈着量と乾性沈着量の合計)は10~26 $\mu\text{g m}^{-2}\text{yr}^{-1}$ であった。C地点の土壌から1年間に発生する水銀量はこれらの値に匹敵することから、土壌表面からの水銀発生は、わが国の環境中における水銀循環を解明する上で極めて重要な経路となっていると考えられる。

5.まとめ

土壌からの水銀発生量をフラックスチャンバー法により観測し、さらに発生量の変動要因と考えられる温度、土壌水分量をパラメータとした室内実験を行なった。現地観測及び室内実験の結果から、土壌からの水銀発生量には温度、日射量及び土壌水分量が大きく影響することが確認された。また、これらの変動要因以

外にも、土壌からの水銀発生には土壌中の有機物が大きな役割を果たすことが明らかとなった。しかしながら、土壌水分量に対する水銀発生量の応答性や有機物を介した水銀の発生機構は、土壌の粒度組成や有機物の量または質によって異なることから、今後これらの土壌特性が水銀の発生機構にどのように影響するかを、より詳細に検討する必要がある。

森林内の土壌では、樹冠の存在により水銀発生量の変動要因の一つである日射量の変動が小さく、また土壌水分量の影響も小さいことから、地表面温度のみをパラメータとした簡単なモデルで水銀発生量を推定可能であった。地表面温度の通年データをもとに森林内の土壌から1年間に発生する水銀量を計算すると、その値は湿性及び乾性沈着によって土壌表面に供給される水銀量に匹敵することがわかった。このことから、土壌表面からの水銀発生はわが国の環境中における水銀の循環を明らかにする上で極めて重要な経路であると考えられる。

謝 辞

本研究は、著者が財団法人電力中央研究所に在籍していたときに実施していたものである。本研究を行なうにあたり観測等に協力していただきました同研究所環境科学研究所の若松孝志主任研究員並びに電力テクノシステムズの岡部哲夫氏、福森圭子氏に厚く御礼申し上げます。また、データの解析を行なうにあたり貴重なご意見をいただきました国立水俣病総合研究センター松山明人主任研究員に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 赤木洋勝, 藤田勇三郎, 高島英伍 (1975) 固体による無機水銀 () の光増感メチル化反応. 日本化学会誌, **8**, 1273 1279.
- 赤木洋勝 (1990) 水銀化合物の環境内変換, 「水俣病に関する総合的研究」. 日本公衆衛生協会, 63 72.
- Alberts, J. J., Schindler, J. E., Miller, R. W. and Nutter, Jr., D. E. (1974) Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science* **184**, 895 897.
- Allard, B. and Arsenie, I. (1991) Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system - An important process for the mercury cycle. *Water, Air and Soil Pollution* **56**, 457 464.
- Barkay, T., Liebert, C. and Gillman, M. (1989) Environmental significance of the potential for mercuric (Tn 21)-mediated reduction of Hg^{2+} to Hg^0 in natural waters. *App. Environ. Microbio.* **55** (5), 1196 1202.
- Carpi, A. and Lindberg, S. E. (1997) Sunlight-mediated emission of elemental mercury from soil amended with municipal sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2085 2091.
- Carpi, A. and Lindberg, S. E. (1998) Application of a Teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil. *Atmos. Environ.* **32** (5), 873 882.
- 土壌環境分析法編集委員会編 (1997) 土壌環境分析法, 博友社, pp.195 197.
- Fang, S. C. (1978) Sorption and transformation of mercury vapor by dry soil. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 285 288.
- Gustain, M. S. and Maxey, R. (1998) Mechanisms influencing the volatile loss of mercury from soil. *Measurement of toxic and related air pollution* **1**, 224 235.
- 広本雅美, 柴田哲, 中川良三 (1997) 都市土壌における総水銀の動態. 安全工学, **36** (4), 221 226.
- 本田克久, 立川涼 (1978) 土壌中における水銀の吸着保持強度 粒径および有機物組成と加熱による水銀の脱着量との関係. 日本土壌肥科学雑誌, **49** (5), 378 382.
- 岩佐安, 中島秀治, 天野洋司 (1986) 各地の花こう岩に由来する未耕地土壌の水銀の分布. 農業環境技術研究所, **2**, 1 17.
- 環境庁自然保護局 (1989) 第3回自然環境保全基礎調査総合解析報告書 (解析編).
- 環境省環境保健部 (2004) 水銀分析マニュアル.
- Kim, Ki-Hyun, Lindberg S. E. and Meyers T. P. (1995) Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee. *Atmos. Environ.* **29** (2), 267 282.
- Kim, Ki-Hyun and Lindberg, S. E. (1995) Design and initial tests of a dynamic enclosure chamber for measurements of vapor-phase mercury fluxes over soils. *Water, Air and Soil Pollution* **80**, 1059 1068.

- Lee, D. S., Nemitz, E., Fowler, D. and Kingdon, R. D. (2001) Modeling atmospheric mercury transport and deposition across Europe and the UK. *Atmos. Environ.* **35**, 5455-5466.
- Lindberg, S. E., Kim, Ki-Hyun, Meyers, T. P. and Owens, J. G. (1995) Micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapor: Tests over contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 126-135.
- Lindberg, S. E., Hanson, P. J., Meyers, T. P. and Kim, K.-H. (1998) Air/surface exchange of mercury vapor over forests - The need for a reassessment of continental biogenic emissions. *Atmos. Environ.* **32** (5), 895-908.
- Lindberg, S. E., Zhang, H., Gustin, M., Vette, A., Marsik, F., Owens, J., Casimir, A., Ebinghaus, R., Edwards, G., Fitzgerald, C., Kemp, J., Kock, H. H., London, J., Majewski, M., Poissant, L., Pilote, M., Rasmussen, P., Schaedlich, F., Schneeberger, D., Sommar, J., Turner, R., Wallschager, D. and Xiano, Z. (1999) Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation. *J. Geophys. Res.* **104** (D 17), 21879-21888.
- 丸本幸治, 坂田昌弘 (2000) 大気中の水銀に関する研究の現状. *地球化学*, **34**, 59-75.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F. and Morel, F. M. M. (1994) The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (15), 3191-3198.
- Mason, R. P., Morel, F. M. M. and Hemond, H. F. (1995) The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution* **80**, 775-787.
- 日本化学会編 (1977) 環境汚染物質シリーズ 水銀. 丸善, 79-105.
- Nriagu, J. O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* **338**, 47-49.
- Otani, Y., Kanaoka, C., Usui, C., Matsui, S. and Emi, H. (1986) Adsorption of mercury vapor on particles. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 735-738.
- Pirroe, N., Keeler, G. J. and Nriagu, J. O. (1996) Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmos. Environ.* **30**, 2981-2987.
- Poissant, L. and Casimir, A. (1998) Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmos. Environ.* **32** (5), 883-893.
- Sakata, M. and Marumoto, K. (2005) Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan. *Atmos. Environ.* **39**, 3145-3152.
- Schroeder, W. H., Munthe, J. and Lindqvist, O. (1989) Cycling of mercury between water, air, and soil compartments of the environment. *Water, Air and Soil Pollution* **48**, 337-347.
- Schuster, E. (1991) The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature. *Water, Air and Soil Pollution* **56**, 667-680.
- Seigneur, C., Vijayaraghavan, K., Lohman, K., Karamchandani, P. and Scott, C. (2004) Global source attribution for mercury deposition in the United States. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 555-569.
- Shia, R., Seiguneur, C., Pai, P., Ko, M. and Sze, N.D. (1998) Global simulation of atmospheric mercury concentration and deposition fluxes. *J. Geophys. Res.* **104**, 23747-23760.
- Siegel, S. M. and Siegel, B. Z. (1988) Temperature determinations of plant-soil-air mercury relationships. *Water, Air and Soil Pollution* **40**, 443-448.
- 渋谷政夫, 小山雄生, 渡辺久男 (1978) 重金属測定法. 博友社, pp. 179-202, pp. 314-315.
- Steffan R. J., Korthals, E. T. and Winfrey, M. R. (1988) Effects of acidification on mercury methylation, demethylation and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake. *Appl. Environ. Microbiol.* 2003-2009.
- 筒木潔 (1989) 季刊化学総説 土の化学. 学会出版センター, pp. 81-95.
- U.S. EPA (1998) Method 1631; Mercury in the water by oxidation, purge and trap and CVAFS, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North California.
- U.S. EPRI (1994) Mercury atmospheric processes: A

- synthesis report, U.S. Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, Report TR-104214.
- U.S. EPRI (1996) Mercury in the environment - A research update, U.S. Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, Report TR-107695, 3081, 3508, 3297.
- U.S. EPRI (1998) Mercury flux measurement: An inter-comparison and assessment, Nevada mercury emission project (NvMEP), U.S. Electric Power Research Institute Palo Alto, CA, Report TR-111346.
- Varekamp, J. C. and Buseck, P. R. (1986) Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. *Appl. Geochem.* **1**, 65-73.
- Xiano, Z. F., Munthe, J., Schroeder, W. H. and Lindqvist, O. (1991) Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus* **43 B**, 267-279.
- Xiano, Z. F., J. Munthe, Stromberg, D. and Lindqvist, O. (1994) Photochemical behavior of inorganic mercury compounds in aqueous solution. *Mercury as a Global Pollutant - Integration and Synthesis*, Lewis Publishers, 581-592.
- Xiano, Z. F., Stromberg, D. and Lindqvist, O. (1995) Influence of humic substances on photolysis of divalent mercury in aqueous solution. *Water, Air and Soil Pollution* **80**, 789-798.