

G-2

水銀の土壌圏から水圏への溶出リスク評価法と簡易分析法の確立

○土居睦卓（高知大学院理工），小崎大輔（高知大学理工），森 勝伸（高知大学理工）
山本 敦（中部大学応生），高橋武史（味の素ファインテクノ）

【緒言】水銀は環境中に広く存在する有害金属であり，2013年に「水銀に関する水俣条約」¹が採択され，水銀の排出，放出，保管，廃棄などの規制が強化されている。水銀の移動経路の一つとして，土壌中の水銀が水圏へと移行すると，一部はより有害な有機水銀へと変化し，食物連鎖を通じて生物濃縮され，最終的に人体に蓄積し，健康被害をもたらす。そのため，人体への水銀の暴露を未然に防ぐため，土壌圏から水圏への水銀の溶出リスクを評価することが重要となる。

これまでに，土壌からの水銀の溶出リスク評価法として，Bloomの逐次抽出（Bloom法）²がある。逐次抽出は複数の抽出試薬を用いて段階的に，水銀を形態ごとに分画する手法であるが，従来法はバッチ操作であるため，遠心分離やろ過などの煩雑な操作を要し，多量の水銀廃液を伴う。また，抽出物の測定においても多量の水銀廃液を生じる。本研究では，上記の問題を解決するために，4検体同時抽出が可能な多流路循環型水銀抽出装置を構築し，抽出操作の簡易化と測定時間の短縮を図った。また，測定で使用する水銀試料の最小化を目的に，完全閉鎖型冷蒸気原子吸光法（EQC-CV-AAS）³を開発し，水銀測定における公定法である冷蒸気原子吸光法（CV-AAS）との測定精度に関する比較を行った。

【実験】土壌試料は日本分析化学会が頒布する汚染土壌認証標準物質 JSAC0403（Hg: 11.0 ± 1.0 mg/kg）を用いた。Bloom法では，超純水により抽出される水溶性形態（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元素態（F4），王水により抽出される硫化物結合態（F5）の5つの形態に分画した。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従来法で行った。まず，本法によるF1及びF2の抽出では，土壌試料0.25 gを抽出カラムへと充填し，1時間溶液を循環させることで抽出した。その後，10 mLの溶液を回収することで抽出試料とした。また，F3ではF2の後，連続的に25 mLの水酸化カリウム溶液を送液することで抽出し，抽出試料とした。従来法では，土壌試料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。

EQC-CV-AASによる分析の測定手順として，まず，400 µLの水銀試料をセプタムキャップ付き石英セル（光路長10 mm，内容積4.8 cm³）内に封入し，ニードル付きシリンジを用いて還元剤（5% SnCl₂/10% HCl）を40 µL注入した。その後，石英セルを振とうすることで溶液中の水銀をガス化させ，発生した水銀ガスを原子吸光度計により測定した。

【結果】Bloom法による従来法及び本法の抽出結果を比較すると，Fig. 1に示すように，環境中で容易に溶出する形態であるF1，F2の水銀抽出量は，F1では従来法とほぼ同程度，F2では従来法の半分程度であった。また，F3では本法は従来法の約3倍の水銀抽出量となった。この要因として，本法では水酸化カリウム溶液と土壌試料の接触時間が短かったことに対し，従来法では溶液と土壌試料が長時間接触していたために，水銀と他の金属イオンが共沈したためと考えられる。

最終的に，認証値に対するF1~5までの合計水銀回収率を比較すると，従来法では100.2 ± 4.7%，本法では98.6 ± 2.5%と良好な一致を示した。また従来法と比較して，本法による抽出時間はF1~3において16時間以上の短縮に成功した。

また，本装置を用いて得た抽出試料を従来のCV-AAS及び開発したEQC-CV-AASにより測定した結果，F1~5の全ての抽出試料において同程度の測定値が確認され，従来のCV-AASに対するEQC-CV-AASの相対誤差は，-3~+4%であり，測定に要する試料量は10 mLから400 µLに削減可能であった。

【文献】[1] 水銀に関する水俣条約（2017年8月16日発効），<https://www.mofa.go.jp/mofaj/files/0000-70111.pdf>, (Access on Jan. 15, 2021)., [2]. N. S. Bloom, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **479**, 233-248., [3] D. Kozaki, T. Doi, *et al.*, *Anal. Methods*, 2021, **13**, 1106-1109.

【謝辞】本研究はJSPS科研費18K18207及びJST, A-STEP, JPMJTM20GQの助成を受けたものです

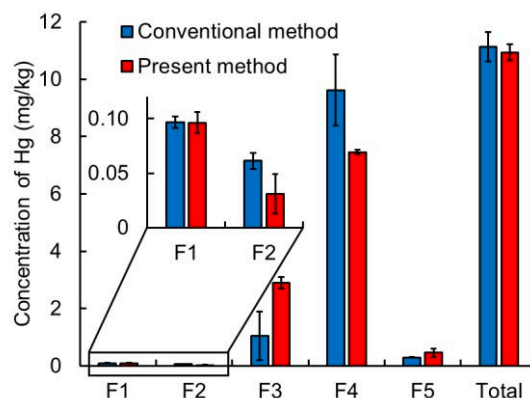


Fig. 1 Comparison of Hg concentration between present method and the conventional method using JSAC0403