

[農環研報]
2, 1-17(1986)

各地の花こう岩に由来する未耕地土壤の水銀の分布

岩佐 安*・中島秀治**・天野洋司***

(1986年2月21日受理)

土壤の種類と水銀の分布を明らかにするための研究の一環として、主に花こう岩を母材とする残積土及び崩積土未耕地を対象として土壤生成環境と水銀の関係を調べた。18土壤断面からの86点の土壤を用い、ゼーマン型フレームレス原子吸光法および金アマルガム法により水銀を定量した。その結果、土壤の水銀分布には気候条件と母材の影響が大きく、土壤有機物や粘土の含量、 pH 、遊離酸化鉄などとの関係は薄いことが明らかになった。また花こう岩以外の母材に由来する鉱質土および有機質土についても上記の結果が成立することを検証した。なお、花こう岩残積土の水銀含量は、15-214ppbの範囲にあり、平均83ppbであった。

I まえがき

わが国では約20年前まで工業用触媒や農薬に水銀は広く利用されていたが、その後、生産方式の転換や使用中止により消費量は非常に減少したといわれる(喜田村ら、1976)。このように、わが国内に限れば水銀の問題は小さくなつたように見えるが、自然的環境の中の水銀の他に、WEISS et al. (1971)によると化石燃料による人為的水銀負荷などの文明社会からの影響はグリーンランドの氷床にまで及んでいるということであり、依然として地球的大規模の問題が残されている。

地殻の水銀含量については TAYLOR (1964) をはじめとする多数の報告があり、地殻皮部で10~20,000ppbの範囲にあり場所によるばらつきが大きい。未耕地土壤についても、米国の10~300ppb、西ドイツの100~290ppb、英国の10~60ppbなどかなりの変化がある(喜田村ら、1976)。わが国の土壤についても土地利用別の調査事例がかなりみられる(IIMURA, 1981)。洪谷ら(1978)によると、林地土壤85点の水銀含量は0~4,820ppbの範囲にあり平均180ppbであった。

しかし、以上のデータは土壤の水銀の一般的なバッケグラウンドの把握を目的として集められたもので、水銀と

土壤類型との関係を検討したものではない。藤井は系統的に調査を行えば日本の土壤についてもいろいろな傾向が把握されるであろうと述べている(喜田村ら、1976, p.114-115)。わが国では、土壤の類型と水銀の関係についての研究は必ずしも多くはない、GOTOH et al. (1978, 1979)による九州の土壤についての精細な研究が目立つのみである。

そこで、著者の1人が最近、水銀の新しい分析手法を開発したことを契機として、自然条件下の土壤の生成環境と水銀含量を調べ、水銀の分布傾向を明らかにすることを目的としてこの研究を始めた。この知見は、今後の水銀の負荷を考察する場合の基礎資料として役立ち得るであろう。母材の一定な未耕地土壤を研究対象にすれば、母材と人為以外の土壤生成因子、とくに気候条件などの考察が容易になるので、当面、花こう岩を母材とする一連の未耕地土壤を主な対象に選んだ。この選択の他の理由は、喜田村ら(1976)の表によると、火成岩のうち酸性火成岩の水銀含量が最も高いと記載されていたためである。

水銀の分析には、試料の保存(例、ポリエチレンびんに検水を保存する場合の水銀半減期は4日)、分析法(そのまま、酸分解、溶媒抽出、ろ過の有無など)、分析場所(例、分析室の空気中の水銀: 0.02~116 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のばらつきの報告がある)、分析者による個人差などの問題が、この元素特有の性質によって、とくに起こりやすい。このため、10年前の報告(喜田村ら、1976, p.101)では、分

* 環境資源部土壤管理科(前)

** 東北農業試験場環境部

*** 環境資源部土壤管理科

析技術からみて、1 ppm 以下の値の高低はあまり意味がないと述べられている。例えば、世界の権威ある研究者による米国地質調査所(USGS)岩石標準試料の分析データについてさえ、水銀の分析値は、研究者の違いによってけた違ひの値が得られていたのが実情である(FLANAGAN, 1969)。したがって、分析値の厳密な比較は、分析者、方法、場所などの条件が揃わないかぎり、今のところかなり困難と考えられる。BAKER et al.(1975)も土壤のモニタリングには、適用可能な分析法の開発が必要と述べている。

この研究の場所は、筑波の農業環境技術研究所であり試料の保存室、分析室とともに新設のため水銀化合物が置かれたことがない。東京における農業技術研究所の分析室では水銀のバックグラウンドが高くしかも時間的変動

が多く再現性のあるデータを得にくかったが、筑波ではこの問題が解消された。著者の1人が既往の方法(例、西ら, 1974)を基に先に開発した分析法(中島、越野, 1982)を花こう岩を中心とするわが国の代表的と考えられる土壤86点に適用し水銀の分析については1人で行った。その結果を以下に報告する。

II 試料及び実験方法

1. 試料

表-1および表-2に示すように、試料は花こう岩を母材とする土壤の代表的な9地点を含む18地点の断面各層位86点の土壤である。土壤調査地点は、図-1のように北海道から沖縄、亜寒帯から亜熱帯まで、さらに参考として熱帯のカンボジアおよびアマゾン、それにカナダ

表-1 調査地点別土壤生成環境

地点番号	地 点	標 高	年平均気温	年降水量	母 材	植 生	試料採取年							
m °C mm														
第1群、花こう岩残積・崩積土														
1	三重県菰野町	960	8.6	3,200	黒雲母花こう岩残積	ブナ、シロモジ	1968							
2	新潟県関川村	400	9.4	1,500 ~2,000	花こう岩残積	ブナ、ササ	1967							
3	鹿児島県屋久町	1,120	14.0	5,000	花こう岩崩積	ツガ、スギ、ハンノキ	1977							
4	広島県向島町	270	14.6	1,527	黒雲母花こう岩残積	アカマツ、タマザサ	1981							
5	山口県萩市	120	15.3	1,646	花こう岩崩積	ヤブツバキ、アオキ、スダシイ	1972							
6	鹿児島県屋久町	580	19.2	3,660	花こう岩残積	シラカシ、マテバシイ、イスノキ、ハイノキ	1977							
7	鹿児島県徳之島町	140	21.4	2,064	黒雲母花こう岩残積	サカキ、シイ	1981							
8	鹿児島県徳之島町	50	21.4	2,064	黒雲母花こう岩残積	マツ、ユズリハ、ススキ	1981							
9	沖縄県石垣市	100	23.6	2,046	花こう岩残積	シーニ	1977							
第2群 花こう岩を母材としない鉱質土														
10	埼玉県大滝村	2,120	1.5*	1,500 ~2,000	古生層砂岩、頁岩崩積	コメツガ、トウヒ	1982							
11	静岡県浜松市	30	15.1	1,933	洪積層(中位面)	クロマツ、ネザサ	1982							
12	沖縄県名護市	150	22.0	2,148	千枚岩残積	イタジイ、コシダ、ヒメユズリハ	1981							
13	沖縄県石垣市	80	23.6	2,046	洪積層(名蔵層)	オガサワラスズメノヒエ	1977							
14	沖縄県石垣市	26	23.6	2,046	洪積層(名蔵層)	カシ、ススキ、木生ワラビ	1977							
15	ブラジル・ハラ州	—	26.0	2,096	第3紀層残積	熱帶降雨林	1975							
16	カンボジア	70	27.2	1,570	玄武岩残積	ゴム、マメ科・イネ科雑草	1969							
第3群 有機質土														
17	カナダ・オンタリオ州	—	6.8	760	white cedar分解物	ヒノキ、サワラ	1979							
18	北海道美唄市	18	7.8	1,141	ミズゴケ、ホロムイスゲ	ヌマガヤ、ノリウツギ	1981							

*) 推定

表-2 土 壤 試 料

地点番号	層 位	深さ (cm)	土 色	腐植*	礫*	土性**
第1群 花こう岩残積・崩積土						
1 岩屑土 Lithic Udorthents, mesic						
	AB	0 - 7	7.5YR 4/3	0	0	SL
	B2	14	" 5/6	0	+	SL
	B3	20	" 7/3	0	++	S
	C1	27	" 8/3	0	-	G
	C2	27 -	" "	0	-	G
2 黄色土 Typic Hapludults, mesic						
	A1	0 - 3	7.5YR 2/1	++	0	CL
	B1	12	" 4/5	0	0	CL
	B21t	19	" 5/6	0	0	LiC
	B22t	35	" "	0	0	LiC
	B3	54	10YR 5/6	0	0	CL
	C1	86	" "	0	++	SCL
	C2	86 -	" 5/7	0	++	SCL
3 黄色土 Typic Haplumbrepts, thermic						
	A11	0 - 10	7.5YR 2/3	++	0	CL
	A12	40	" 3/3	+	0	CL
	B1	65	" 4.5/6	0	0	CL
	B2	82	" 5/6	0	0	CL
	BC	112	" 5.5/6	0	0	SL
4 黄色土 Typic Dystrochrepts, thermic						
	A1	0 - 3	2.5Y 5/3	++	0	SL
	B2	15	" 6/6	0	0	SL
	C1	40	" "	0	0	SL
	C2	60	" "	0	0	SL
	R	60 -	" "	0	-	G
5 黄色土 Typic Haplumbrepts, thermic						
	A11	0 - 8	7.5YR 2/3	+++	0	LiC
	A12	15	" 3/3	++	0	SCL
	B1	40	" 3.5/4	0	0	CoSL
	B2	75	" 4/4	0	0	CoSL
	C	100	" 5/6	0	0	CoSL
6 黄色土 Typic Dystrochrepts, thermic						
	A1	0 - 16	10YR 3/4	+	0	CL
	B1	36	7.5YR 5/6	0	0	CL
	B2	60	10YR 5/6	0	0	SL
	BC	90	" 7/6	0	0	SL
	C	140	7.5YR 6.5/6	0	0	S

表-2 土 壤 試 料 (続)

地点番号	層 位	深さ (cm)	土 色	腐植*	礫*	土性**
7	黄色土(表層灰白化)		Typic Hapludults, hyperthermic			
	A1/A2	0 - 6	7.5YR 6/2	0	0	CoSL
	A3	21	10YR 7/6	0	0	SCL
	B2t	53	7.5YR 5/6	0	0	LiC
	C1	130	" 8/2	0	0	SL
	C2	150	" "	0	0	CoSL
8	黄色土		Typic Dystrochrepts, hyperthermic			
	A11	0 - 10	7.5YR 5/2	+	0	HC
	A12	29	" 6/8	0	0	HC
	B1	35	10YR 6/6	0	0	HC
	B2	50	" "	0	0	LiC
	B31	70	7.5YR 6/6	0	0	LiC
	B32	94	" 7/6	0	0	HC
9	赤色土		Typic Hapludults, hyperthermic			
	A11	0 - 7	7.5YR 5/4	0	0	LiC
	A12	16	" 5/6	0	0	LiC
	B1t	30	5 YR 5/8	0	0	HC
	B2t	45	2.5YR 5/8	0	0	HC
	C	45 -	" "	0	0	HC
第2群 花こう岩を母材としない鉱質土						
10	ポドゾル		Typic Cryorthods, frigid			
	A1	0 - 8	2.5YR 2/2.5	+++	0	CL
	A21	18	7.5YR 4.5/2	++	0	CL
	A22	50	" 3.5/2.5	0	0	SiCL
	B1h	60	2.5YR 2.5/2.5	++	0	CL
	B2i	67	10YR 4/4	0	0	CL
	B3	95	7.5YR 4/6	0	0	CL
11	黄色土		Typic Hapludults, thermic			
	A11	0 - 10	7.5YR 3/3	++	0	LiC
	A12	20	" 4/6	0	0	LiC
	B21t	45	" 5/8	0	0	HC
	B22t	65	" "	0	0	HC
	B31g	85	" "	0	0	HC
	B32g	100	" "	0	0	HC
12	赤色土		Typic Hapludults, hyperthermic			
	A1	0 - 4	7.5YR 3/3	++	0	CL
	A2	13	" 5/7	0	0	CL
	B21t	53	2.5YR 4/8	0	0	LiC
	B22t	82	" 5/8	0	0	LiC
	B3	125	" "	0	0	LiC

表-2 土 壤 試 料 (続)

地点番号	層 位	深さ (cm)	土 色	腐植*	礫*	土性**
13	黄色土		Typic Hapludults, hyperthermic			
	Ap1	0—11	10YR 4/3	0	0	LiC
	Ap2	20	" 4/6	0	0	LiC
	B2t	20—	7.5YR 5/8	0	0	HC
14	赤色土		Typic Hapludults, hyperthermic			
	A1	0—15	7.5YR 6/6	0	0	LiC
	A3	25	5 YR 5/8	0	0	LiC
	B2t	51	" "	0	0	HC
	B2t/C	51—	" 6/8	0	0	HC
15	赤黄色ボドゾレ性土		Orthic Tropudults, isohyperthermic			
	A1	0—6	10YR 3/2	0	0	L
	A3	15	" 5/3	0	0	CL-L
	B1t	58	" 5/6	0	0	CL
	B2t	58—	7.5YR 6/8	0	0	CL
16	暗赤色ラトソル		Typic Haplorthox, isohyperthermic			
	Ap	0—10	5 YR 3/6	0	0	HC
	B2	90	2.5YR 3/6	0	0	HC
第3群 有機質土						
17	黒泥土		Typic Borosaprists, frigid			
	Oa1	0—18	10YR 1.7/1	—	—	muck
	Oa2	30	7.5YR "	—	—	muck
	Oa3	60	10YR "	—	—	muck
	Oa4	60—	7.5YR "	—	—	muck
18	高位泥炭土		Typic Sphagnofibrists, mesic			
	Oe	0—8	5 YR 2/1	—	—	HP
	Oi1	15	" 3/4	—	—	HP
	Oi2	25	7.5YR 4/4	—	—	HP
	Oi3	37	" "	—	—	HP
	Oi4	80	10YR 2/1.5	—	—	HP

*) 0 = なし, + = 含む, ++ = 富む, +++ = すこぶる富む

**) 現地における判定

から各1地点を選んだ。いずれも都市や工業の直接的影響を受けない林地を主としている。No.13, 16はかつて一時的に耕起されたが水銀の人为的負荷はなかったと考えられる。

これらの土壤を3群に分けた。第1群は本研究の主対象の花こう岩を母材とする残積土及び崩積土の9断面である。これらは母材中の鉄含量が低いために大部分が黄色土に属しているが、岩屑土と赤色土各1断面を含む。

これらは未熟土だけでなく、Ultisolsも含んでいる。各地点の年降水量は1,500~5,000mm、年平均気温は8.6~23.6°Cの範囲にあり、表中ではこの気温の順に試料を排列した。第2群は主として気候条件と水銀の関係を検討する際の参考として年平均気温1.5~27.2°Cの地点から試料を選んだもので花こう岩以外の各種の母材に由来する7土壤断面である。第3群として水銀と有機物の関係を考察するための参考として有機質土壤2種9点を

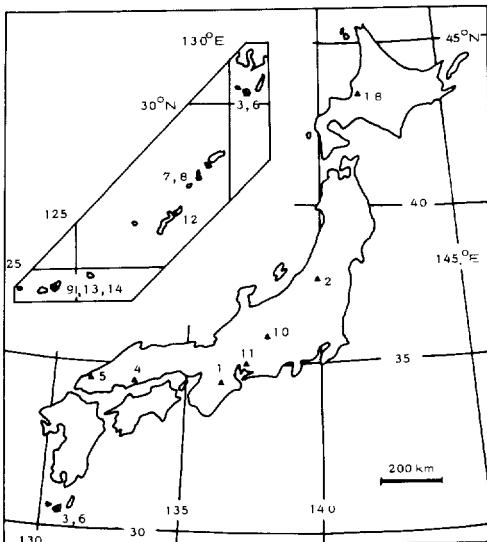


図-1 調査地点図

選んだ。これらの土壤名は農耕地土壤分類（農技研土壤第3科, 1983）に従ったが、地点 No.10のボドゾルは現在の農耕地には存在せず、No.15, 16の土壤はわが国に分布していないのでそれぞれの資料（岩佐, 1973, 1976）に従った。土壤英名は U.S. Soil Taxonomy (Soil Survey STAFF, 1975) による。各試料は1968～1982年に採取されたものである。これらはポリエチレン蓋で密封されたガラスびんに入れ、土壤低温保存室（4 °C 前後）で保存され、風乾後は土壤常温保存室に置かれた。

2. 実験方法

水銀の分析は実験条件によって大きく異なる値が得られることがあるので、ここで用いた方法をとくに詳細に記すこととする。

(1) 試薬

1) 水銀標準液 L-システイン10mg を濃硝酸 2 ml を含む溶液に溶解し1,000ml とする。1年以内に調整し冷暗所に保存されている原子吸光分析用水銀標準液(1,000 μgHg/ml) 100μl を、さきのL-システイン液でうすめ、100ml 定容にして 1 μgHg/ml 液を調整し直ちに冷暗所に保存する。

2) 金アマルガム法用添加剤 水酸化カルシウムおよび炭酸ナトリウムの混合物、ならびに活性アルミニナを約800°Cで1時間以上加熱処理後、直ちに用いる。空試験により補正值を求めておく。洗浄液として市販の緩衝溶液(pH 7)をそのまま用いた。

(2) ガラス器具等

マイクロビペットは毎回分析天秤を用いて補正した。

またメスフラスコは硝酸で5回洗浄、とくにすり合せ部は硝酸で煮沸後用い、空試験により清浄を確かめた。

(3) 分析装置

日立501型(ゼーマン型)水銀分析装置および理学マーキュリー-SP型アマルガム法水銀分析装置。

(4) 定量操作

1) 試料調整 低温保存されていた試料約200gをハトロン封筒に入れ30±2 °Cの循環式乾燥器で5日間乾燥し風乾土とした。その約20gをテフロンコーティングしたステンレス容器にとり平工TI-100型振動粉碎器で0.15 mm以下の細粉とした。予備実験によりふるい全通を確かめ、分析試料にはふるいを用いない。

2) 鉱質土の水銀分析 あらかじめ黒鉛製のアトマイザー中に900°Cで空焼き後シャーレ上で放冷した磁製容器に前記の微粉碎試料10-200mgを秤取した。これを予備加熱により900°Cの恒温に達しているアトマイザー中に直接導入し、約40秒間加熱して水銀の吸光度を測定した(測定限界: 5 ppb)。

3) 有機質土の水銀分析 有機質土の場合、前記の方法では光路に炭素が付着し測定不能となるので、金アマルガム法を用いた(測定限界: 0.1ppb)。約800°C、1時間以上加熱処理後シャーレ上で放冷した磁製容器に、加熱処理直後の水酸化カルシウム-炭酸ナトリウム混合物を敷き、その上に試料10-200mgを秤取し、その上をさらに活性アルミニナと水酸化カルシウム-炭酸ナトリウムで覆う。これを800°Cに予備加熱してある炉に導入し水銀の吸光度を測定した。水銀標準液には上記の添加剤を加えていない。

上記の測定は1試料につき5回行い、平均値をとり ngHg/g 乾土=ppb を単位として記載した。

4) 粘土含量等の分析 有機炭素は住友-島津NCコーダーNC80型により、また粘土、pH(H₂O, KCl)は農産課(1979)、タム液可溶 Fe₂O₃は土壤養分分析法委員会(1970)にしたがって分析した。

III 結果と考察

1. 花こう岩残積、崩積土中の水銀

花こう岩を母材とする土壤の総水銀含量およびその他の理化学性の分析結果は表-3のようである。

(1) 総水銀含量

土壤の水銀含量は、No.5-A11(474ppb)を除き、15-214 ppb の範囲にあった。これらの46試料の水銀平均値は83.2 ppb で、TAYLOR (1964) による地殻、玄武岩、花こう岩

表-3 花こう岩残積・崩積土の総水銀含量および理化学性(乾土あたり)

地点番号	試 料 層 位	総 水 銀 Hg	有機炭素 %	粘 土 %	pH		タム液可溶 Fe ₂ O ₃ %	
					H ₂ O	KCl		
1	AB	0— 7	183	7.0	21	4.3	3.9	1.30
	B2	14	169	4.9	7	4.5	4.1	1.30
	B3	20	214	0.6	1	4.5	4.2	0.50
	C1	27	201	0.3	2	5.6	4.2	0.20
	C2	27+	209	—	—	5.3	4.3	—
2	B1	3— 12	106	2.5	39	4.0	3.5	0.98
	B21t	19	133	2.1	48	4.4	3.8	0.94
	B22t	35	175	1.2	46	4.6	4.0	0.84
	B3	54	105	0.7	39	4.7	3.9	0.56
	C1	86	51	0.3	33	4.7	3.8	0.38
	C2	86+	70	0.3	35	4.9	3.8	0.37
3	A11	0— 10	74	9.0	22	4.3	3.2	1.80
	A12	40	40	8.3	16	4.4	3.5	1.50
	B1	65	218	1.9	1	4.7	4.2	2.30
	B2	82	152	0.9	5	4.8	4.2	2.10
	BC	112	36	0.5	6	4.9	4.1	1.60
4	A1	0— 3	160	6.7	9	4.7	3.8	—
	B2	15	22	0.7	16	4.6	3.7	—
	C1	40	20	0.3	16	4.6	3.7	—
	C2	60	18	0.2	17	5.3	3.8	—
	R	60+	16	0.1	15	4.7	3.6	—
5	A11	0— 8	474	15.1	26	3.9	3.4	0.32
	A12	15	139	4.3	18	4.0	3.6	0.38
	B1	40	46	1.5	12	4.3	3.7	0.34
	B2	75	54	1.6	14	4.3	3.9	0.31
	C	100	35	0.5	10	4.4	3.9	0.25
6	A1	0— 16	105	6.5	30	4.5	3.6	1.06
	B1	36	68	1.9	26	4.8	4.0	1.83
	B2	60	133	0.4	16	5.0	3.8	1.08
	BC	90	55	0.3	9	5.0	3.8	0.55
	C	140	79	0.2	18	5.1	3.9	0.54

表-3 花こう岩残積・崩積土の総水銀含量および理化学性(乾土あたり)(続)

地点番号	層位	深さ	総水銀 Hg ppb	有機炭素 %	粘土 %	pH		タム液可溶 Fe ₂ O ₃ %
						H ₂ O	KCl	
						cm	%	
7	A1/A2	0-6	64	2.5	11	5.7	4.5	0.26
	A3	21	28	0.6	19	5.3	4.1	0.16
	B1t	53	51	0.3	41	5.4	3.9	0.13
	B2t/C	130	39	0.1	10	5.4	3.9	0.07
	C	150	27	0.0	6	5.6	3.9	0.07
8	A11	0-10	106	3.4	51	6.1	5.0	-
	A12	29	127	0.9	52	5.7	4.5	-
	B1	35	77	0.5	48	5.6	4.7	-
	B2	50	37	0.2	34	5.3	4.1	-
	B31	70	18	0.2	49	5.0	3.8	-
	B32	94	21	0.2	46	4.8	3.9	-
9	A11	0-7	42	5.2	38	4.6	3.7	0.37
	A12	16	32	2.5	43	4.7	3.7	0.46
	B1t	30	28	1.3	54	4.7	3.7	0.47
	B2t	45	27	1.0	59	4.7	3.8	0.36
	C	45+	15	0.4	54	4.7	3.8	0.26

の平均水銀含量、80ppbと非常によい一致を示した。USGS岩石標準試料中の花こう岩、G-1の245ppb(FLEISCHER, 1969)より小さく、G-2の39ppbに近い値も多くの試料についてみられた。母材を限定しない場合に比べて花こう岩に限定する方が水銀含量のはらつきは小さくなるけれども、前記のG-1, G-2の例にもみられるように、花こう岩中でも水銀含量は一定ではない。比較的母岩に近い残積土の下層の水銀についても、地点No.1とNo.7-9のように大差があり、花こう岩においても母岩の水銀含量の差異を考慮する必要がある。しかし、前記の46点の水銀含量の平均値が、地球上の花こう岩のそれに近いことからみて、これらの土壤への外部からの水銀の人為的付加は起こっていないと考えられる。一方、土壤断面ごとの水銀の垂直的分布は、土壤生成環境によって規定されると考えて説明できるのではなかろうか。

後藤(1986)は、九州の各種土壤の水銀含量を累積度数分布図に表わしてみると、土壤母材に依存する範囲=native=A、自然界の環境による増加を示す部分=back-ground=B、および人為的な汚染レベル=abnormal=C

の3部分に分けられるとして、それぞれの範囲をA: 3-48ppb, B: 49-104ppb, C: 105-473ppbと示した。本研究の花こう岩土壤の場合は、図-2のようで、A: 15-75ppb, B: 76-214ppb, C: 215ppb-に、形の上だけについては、分けられる。後藤のA, B, Cの範囲とこのデータの差異は、おそらく土壤および調査地の気候条件の違いに基づくのであろう。ただし、本研究の累積度数分布図にA, Bに似た部分はあるけれども、そのA, Bを土壤母材に依存する範囲と自然界の循環による範囲に分けることはできない。この場合、水銀の多いNo.1と、少ないNo.4の測定値から明らかなように、A, B両部分ともに母材と土壤生成作用の両方の影響を受けているものと考えられる。なお25ppb きざみの度数分布を見ると、25-50ppbに最大のピーク、125-150ppbに次のピークが認められた。

(2) 土壤断面内の水銀分布の特徴

各断面の水銀の垂直分布を図-3に示した。第1に目立った点は、最表層の分析値を欠いているNo.2および他の1地点(No.8)を除き、最表層は、次表層より水銀含量が高いことである。未耕地においても表層の水銀が多

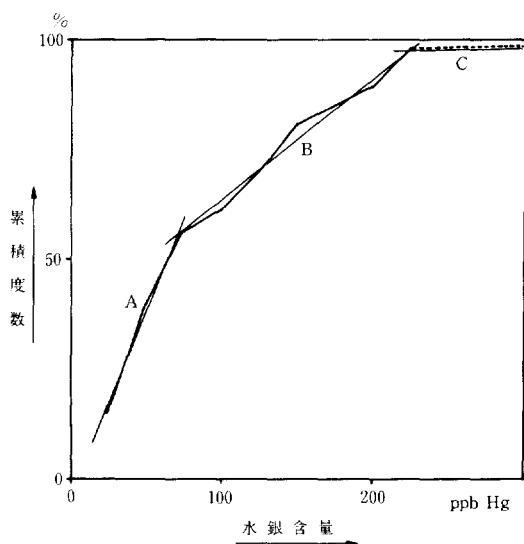


図-2 花こう岩残積土及び崩積土の水銀含量の累積度数分布図（全試料点数を100として%表示）

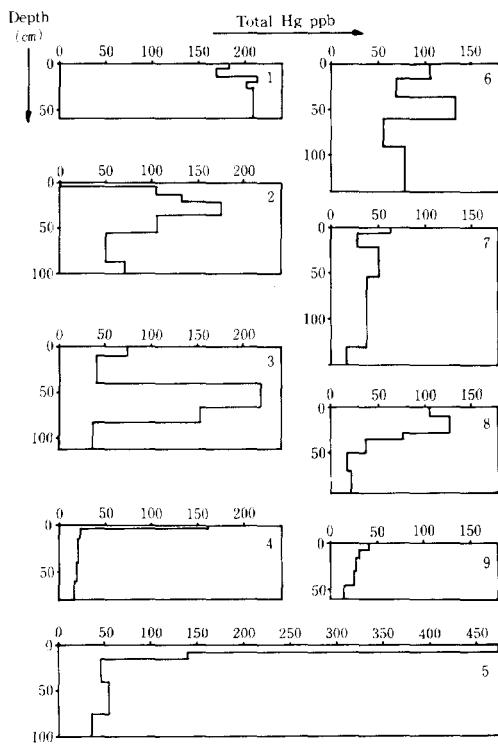


図-3 花こう岩残積土及び崩積土中の水銀の垂直分布
(各図の右上部の数字は地点番号)

いことは一般的と考えられる。ただし、最表層はその下層より一般に容積重が低いので、容積あたりの含量は図示された割合よりも低いはずである。No. 8は他の地点と異なり、山麓斜面のため侵食によって最表層を失っている可能性がある。No. 5-A11層の水銀が他の値と大きく離れている理由は、この地点は現在林地になっているが、古い時代の城跡で、過去の人為的影響を受けたことによると推定される。

第2に目立った点は、2地点(No. 4, 9)を除き、下層において水銀含量の極大がみられることである。その深さは、14-20cm, 19-35cm, 40-65cm, 40-75cm, 36-60cm, 21-53cm, 10-29cmとかなりばらつくが、全体として14-40cmに始まり、20-75cmで終っている。極大値の高さは土壤により異なるが、極大値の存在は黄色土に限らず岩屑土にも認められ、おそらく、ごく新しい土壤を除き、均質な母材から生成した鉱質土にはしばしば見られることと推定される。例外的に極大のみられないNo. 4, 9の土壤は、水銀がごく乏しく、定量の限界にかなり近くて、層位による差を見出しづらいことと、雨量係数がやや低く水銀の移動が他の地点ほど著しくないことが関係している可能性がある。さらに最下層で再び極大をもつ土壤がいくつかあるが、他の土壤においても母岩に近い深層まで調べれば同様の傾向がみられるかもしれません。

(3) 土壤中の水銀分布と気候条件

表3から土壤水銀分布は、大略、東高西低のように見えた。このことから気候条件との関係がうかがえたので、地点別の年平均気温と、各層位の水銀含量の地点別算術平均の関係を調べた。図-4のように、気温が高いほど

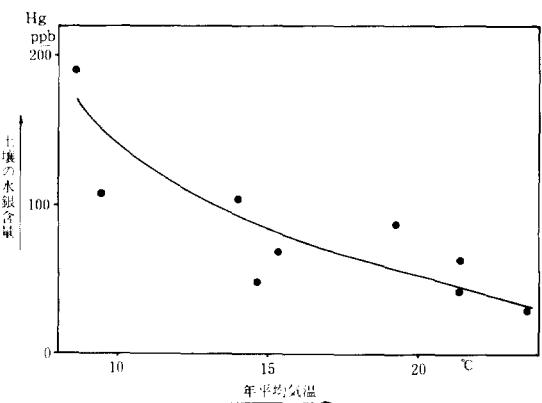


図-4 地点別土壤の水銀平均含量と年平均気温の関係
(花こう岩由来の残積土および崩積土の場合)

水銀の含量が低い傾向がある。三重のNo.1の方が新潟のNo.2より高い含量を示し、屋久島内のNo.3とNo.6の比較でも、標高が高く気温の低いNo.3の方が高い含量を示すことから、単に東高西低ではなく、気温の高低が土壤水銀に影響していると考えられる。

前節で述べたように土壤中の水銀の垂直分布には極大がみられるが、極大部分の水銀の量には、雨量係数(=年降水量(mm)/年平均気温(°C)、表1から求めた)との関係が認められる。例えば、屋久島のNo.3では同係数が357、同島のNo.6では191であり、図-3をみると明らかなように対応する水銀の極大部分は同係数が大きいほど大きい。図-3にみられる土壤断面内の水銀分布の極大部分の大きい順に地点番号を示すと次のようにある(かつて内は雨量係数)。

No.3 (357) > No.2 (213) > No.6 (191)

> No.5 (108) > No.7 (96) > No.1 (372)

この中でNo.1が例外である。理由として、この土壤は土性が粗いことと母岩までの深さが浅いことからみて土壤生成の時間が短い未整土(Lithic Uderthentsに分類される)なので、雨量係数が大きい割合には水銀の集積層が発達する時間がなかったと考えてよいのではないか。以上の諸事実から、わが国の気候条件では、水銀は降水とともに徐々に下層に移動し、15~70cmの深さに集積層を生成し、その集積量は雨量係数、つまり降水の下方浸透量に左右されると考えられる。

(4) 土壤の理化学性と水銀分布

水銀含量は林地土壤の表層が高いことから、腐植との関係を調べる必要がある。既往の報告には両者の密接な関係を指摘したものが多い(例、McKEAGUE and KLOOSTERMAN, 1974; GOTOH et al., 1978)。そこで、土壤の有機炭素と水銀含量の関係を調べた(図-5)。

その結果、予期に反して、炭素と水銀含量の間に何ら有意な関係を見出すことができなかった。この結果は、カナダのチエルノショームおよびルビソルなど27断面、89点の土壤についてのGRACEY et al. (1974)の結論、ギリシャの11断面、54点の土壤についてのHAIDOUTI et al. (1985)の水銀と有機炭素の間に有意な相関が認められないという結果と一致している。以上の結果から、表土には通常下層土より多くの有機物が集積していることと、表土の水銀含量(埋没A層を含めて)がやや高いことが、重なり合っている場合に見かけ上炭素と水銀の高い相関がみられるものと考えられる。したがって、両者の相関の高い土壤と、低い土壤があるのであろう。

粘土含量と水銀含量の間に有意の相関が認められる

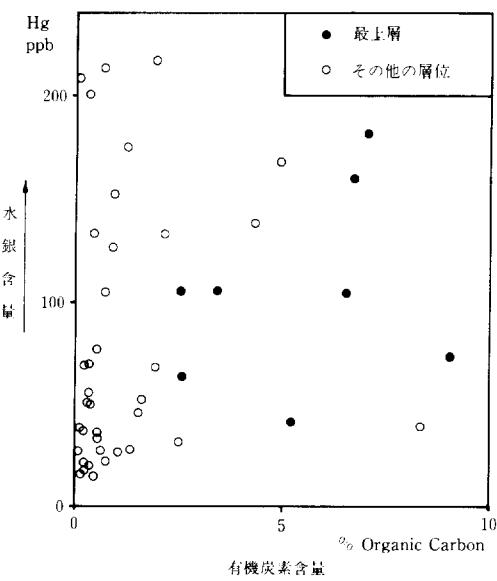


図-5 花こう岩を母材とする残積土及び崩積土中の有機炭素と水銀の関係

いうGRACEY et al. (1974)などの報告があるが、本調査では有意の関係は認められない。No.1試料の粘土含量は低いが水銀含量は高く、No.9の粘土は多いが水銀は少ない。No.2のように粘土、水銀ともに高い土壤もあれば、No.4のように両者ともに低い土壤もある。この結果は、HAIDOUTI et al. (1985)の結果と一致している。本実験結果ではUltisolの場合には水銀の集積層とアルジリック層がたまたま一致している。GRACEY et al.の研究では、アルジリック層をもつ土壤が多かったので、粘土含量と水銀含量の関係が見かけ上強く現われたのではないか。No.3, 5, 6, 8のようなInceptisols(DystrochreptsやHaplumbrepts)の場合はほぼB1, B2層=カンピック層付近にピークが見られる。したがってInceptisolsを中心にして試料を集めれば、ギリシアの例のように粘土と水銀の関係はあまりないことになるのであろう。以上のように、本実験の結果からは、水銀はB層付近に集積する傾向が認められるが、粘土の集積の有無と直接的関係は認められなかった。

土壤のpH(H₂O, KCl)および遊離酸化鉄(タム液可溶)と水銀の関係も明らかではなかった。

2. 花こう岩を母材としない鉱質土中の水銀

前節で明らかになった土壤中の水銀分布と気候条件の関係が、さらに広い地域で成立するかどうかについて、花こう岩以外の母材から生成したボドゾルやラトソルを

含む諸土壌について、次に検討した。分析結果は表一-4に示した。

(1) 土壤生成環境と水銀の分布

土壤断面内の水銀の分布は図-6のようである。

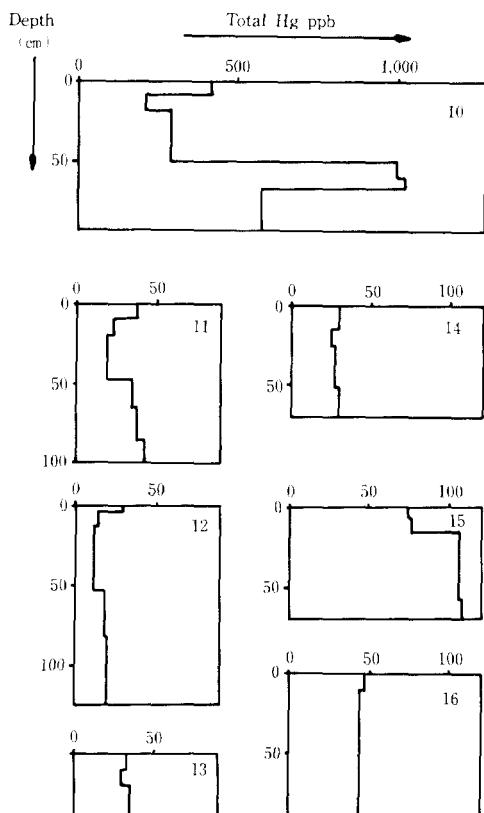


図-6 花こう岩を母材としない鉱質土中の水銀の垂直分布(図の右上部の数字は地点番号)

No.10のポドゾル中の水銀は、212—1,020ppbで、花こう岩残積土に比べてけた違いに高い含量を示した。水銀含量はA1層で高く下層に極大がみられる点は前節の土壤と同様であるが、このポドゾルのB1hおよびB2i層における集積が著しく、同じ層位に有機物、鉄および粘土が集積しているので、一見すると水銀の集積はポドゾル生成作用により説明できるかのようである。しかし、同一地点における大崎(1977)の観察によると、断面内の礫の種類は、上部では硬砂岩が、下部では頁岩が圧倒的に多い。また、頁岩の水銀含量は平均400ppb、極端なものでは10ppmというように他の岩石に比べて著しく高いという報告が多い(BAKER et al., 1975; IIMURA, 1981)。以

上の点からみて、このポドゾルの高水銀含量は、ポドゾル化作用、冷涼な気候条件だけでは説明できず、むしろ母材に原因を求める必要があろう。

他の土壤のうち、No.15はやや高い水銀含量を示すが、その原因は頁岩に近い細粒の第三紀層を母材としていることによるのであろう。

その他の土壤は、洪積層、千枚岩、玄武岩を母材としており、その水銀含量はごく低く、11—46ppbの範囲にある。また断面内の変化は、花こう岩土壤よりも小さく、最表層および下層の極大部のピークは高くない。

洪積層堆積物を母材とするものは、No.11, 13, 14である。No.11は、他の2土壤より年平均気温が低い地域に分布しているが、水銀含量は3地点で大差がない。しかし、洪積層を構成する母材が地域によって異なるので、土壤の水銀含量に気温の影響がなかったと断言できない。雨量係数については、No.11で128、No.13と14で87であり、これは下層の水銀のピーク高に影響を与えていていると考えられる。

花こう岩以外の鉱質土の水銀分布に関する以上の事実は、前節3-(2)および(3)の知見を否定するものではなく、むしろ補足する結果となった。また、自然の未耕地土壤においても、土壤の種類によって水銀含量に大差があることが明らかになった。

(2) 土壤の理化学性と水銀

ポドゾル以外の土壤については、表4に示すように水銀と有機炭素、粘土、鉄、pHなどとの有意な関係は認められない。ポドゾルについては、外見的には有機炭素、粘土、鉄と水銀含量の増減が平行するが、(1)で述べたように母材の影響を無視できないので、両者を単純に結びつけるわけにはゆかない。

3. 有機質土中の水銀

水銀と有機物との親和性を強調する報告が多いので、有機物含量がとくに高い土壤を2種選び水銀を測定した。その結果を表-5および図-7に示した。

No.18の美唄の高位泥炭土の水銀は、重量単位で表示すれば32—180ppbの範囲にあり、表層15cmに多く、その下層ではごく少ない。これに対してカナダの黒泥土の水銀は、重量単位の表示では138—505ppbで、下層土の水銀は美唄に比べ1けた高い値を示している。

泥炭土や黒泥土の容積重が通常の鉱質土の1/10くらいの低い値であることと、上記の重量単位で表示された水銀含量を考慮すると、カナダの黒泥土の容積あたりの水銀含量は花こう岩残積土とはほぼ同様であり、美唄の泥炭土のそれは1けた低い値を示すことになる。この2種の

表-4 花こう岩を母材としない鉱質土の総水銀含量と理化学性(乾土あたり)

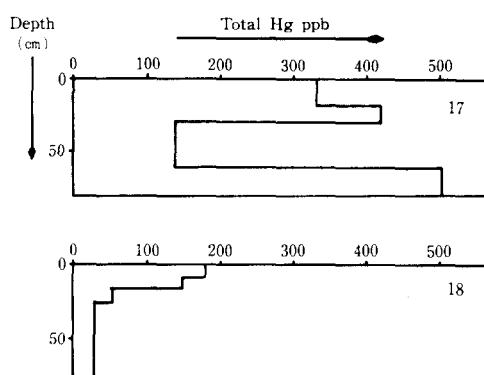
地点番号	試 料	深 さ	総 水 銀 Hg	有機炭素 %	粘 土 %	pH		タム液可溶 Fe ₂ O ₃ %
						H ₂ O	KCl	
10*	A1	0- 8	415	—	—	—	—	—
	A21	18	212	3.4	11	3.8	2.9	0.19
	A22	50	281	3.3	11	3.9	3.1	0.39
	B1t	60	996	8.5	10	4.7	3.8	5.36
	B2t	67	1,020	6.1	21	4.7	4.4	4.17
	B3	95	577	3.6	14	5.0	4.6	2.42
11	A11	0- 10	37	3.9	32	5.2	4.1	—
	A12	20	23	1.8	33	4.8	3.9	—
	B21t	45	19	1.8	43	4.8	3.9	—
	B22t	65	34	0.5	50	5.1	4.0	—
	B31	85	37	0.4	51	5.0	4.0	—
	B32	100	42	0.3	46	5.0	4.0	—
12	A1	0- 4	29	4.3	25	4.4	3.5	0.20
	A2	13	14	1.2	26	4.5	3.5	0.36
	B21t	53	11	0.6	40	4.8	3.6	0.21
	B22t	82	18	0.4	35	4.8	3.6	0.15
	B3	125	19	0.3	26	4.8	3.7	0.12
13	Ap1	0- 11	33	2.7	27	4.4	3.5	—
	Ap2	20	30	1.0	28	4.4	3.5	—
	C	20+	35	0.7	54	4.1	3.7	—
14	A1	0- 15	30	1.4	31	4.6	3.6	—
	A3	25	25	0.9	39	4.7	3.7	—
	B1t	51	27	0.6	60	4.6	3.7	—
	B2t/C	51+	30	0.5	62	4.7	3.7	—
15	A1	0- 6	74	1.7	18	4.1	3.5	—
	A3	15	76	1.2	23	4.2	3.7	—
	B1t	58	106	0.5	36	4.7	4.1	—
	B2t	58+	108	0.3	39	5.1	4.1	—
16	Ap	0- 10	46	2.7	63	6.2	5.3	0.78
	B2	90	43	1.1	73	4.8	4.0	0.88

*) No.10試料の有機炭素、粘土、pH、Fe₂O₃の分析値は山本克己氏による

土壌の例からみると、KERNDORFF et al. (1980) の研究

表-5 有機質土の総水銀含量

試 料	総水銀	有機炭素	pH (H ₂ O)		
				地点番号	層位
	cm	ppb	%		深さ
17	Oa1	0-18	332	42.8	6.9
	Oa2	30	421	48.2	6.2
	Oa3	60	138	49.4	5.6
	Oa4	60+	505	35.2	5.3
18	Oe	0-8	180	32.5	4.6
	Oi1	15	148	56.1	4.4
	Oi2	25	55	56.0	4.1
	Oi3	37	32	50.6	4.1
	Oi4	80	32	41.5	4.0

図-7 有機質土中の水銀の垂直分布
(右上部の数字は地点番号)

結果はあるけれども、有機物と水銀の親和性に疑問が残る。

カナダの黒泥土と美唄の泥炭土の水銀含量の差は、構成材料（この場合の黒泥土は木質泥炭のよく分解したもの、泥炭土は未分解のミズゴケ泥炭）、鉱質成分の混入度合の他に、生成年数の違いを原因にあげることができるが、今のところ決定的な証拠とするに至っていない。加藤（未発表）によるとカナダの黒泥土のC-14年代は、Oa2層：2,550年 BP, Oa3層：4,240年 BPの値である。これに対して、山田（1958）によれば、北海道の泥炭の生成

速度は0.9-1.0mm/年であるから、カナダの黒泥土試料より1けた集積速度が速い。いいかえれば、同じ厚さの土壌が生成するために必要な年数は、カナダの黒泥土は美唄の泥炭土の10倍である。このことは、おそらく土壌の水銀含量に影響するであろう。

美唄の泥炭土の下層土では、花こう岩土壌のように水銀含量の極大値が見られない。その理由は、このような泥炭地の地下水位は15cm付近の深さにあり、地表からの水の浸透とその後の乾燥が起こらないことによると考えられる。

IV あとがき

MCNEAL and ROSE (1974) の Pennsylvania の岩石および土壌の水銀に関する研究によれば、土壌の水銀含量は岩石よりはるかに高く、それは主として降水から供給される水銀が土壌に吸収されるなどの現象、つまり降水-土壌-大気間の水銀循環によって説明されている。この関係は大略、図-8のように表わされよう（後藤、1982

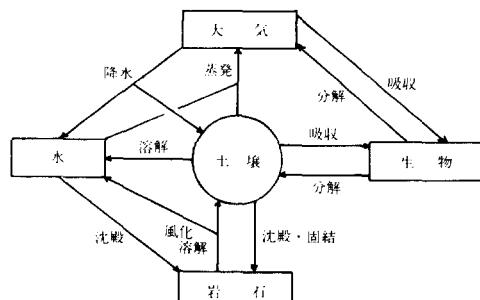


図-8 自然界の水銀循環模式図

を一部簡略化した）。本研究の花こう岩残積土の場合、水銀の平均値は TAYLOR (1964) の示した花こう岩の平均水銀含量にごく近いので、土壌における雨水、大気などからの水銀の濃縮が起こっているとは考えにくい。これは、わが国の花こう岩残積土では濃縮が起こっていないか、現在の收支平衡状態が地球上の平均値に近いためか、あるいは Pennsylvania では岩石の水銀がとくに乏しく外から加わる水銀が何等かの原因で多くなっているかのいずれかであろう。これらの関係を明らかにするには、新鮮な母岩、大気、降水の水銀含量を知ることが必要であろう。

今回の試料については、水銀と有機物および粘土との有意な相関は見出されなかった。しかし、ヒューミン酸による水銀の吸着など (KERNDORFF et al., 1980) の報告

もあるので、他の種類の土壤では有意かもしれない。ヒューミン酸と水銀の関係を明らかにするためには、土壤中の水銀の形態の研究も必要となろう。

硬砂岩・頁岩を母材とするポドゾルの例のように、母材の違いによって土壤の水銀含量には大差があった。わが国の未耕地土壤について、種類ごとに水銀の分布を確かめておく必要があろう。

花こう岩残積土の下層にみられる水銀の極大値と雨量係数の間には密接な関係が見出された。また極大層は Ultisols に限らず、Inceptisols や Entisols にもみられたので、これは高々千年以内、おそらく数百年以内の短期間に生成すると推察される。この点については実験的に確かめる方法があるかもしれない。また花こう岩残積土の水銀含量が調査地点の年平均気温と逆の関係にあった理由については、図一 8 の土壤から大気へ、あるいは土壤から水への水銀の動きが促進されるためか、または大気から降水を経て土壤に供給される水銀が少ないためかについては、全く不明で今後の検討を待つほかない。ただ、実験的には LANDA (1978) によると、土壤に硝酸水銀を多量に加えて、長期間放置した場合、10-35°C の間では高温ほど水銀の揮散が多いことが知られているので解明の道は開けるであろう。

謝 辞

研究とそのとりまとめにあたり、農業環境技術研究所速水和彦土壤管理科長、後藤重義微量要素動態研究室長には御校閲を、尾和尚人多量要素動態研究室長には御意見を、元東京大学農学部遠藤健治郎講師には分析について、加藤好武技官には黒泥土試料の入手、太田健技官には有機炭素の分析に多くの御援助を頂きました。ここに記して深く謝意を表します。

引用文献

- 1) BAKER, D. E. and L. CHEN SIN (1975) : Chemical monitoring of soils for environmental quality and animal and human health. *Advances in Agron.*, **27**, 305-374
- 2) 土壤養分分析法委員会編 (1970) : 土壤養分分析法. p. 108-109, 316-330 養賢堂、東京
- 3) FLANAGAN, F. J. (1969) : U. S. Geological Survey standard-II. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 81-120
- 4) FLEISCHER, M. (1969) : U. S. Geological Survey standard-I.
- Additional data on rocks G-1 and W-1, 1965-1967. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 65-79
- 5) GRACEY, H. I. and J. W. B. STEWART (1974) : Distribution of mercury in Saskatchewan soils and crops. *Can. J. Soil Sci.*, **54**, 105-108
- 6) GOTOH, S., S. TOKUDOME, and H. KOGA (1978) : Mercury in soil derived from igneous rock in northern Kyushu, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **24**, 391-406
- 7) GOTOH, S., H. OTSUKA and H. KOGA (1979) : Volcanic influence on mercury in soils of Kagoshima, southern Kyushu, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **25**, 523-537
- 8) 後藤重義(1982) : 土壤環境と水銀、日本土肥誌, **53**, 550-558
- 9) 同 (1986) : 肥料資材による土壤環境の水銀汚染とメチル水銀生成の可能性、肥檢回報, **38**(4), 1-16
- 10) HAIDOUTI, C., V. SKARLOU and F. TSOULOUCHA (1985) : Mercury contents of some Greek soils. *Geoderma*, **35**, 251-256
- 11) IMURA, K. (1981) : Background contents of heavy metals in Japanese soils. Heavy Metal Pollution in Soils of Japan (eds. Kitagishi, K. and I. Yamane), 19-35. Japan Sci. Soc. Press, Tokyo
- 12) 岩佐安(1973) : カンボディアの暗赤褐色のラトソル、ペドロジスト, **17**(1), 16-25
- 13) 同 (1976) : アマゾニアにおける土壤及び粘土鉱物に関する技術協力総合報告書, p. 1-177 国際協力事業団、東京
- 14) KERNDORFF, H. and M. SCHNITZER (1980) : Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1701-1708
- 15) LANDA, E. R. (1978) : Soil water content and temperature as factors in the volatile loss of applied mercury(II) from soils. *Soil Sci.*, **126**, 44-48
- 16) McKEAGUE, J. A. and B. KLOOSTERMAN (1974) : Mercury in horizons in some soil profiles in Canada. *Can. J. Soil Sci.*, **54**, 503-507
- 17) MCNEAL, J. M. and A. W. ROSE (1974) : The geochemistry of mercury in sedimentary rocks and soils in Pennsylvania. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 1759-1784

- 18) 中島秀治・越野正義 (1982) : 汚泥、肥料、土壤、植物体中の水銀濃度と分布、農技研肥料化学科資料239号, p.15-55
- 19) 西末雄・堀本能之・中野信雄 (1974) : 燃焼法による有機物中の微量水銀分析法の改良、分化, **23**, 386-391
- 20) 農技研土壤第3科 (1983) : 農耕地土壤の分類 第2次案改訂版, p. 1-75
- 21) 農水省農産課 (1979) : 土壤環境基礎調査における土壤、水質及び作物体分析法, p. 1-44
- 22) 大崎明宏 (1977) : 土壤第3科51年度成績, p.95-97, 農技研土壤第3科, 東京
- 23) SOIL SURVEY STAFF (1975) : Soil Taxonomy. USDA Agriculture Handbook, **436**, 1-754
- 24) TAYLOR, S. R. (1964) : Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285
- 25) 喜田村正次 (1976) : 水銀, p. 1-426 講談社, 東京
- 26) 渋谷政夫・小山雄生・渡辺久男 (1978) : 重金属測定法, p.179-202, 314-315 博友社, 東京
- 27) WEISS, H. V., M. KOIDE and E. D. GOLDBERG (1971) : Mercury in a Greenland ice sheet : Evidence of recent input by man. *Science*, **174**, 692-694
- 28) 山田忍 (1958) : 火山噴出物の堆積状態から見た沖積世における北海道火山の火山活動に関する研究, 地団研専報第8号, p. 1-40

Mercury in Some Uncultivated Soils from Granitic Rocks in Japan

Yasushi IWASA*, Hideharu NAKAJIMA** and Yoji AMANO*

Summary

Our knowledge of mercury in the geochemical cycle is small. The purpose of this paper is to present some new data on soil mercury in connection with pedogenetic environment. This may provide background informations on mercury in soils at the time to estimate the addition of mercury from outside sources in the future.

The samples

The samples were 86 soils from 18 forest soil profiles. These were an Entisol, 5 Inceptisols, 2 Histosols, an Oxisol, a Spodosol and 8 Ultisols, all of which, except Histosols, were well-drained soils. Their moisture regime was udic, and the temperature regimes were frigid, mesic, thermic, hyperthermic or isohyperthermic.

They were divided into 3 groups. Group I consists of residual soils derived from granitic rocks in various parts of Japan. Group II samples were taken from mineral soils developed from other parent materials than granite, in which were included an Ultisol from Brazil and an Oxisol from Cambodia. Group III samples were organic soils including a Histosol from Canada.

The samples were air-dried and ground to pass a 0.15mm screen.

Mercury determination

The analytical method used for mercury in mineral soils was a dry combustion-direct flameless vapor atomic absorption technique by a Hitachi-501 AA Spectrometer to which Zeeman effect was applied for adjusting the background level. The method used for mercury in organic soils was a dry combustion-gold amalgam-flameless atomic absorption technique by a Rigaku Hg-Spectrometer.

Special care was taken to minimize the loss or gain of mercury during the sample preparation and analytical procedure.

Results

1) Mercury in Group I soils ranged from 15ppb to 214ppb, which were lower than mercury in USGS rock standard-I G-1. The arithmetic mean was 83.2ppb, which was nearly equal to mean mercury content to the continental crust, basalt or granite as described by Taylor (1964). Consequently these soils might be considered not to be enriched in mercury from outside source.

2) Mean mercury content of horizons for each profile in Group I increased with decrease in the mean annual temperature for each site.

3) Surface soils contained higher mercury than the subsurface soils. Subsurface soils

* National Institute of Agro-environmental Sciences. Yatabe, Ibaraki, 305 JAPAN

** Tohoku Agric. Expt. Station. Morioka, 020-01 JAPAN

frequently had minimal value of mercury in each profile.

4) In Group I, maximal values of mercury were found in horizons with mean depth between 26cm and 48cm. The accumulations of mercury in subsoils were high in soils with high rain-factors (annual precipitation/mean annual temperature). The relative accumulation of mercury in subsoil followed the series (the rain factor is shown in the parenthesis), i.e.,

$$\begin{aligned} \text{No.3 soil (357)} &> \text{No.2 (213)} > \text{No.6 (191)} > \text{No.5 (108)} > \text{No.7 (96)} \\ &> \text{No.1 (372)} \end{aligned}$$

The No.1 soil was an exception. This may be attributed to the shortest time for the soil profile development among the soils studied here, since this soil was only one immatured soil, a Lithic Udorthent.

5) No significant correlation could be found between mercury content and such soil properties as organic carbon, clay, free iron oxides or soil *pH*.

6) The No.10 Spodosol in Group II had high mercury content by a factor of up to 10 comparing with other soils. This may be attributed to the high mercury content in the parent material, the Paleozoic shale.

7) The high-moor peat soil, or a Sphagnofibrist in Group III, had ca. 1/10 of mercury in soils of Group I, when the bulk densities were taken into account. This value was also much lower than mercury in the Borosaprinst from Canada. No maximal value of mercury was found in the subsoil of the Sphagnofibrist. This seems to show that downward movement of mercury may be impossible due to the high groundwater table in the peat moor.