特集2・土壌・底泥中の重金属－動態モデル、汚染の事例から修復技術まで－

底泥中の水銀・鉛汚染の事例

藤 川 陽 子*

本報は、環境の重金属汚染の事例研究を行うものである。ここでは、第一に、わが国における重金属汚染の傾向とその影響について簡略に触れる。続いて、水銀汚染による公害病事件として最もよく知られた水俣病事件をめぐり、特に水俣周辺の海洋堆積物の水銀等による汚染について論じる。これらの報告は、各種の文献ならびに著者らの学会報告（既報）に基づいている。

1. はじめに

重金属による水環境および土壌・底泥等の汚染は、鉱工業の発展期にあった日本国内において、水俣病（熊本県ならびに新潟県における有機水銀中毒）、イタイイタイ病（富山県におけるカドミウム中毒）等に代表される深刻な被害をもたらしてきた。その後、製造工程の見直しや環境モニタリングの体制と技術の整備、規制の強化に伴い、産業公害に起因する急性の中毒事件はわが国の国内においては、影をひそめている。

重金属は、自然界においてその化学形態こそ変化するが、有機系の汚染物質とは異なり、本質的に消滅することはない物質である。そのため、規制の進んだ現在のわが国においても、人間活動由来の有害重金属が、身の回りの環境に広く薄く存在している。過去に使用された重金属が環境中に残留している例として、1960～1970年にかけて国内で使用された農業に由来する水銀が農用地や侵食土壌の流入先の湖沼底泥中に残留・検出されている^{1, 2)}。水俣病・イタイイタイ病の発端となった水銀やカドミウムも、急性中毒発生期に比べ希釈され、また水銀についてはその大部分が無機化された化学形としてではあるが、環境中に残留している³⁻⁵⁾。著者らも国内

各地の田園地帯の表層土壌において人間活動由来の鉛の蓄積傾向を検出している^{6, 7)}。その他、事業場等の跡地等に多量・高濃度の重金属が検出される例も後を絶たない⁵⁾。

大気を経由して拡大する汚染の存在も無視できない。化石燃料・廃棄物等の燃焼等から放出された水銀は大気中の水銀濃度への寄与が大きく（米国において87%は人間活動由来⁸⁾）、そのため遠距離を輸送される。有鉛ガソリンの使用禁止以後、近年の日本国内においては、大気中の主要な鉛の発生源は廃棄物の焼却に起因するものとの報告があるが⁹⁾、一方でアジア諸国から大気圏を経由して輸送される鉛が国内で検出されている¹⁰⁾。北米においては、例えばカナダの一部地域で地表に沈着する鉛の50%は合衆国の産業活動等に由来して放出されたものという報告がある¹¹⁾。

このような低濃度かつ持続的な汚染の実態に対して、重金属の毒性研究においては、低レベルの慢性的な曝露の影響が指摘されてきている。例えば、中毒症状を引き起こす閾値以下の鉛やメチル水銀の曝露レベルにおいて、小児の認知行動の発達に影響が生じることが見出されている（仲井ら¹²⁾による解説参照）。鉛に関しては、その影響には閾値がないかもしれない、という指摘さえある¹³⁾。カドミウムについても、低濃度長期曝露による発ガンおよび腎機能障害について、諸説あるものの、関与が指摘されている¹⁴⁾。なお、PCB、ダイオキシンその他の内分泌攪乱物質（いわゆる環境ホルモン）もこれら低レベルの重金属と同様に行動奇形を誘発することが指摘されている¹²⁾。

さて、現代の生活環境は、重金属、内分泌攪乱物質、各種の水質汚濁物質や放射能により複合的に汚染されている。ともすれば、世間一般の関心は、その時々々の時流や事件を反映し、時には環境ホルモン

*京都大学

Yoko FUJIKAWA

汚染、時には放射能汚染の影響に向けられる。しかし、汚染の科学的な影響評価においては、複合汚染の全貌をふまえ、互いに交絡する要因を見落とさない評価が必要とされる。そのためにも、環境汚染の程度を幅広く分析することが必要である。

なお、実環境の汚染の程度を明らかにすることは、環境を保全し、公衆を有害物質による悪影響から保護する研究を進める上で重要ではあるが、あくまで「出発点」にすぎない。これは、環境汚染の程度とヒトの汚染物質の曝露レベルは、単純な相関関係にあるとは必ずしも言えず、人間行動や汚染物質の bioavailability 等に依存するためである（例えば米国における土壌の鉛汚染と曝露モデル構築の事例を参照¹⁵⁾）。汚染の程度から、ヒトの曝露を推定する研究は極めて重要ではあるが、本稿では紙数の都合もあり、その方面の研究には言及していない。

2. 水銀による海洋堆積物の汚染の事例 —水俣湾周辺海域を中心に—

本節では、水俣湾隣接海域における底質に吸着した水銀の移行について、著者らの国内外の学会報告（既報）ならびに文献調査にもとづいて、紹介する。ここでは特に、水俣湾から周辺海域への底泥汚染の拡大の機構を中心に、考察を行った。

なお、水俣における環境汚染の実態とその影響は、非常に複雑であり、未だに解明されていない事象も少なくない。また、本報で触れる事象は、水俣病事件のごくごく一端を反映するにすぎない。事件の全貌に関しては、有馬¹⁶⁾ および西村他¹⁷⁾ の成書、熊本県の報告書¹⁸⁾ 等を参照されたい。

2.1 水俣湾における水銀汚染の経緯

水俣湾における環境汚染の経緯を概括すると以下のようなになる。

水銀放出源・放出の推移：水俣における水銀の放出源は、主にチッソ(株)水俣のアセトアルデヒド工程であり、その他の放出源としてチッソ(株)水俣の塩化ビニル工程¹⁶⁾ ならびに水銀回収を実施していた水俣化学があった¹⁹⁾。水銀を含む廃水の放出先は百間港（水俣湾）、丸島港（八代海に対面）、水俣川（八代海に流出）等で、放出源・放出先ともに年により複雑に推移していた。チッソ(株)水俣のアセトアルデヒド工程からの水銀放出は、1932年に開始され1968年に終わっている。水俣化学からの水銀放出は1953年から1974年までである。

水俣病を発生させたメチル水銀の主要な発生源と言われるアセトアルデヒド工程の生産量は1956年ごろから著しく増加し、それに伴って工場外に放出される水銀も増加したと言われる¹⁶⁾。西村ら¹⁷⁾ は、この頃に行われた製造工程の変更により、工程内でメチル水銀生成率が増加し、全体のアルデヒド生産量の増加とあいまって系外に放出されるメチル水銀量が増加した結果、急性のメチル水銀中毒患者の多発を促した、と推定した。

底泥中の水銀の分布：水俣湾内に堆積した工場由来の水銀量は、藤木ら（熊本大・当時）の調査より、70～150 t と推定された。1985～1987年に熊本県により、最も水銀濃度の高い第2工区の底泥浚渫が行われた。なお、水俣湾442.3ha（H7年時点）のうち、25ppmを超える水銀濃度の底泥でおおわれていた面積は、209.2haであった¹⁸⁾。この汚泥浚渫を含む事業全体が、水俣湾環境復旧事業であり、その経緯については本特集の中島の報文に詳しい。水俣湾に蓄積した水銀の湾外拡散が懸念されたため、八代海全域にわたり底泥の調査が行われてきた^{3, 20-22)}。これらの調査は、八代海底泥中の水銀濃度の上昇を示しており、水俣由来の底泥中の水銀は徐々に周辺海域に流出していることがわかる。

アセトアルデヒド工程停止後の周辺海域底質中の水銀の大半は無機水銀であったと考えられる。たとえば、Sakamotoら²³⁾ は、1977年から1993年にかけて採集した水俣湾及び八代海の堆積物中の有機水銀及び総水銀濃度を測定し、有機水銀の比率は水俣湾で1～2%、八代海で2～13%であったと報告している。一方、Tomiyaasuら³⁾ の報告によると、1996年に採取した八代海の底泥中の水銀の大部分（99%）は無機水銀であり、1%が有機水銀である。実際、底泥中では、主として微生物の作用により無機水銀から有機水銀が生成するとされ、これについては、Jensenら²⁴⁾ の報告以来、現在にいたるまで多数の研究が行われている。

2.2 堆積物コアから見た水俣湾・八代海における水銀のマクロな環境動態

ここでは、著者らの採取した堆積物コア中に見られる水銀濃度分布をもとに、水銀の水俣湾・八代海におけるマクロな環境動態について考察を行う。先にも述べたように、水俣の環境汚染の機構等については、問題の大きさに比して、学術的な観点から十分な解明がなされているとはいいがたい。従って、

図-1 水俣湾周辺図
水俣湾環境復旧事業以前

以下に述べる事項も、学会の定説といったものではなく、環境調査の結果に基づく一つの見解である。

図-1に水俣湾環境復旧事業以前の水俣湾近辺の地図を示す。図中にSt-1 (Station 1) としているのは、1997年および1998年に著者らが堆積物コアを採取した場所で、湾奥の工場廃水排出口から約4 km・深度27 mの地点である。ここでは、この結果をもとに、水銀の水俣湾・八代海におけるマクロな環境動態について考える。

図-2に著者らが上述のSt-1で1997年および1998年に採取したコア中の水銀濃度の深度分布を示

す。図の縦軸のコア長に対応する部分は、コアの各層の堆積年代に換算してある。なお、堆積年代測定は、鉛-210の測定（京都大学原子炉実験所の低エネルギーガンマ線測定用ゲルマニウム半導体検出器を使用）によって行った。1997年と1998年に採取したコアは、年あたりの底泥沈着率自体は3割弱程度異なっていたが、堆積年代と水銀濃度のプロファイルは図-2に明らかなように相互によく一致した。

図-2には、チッソ(株)水俣のアセトアルデヒド工程からの水銀損失量の累積値（有馬の資料¹⁶⁾から計算したもの）も併せて示している。なお、ここで言う水銀損失量とは、工程から「損失」した水銀量であって工場から放出された水銀の量ではないが、本論では、この損失量の一定割合が工場外に放出されたと仮定する。更に、損失量の大部分を占めたと考えられる無機水銀のうち、相当部分が水俣湾排水口近辺の底泥に吸着して堆積した、と仮定する。すると、図-2の水銀損失量の累積値はすなわち水俣湾奥に堆積した水銀総量の経年変化の形状と相似であると考えることができる。

図-2に示したコア内の水銀濃度分布は、すなわち年毎のSt-1における「水銀沈着率の経年変化」を表すと考えられる。この「水銀沈着率の経年変化」は、工程からの水銀損失量の累積値、すなわち「各年における水俣湾内の水銀汚染源の大きさ」に対して、約20年遅れで相似なプロファイルを有している。例えば、このSt-1の底泥中の水銀濃度上昇は、コアのプロファイルから見れば1950年代からであるが、

図-2 八代湾内で採取した堆積物コア中の水銀濃度分布とアセトアルデヒド工程からの累積水銀損失量の比較

図-3 年毎の患者発生数とアセトアルデヒド工程からの水銀損失

これは1932年に始まったチッソ(株)水俣工場からの水銀損失(周辺環境への水銀の放出)から約20年たってからである。両者の間の約20年の時間遅れは、水銀を収着した懸濁粒子が水俣湾から観測地点まで移行するのに要する時間と考えられる。

このことは、底質の汚染に関する限り、湾からこのSt-1への水銀の輸送は比較的緩慢な過程であったことを示唆している。St-1は直線距離にして水俣湾奥から約4 km、湾口から約2 km離れており、これから推定すると、水銀が移動する速度は、1年あたり100～200 m程度であったことになる。

上述のような緩慢な水銀の移動は、底泥と強く吸着した水銀が、粒子状物質として沈着と再浮遊を繰り返しながら移動した結果の可能性がある。なぜなら、水俣湾の水は潮流により1日に2回入れ替わる。水銀が底泥から溶出し移動するようなメカニズムであれば、このような状況下で1年あたり100～200 mの移動にとどまることは考えにくい。なお、瀬戸内海の燧灘および播磨灘においては底泥に吸着した重金属の移動は、海底付近の残差流による、との報告がある²⁵⁾。水俣―八代海における粒子状水銀の浮遊と再沈着の繰り返しによる移動メカニズムの可能性は、Kumagaiら²⁶⁾によって指摘されている。

一方、一部の水銀(特にメチル水銀)は底泥に吸着した水銀に比して、水溶性の成分として海水から生態系に迅速に移行し、被害を与えたと考えられる。図-3にチッソ(株)水俣のアセトアルデヒド工程からの水銀損失率(kg/y)の推移¹⁶⁾を水俣病患者の発生率と併せて示す。ここに、水俣病患者の発生率

(人/y)は、1971年までの水俣病多発地区での認定患者発生率と立津他²⁷⁾の調査で発見された患者の各年の発生率の合計数を用いた。図から明らかなように、各年の水銀損失量と患者の発生数は、大きな時間遅れなくよく相関しており、メチル水銀がこの水俣の海洋系において速やかに分布・作用したことを示唆している。なお、図-3でアセトアルデヒド工程からの水銀損失率がピークの年に患者発生率が必ずしも高くはないのは、この頃から水俣湾での漁業の自主規制が行われた影響である。

以上、まとめると、工場から周辺海域に放出された水銀の移行過程は、大まかに2つにわけられると考える。すなわち

- (1) 過程1：放出された有機水銀が、速やかに海水から生態系へと移行し、急性・胎児性のメチル水銀中毒症を多数、発生させた。
- (2) 過程2：水俣湾の底泥に吸着した水銀(大部分は無機水銀)は、水銀放出工程の停止後も、熊本県による底泥浚渫(最も水銀濃度の高い第2工区)が行われる1985年ごろまで、長期にわたり水俣の近傍海域に滞留し、一部は緩慢に隣接海域(八代海)に流出した。底泥の汚染に直接起因する急性メチル水銀中毒の発症例はほとんどなかったと見られる。熊本県による底泥浚渫の結果、この移行経路も現在、消滅に向かっている。

上記(2)の過程は、逆に言えば、底泥等に移行した水銀その他の有害物質は水俣湾に長く滞留し、広大な海洋による汚染の希釈効果はあまり働かなかった、ということも意味する。このような有害物

図-4 水俣からの距離による底泥中鉛の濃度変化 (1994-96年の平均値)

質の一地点への集中が、水俣病という極度な被害をもたらす誘因のひとつともなったことが考えられる。

なお、各種の成書を参照して想像する限り、往時に水俣の工場から水俣湾一八代海に放出された廃水中には、水銀に限らず、BODおよびCOD系の物質、窒素やイオウ分、各種の有害金属が高濃度に含まれていたと考えられる。水銀以外の有害物質については、例えばマンガン・セレン・タリウムなどが工場で作られていたと見られ、初期の水俣病原因物質探索過程でこれらの物質についても検討が行われた。鉛についても湾内の汚染の疑いがある。著者ら²⁸⁾は、水俣湾付近から八代海にかけて異なる距離で採取した底質の重金属濃度を分析した結果、水銀のみならず、鉛が、水俣湾からの距離とともに減少していることを見出している (図-4)。

上記の「複合汚染」を前提とすれば、水俣でしばしば観察された魚貝類の斃死現象¹⁶⁾の相当部分は、滞留した汚泥による底泥付近の環境悪化と汚濁物質による水質汚染の結果であったと解釈できる。西村ら (2001) も指摘するように、水銀を触媒として製造する化学工学的な工程は世界にあまたあったにもかかわらず、特に水俣で甚大な被害を出す結果となったのは、工程内でのメチル水銀の大量生成とともに、複合汚染により生態系が崩壊・改変された結末であった可能性がある。

また、熊本県が水俣湾から水銀を含む汚泥の除去作業を行ったことは、適切であったと考えられる。すなわち、「はじめに」の項でも述べたとおり、水俣一八代海の底泥中では無機水銀が大部分であるというものの、現在でも全水銀の少なくとも1%程

度は有機水銀である^{3, 23)}。近年の低レベルの慢性的な重金属曝露の人体影響の研究成果¹²⁻¹⁴⁾からもわかるように、低濃度のメチル水銀への曝露であっても、人体への影響は無視できない場合が考えられるからである。現時点では、湾内から八代海にかけて、バックグランドレベルを超える水銀がまだ底泥中に残っているが、この影響評価については、熊本県等が実施している環境監視測定結果もふまえて、今後学術的な検討が進んでいくことが期待される。

3. ま と め

本報では、底泥の重金属汚染の一例として水俣湾に由来する水銀汚染の一端について考察した。水俣病を引き起こした水銀汚染は、現時点からは考えられないほど極度のものであった。現在は、水俣の頃に比べ、国内の何処においても環境中の各種の汚染物質の濃度レベルは低下し、汚染による急性影響よりは、低濃度・慢性的の曝露による被害がクローズアップされるようになっている。

しかし、水俣における汚染事件は、学術的な解明は十分に行われていないものの、いわゆる複合汚染とそれによる生態系の擾乱、連鎖反動的な被害の拡大、という極めて今日的な課題を含んでいると考えられる。また、環境の汚染レベルの低下した今でも、汚染物質の人間生態圏への移行、ヒトの健康への影響の発生という枠組みは、水俣のころと現在とで異なる。低濃度のメチル水銀の環境中の移行・分布と人間への影響についても検討課題が残されている。今後の環境保全の研究の推進にあたっては、過去の事例を十分に参考にすることが重要と考える。

(注)本文中で、「底質」「底泥」「堆積物」という用語を用いているが、これらはいずれも、海洋や湖沼底における鉱物、有機物から成る沈積物をさしている。

参考文献

- 1) Nakagawa R., Yumita U.: Change and behavior of residual mercury in paddy soils and rice of Japan. *Chemosphere* **37**, 1483-1487 (1998)
- 2) Matsunaga T., Ueno T., Chandradjith R. L. R. *et al.*: Cesium-137 and mercury contamination in lake sediments. *Chemosphere* **39**, 269-283 (1999)
- 3) Tomiyasu T., Nagano A., Yonehara N. *et al.*: Mercury contamination in the Yatsushiro Sea, south-western Japan: spatial variations of mercury in sediment. *Sci. Total Environ.* **257**, 121-132 (2000)
- 4) Kudo A., Fujikawa Y., Mitui M. *et al.*: History of mercury migration from Minamata Bay to the Yatsushiro Sea. *Water Sci. Technol.* **42**, 177-184 (2000)
- 5) 畑明郎: 土壌・地下水汚染—広がる重金属汚染. *環境衛生工学研究* **15**, 130-135 (2001)
- 6) Fujikawa Y., Fukui M.: Vertical distribution of trace metals in natural soil horizons from Japan I. Effect of Soil Type. *Water Air Soil Pollut.* **124**, 1-21. (2000)
- 7) 岡野善徳, 藤川陽子, 菅原正孝他: 田園地帯の表層土壌に蓄積した鉛の起源—鉛同位体比による検討. 1997年土木学会年次学術講演会 (1997)
- 8) US EPA: Mercury study report to Congress Vol. 1 (1997)
- 9) Mukai H., Furuta N., Fujii T. *et al.*: Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.* **2**, 1347-1356 (1993)
- 10) Takeda K., Marumoto K., Minamikawa T. *et al.*: Three-year determination of trace metals and the lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi-Hiroshima, Japan. *Atmospheric Environment* **34**, 4525-4535 (2000)
- 11) Blais J. M.: Using isotopic tracers in lake sediments to assess atmospheric transport of lead in eastern Canada. *Water Air Soil Pollut.* **92**, 329-342 (1996)
- 12) 仲井邦彦, 佐藤洋: 鉛と水銀, その古くて新しい重金属の中毒学. *医学のあゆみ* **202**, 891-894 (2002)
- 13) Hammond P. B., Dietrich K. N.: Lead exposure in early life: health consequences. *Rev. Environmen. Contam. Toxicol.* **115**, 91-124 (1990)
- 14) 佐藤雅彦: 最近のカドミウム毒性研究の課題と展望. *医学のあゆみ* **202**, 907-910 (2002)
- 15) Renner R.: When is lead a health risk? *Environ. Sci. Technol.* **29**, 255-261 (1995)
- 16) 有馬澄雄・編: 水俣病—20年の研究と今日の課題. 青林舎 (1979)
- 17) 西村肇, 岡本達明: 水俣病の科学. 日本評論社 (2001)
- 18) 熊本県: 水俣湾環境復元事業の概要 (1998)
- 19) 水俣市: 丸島・百間水路堆積汚泥調査報告書 (1978)
- 20) 喜田村正次, 上田京二, 新納実子他: 水俣病に関する化学毒物検索成績 (第5報). *熊本医学会誌* **34** (補冊3), 117-125 (1960)
- 21) Nishimura H., Kumagai M.: Mercury pollution of fishes in Minamata Bay and surrounding water: Analysis of pathway of mercury. *Water Air Soil Pollut.* **20**, 401-411 (1983)
- 22) Kudo A., Fujikawa Y., Miyahara S. *et al.*: Lessons from Minamata mercury pollution, Japan -After 22 years of observation. *Water Sci. Tech.* **38**, 187-193 (1998)
- 23) Sakamoto H., Tomiyasu T., Yonehara N.: The contents and chemical forms of mercury in sediments from Kagoshima Bay, in comparison with Minamata Bay and Yatsushiro Sea, southwestern Japan. *Geochemical J.* **29**, 97-105 (1995)
- 24) Jensen S., Jenelov A.: Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* **223**, 753-754 (1969)
- 25) Yanagi T.: Sediment transport by tidal residual flow in the bay. Denness *et al.* Ed. *Sea Bed Mechanics* (1984)
- 26) Kumagai M., Nishimura H.: Mercury distribution in seawater in Minamata Bay and the origin of particulate mercury. *J. Oceanographical Society of Japan* **34**, 50-56 (1978)
- 27) 立津政順: 10年後の水俣病に関する疫学的, 臨床医学的ならびに病理学的研究 (第2年度) (1973)
- 28) Fujikawa Y., Takigami H., Kudo A. *et al.*: History of mercury Migration from Minamata Bay to the Yatsushiro Sea- The beginning of the migration, effect of reclamation and recent tendency. IAEA-SM-354 479-480 (1999)