金属水銀による地下水汚染機構の解明

中牟田 啓 子* 木 下 誠* 松 原 英 隆*
瓜 生 敏 幸** 大 石 義 也**

Mechanism for the Pollution of Groundwater by Metal Mercury

Keiko NAKAMUTA*, Makoto KINOSITA*, Hidetaka MATSUBARA*,
Tosiyuki URYUU** and Yosiya OHISHI**

* Fukuoka City Institute for Hygiene and Environment, 2-1-34 Jigyohama, chuou-ku, Fukuoka 810-0065 Japan

** Fukuoka City Environmental Bureau, 1-8-1 Tenjin, Chuou-ku, Fukuoka 810-8620 Japan

Abstract

Inorganic mercury was detected at a level above the limit of Japanese water quality standard ($0.5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) in well waters in Fukuoka city. Contamination due to industrial waste was not found in this area and the water quality was otherwise good for drinking.

Measurement of mercury gas in the soil have been used to investigate faults in geothermal areas, because such gas is thought to originate from magma along the faults. Although there are no geothermal areas, there are a lot of faults in Fukuoka City. Then, from the estimation which mercury in well water would come from magma, mercury concentration in soil gas and well water were measured in the polluted areas.

The polluted well waters were located along a line straight from north to south on the map and two mercury gas contour lines could be drawn in this area, and high mercury gas concentrations were detected near highly polluted well waters. From the results above, perhaps due to the presence of faults in this area the source of mercury in well water is thought to be mercury gas from magma.

Key words: mercury pollution, magma, fault, mercury gas, well water

1. はじめに

日本における水銀による地下水汚染の報告例^{1,2)}を見てみると、検出された水銀は無機水銀であり自然由来の汚染であろうと推察された事例がほとんどである^{3,4)}。

福岡市においても、平成4年に水銀による地下水汚染が明らかとなったため、工場・事業場等の人為汚染源の可能性について調査を行ったが、その可能性は非常に少ないことが明らかとなった。また、水銀汚染地域にはため池や河川があり、それらの底質に含まれる水銀濃度は周辺の土壌に含まれる水銀濃度に比較して高濃度であったため、底質中の水銀が地下水に溶出してきたのではないかと考え種々の検討を行った⁵⁾。その結果、底質中の水銀は非常に安定で、溶出しにくいことが明らかとなった⁶⁾。したがって、地下水中の水銀は、自然由来であろうと推察されたがその汚染機構については未解決のままであった。

水銀は金属の中で唯一、常温で液体であり気化しやす

い金属である。この気化しやすい水銀の性質を利用して、地熱地帯では地下の熱源（温泉）の調査が行われている。これは地熱地帯では、マグマが地下水脈近くまで上昇してきているが、マグマから放出される水銀蒸気は更に地表近くまで上昇するからである。そこで、金アマルガム法によって、地表近く（地表面～地下50cm）の水銀蒸気を測定し濃度分布図を作成することにより、地下の熱源（温泉）の位置が推定できることになる⁷⁾。

福岡市の水銀汚染地区に温泉はないが、地質は火成岩由来の花崗岩質であり近くに断層も確認されていることから井戸水の水銀汚染もマグマから放出される水銀蒸気と関連があるのではないかと考え調査を行った。

2. 実験方法

2.1 土壌中の水銀蒸気の分析

調査地点に、ライナー採土器（大起理化工業㈱ DIK-110A）を用い、内径5 cm、深さ50cmの縦穴を掘った⁸⁾。次に、あらかじめ電気炉（750℃）で1時間加熱し、水銀

* 福岡市保健環境研究所 〒810-0065 福岡市中央区地行浜2-1-34

** 福岡市環境局環境保全部 〒810-8620 福岡市中央区天神1-8-1

を除去した金線 (Nirako 製 $\phi 1.0\text{mm} \times 100\text{mm}$ 純度 99.55%) を先端が深さ 50cm 付近 (縦穴の底部) になるよう風糸で縦穴中に吊るした。穴の入り口を厚紙で覆い、一週間静置後、この金線を持ち帰り水銀分析装置 (日本インストルメントマキュリー/SP-3D) で補集量を測定した。

2.2 水銀および各種イオン等の分析

地下水中の全水銀の分析は JIS K0102 66.1.1 還元気化原子吸光法で行い、土壌中の全水銀の分析は底質調査方法に基づいて行った。溶出試験は、平成 3 年 8 月 23 日付環境庁告示第 46 号別表 (土壌の汚染に係る環境基準について) に従って行った。また、各種イオンの分析はイオンクロマトグラフ (ダイオネクス社 DZ-AQ) で行った。

3. 結果と考察

3.1 水銀汚染地区の井戸水の水質と地質

1992 年に福岡市で井戸水から地下水の水質基準値 ($0.5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) 以上の水銀が検出された地区は、小高い丘を開発した住宅地で、74 井戸について調査を行った結果 20 井戸で水銀が基準を超過しており検出濃度範囲は $0.5 \sim 18 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。

この地区は、付近に工場・事業場、廃棄物処分場等の人為汚染源はなく、また、人為汚染時に地下水からしばしば高濃度に検出される塩素イオンや硫酸イオンについても、井戸水中のそれぞれの濃度は $56\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下 (塩素イオン)、 $27\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下 (硫酸イオン) と小さな値であった。

また、この地区は過去に果樹園として利用されていたことがあり、水銀農薬の使用も考えられたため、現在も果樹園として利用されている地点を含む 4 地点で深さ 1, 2, 3 m の土壌を採取し水銀の溶出試験及び含有量の分析を行った。その結果、溶出試験は全て $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 未

満であり、含有量は $0.05\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下の範囲で通常の土壌とほぼ同程度のレベルであった⁹⁾。したがって、この地区の井戸水の水銀汚染は人為由来の可能性は少ないと考えられた。

さらに、井戸水のトリリニアードイアグラム (Fig. 1) において最高濃度 $18 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ の水銀が検出された井戸水 (■印) は他の井戸水よりカルシウムイオンが高く、他の井戸と異なった帯水層の水であると考えられた。そこで、最高濃度検出井戸の周辺 2 地点でこの井戸と同じ深さ (約 30m) のボーリングを行い、地層毎に試料を採取し水銀溶出試験及び含有量の分析を行ったが、溶出試験の結果は $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 未満であり、含有量は $0.04\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下でクラーク数からの推定値 ($0.08\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) とほぼ同じであったことから¹⁰⁾、地層のどこかに水銀を多量に含む層が存在する可能性は少ないことが分かった。

3.2 井戸水の水銀濃度と土壌中の水銀蒸気濃度

井戸水から水銀が検出された地区の地質は Fig. 2 に示すように花崗岩質の地質である。また、断層線 (Fig. 2) を見てみると、この地区は花崗岩質であるため地表付近で断層線は観測されていないが、まわりには南北に多くの断層線があることから、地下には南北に断層線が存在することが推察される。ここで、今までに本市南区で水銀を検出した全井戸をプロットすると Fig. 2 のようにほぼ南北に直線上に分布することがわかる。

地熱地帯においては、地下の熱源の位置や断層線の調査に、地表付近の地質中の水銀濃度の測定が利用されている¹¹⁾。これは、地下のマグマから放出される水銀が断層

Fig. 1 Trilinear diagram of ions in well waters at the mercury polluted area.

Signals are shown by the concentration of mercury in well water.

■ : $> 10 (\mu\text{gHg} \cdot \text{l}^{-1})$, ● : $0.5 \sim 10$, + : < 0.5

Fig. 2 A geological map around the area having well waters polluted by mercury.

Fig. 3 Mercury concentration in soil air at the area having well waters polluted by mercury. Mercury concentration is shown as the weights (ng) of mercury adsorbed on the gold needle ($\phi 1.0\text{mm}\times 100\text{mm}$) for 7 days. Values of parenthesis represent the mercury concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) in well waters.

にそって上昇してくるが、温泉があるような箇所の地表近くでは、マグマからの水銀蒸気が高濃度に検出されるためである。

本市の水銀汚染地区は地熱地帯ではないが、地質は火成岩の一種の花崗岩質であるため、断層が存在するところでは近くに熱源がなくても若干の水銀蒸気は上昇し、これが地下水に溶解しているのではないかと考え調査を行った。

まず、Fig. 3 のように基準値以上の水銀が検出された井戸のある地区をそれぞれ A, B, C, D, E とし、それぞれの汚染井戸の位置を中心として東西に約 100m 間隔で 3 地点あるいは 5 地点 (E 地区のみ) で水銀蒸気の調査を行った。その結果、金線捕集水銀量は A 地区では (1.0ng, 1.7ng, 0.9ng), B 地区では (0.3ng, 0.6ng, 0.9ng), C 地区では (1.2ng, 0.5ng, 1.6ng), D 地区では (0.8ng, 0.3ng, 4.2ng), E 地区では (7.6ng, 1.0ng, 0.8ng, 0.3ng, 0.9ng) であった。また、井戸水の水銀検出最高濃度は、A 地区では ($1.8\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), B 地区では ($0.8\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), C 地区では ($0.3\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), D 地区では ($5.5\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), E 地区では ($18\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) で、金線による水銀捕集量が多いグループの井戸水中の水銀濃度は高い傾向があり、両者の間には正の相関があることが推察された。

次に、水銀蒸気高濃度地域 (D, E 地区) について詳細に調査を行ったが、その結果は、Fig. 4, 5 に示すように、D 地区で 7.9ng (No. 11), 4.3ng (No. 6), 4.1ng (No. 17), E 地区で 9.7ng (No. 8), 8.9ng (No. 14), 6.7ng (No.

Fig. 4 Mercury concentration in soil air at D region in Fig. 3.

Fig. 5 Mercury concentration in soil air at E region in Fig. 3.

10) といった高濃度の水銀が検出され、これらの地域を中心として水銀蒸気濃度コンターを描くことができた。また、それぞれのグループにおいて水銀濃度が最も高かった井戸と水銀蒸気濃度が最も高かった地点の距離は、D, E 地区ともに約 150m でお互いに近い位置関係にあった。

以上のように高濃度の水銀蒸気濃度地点と高濃度水銀汚染井戸との間に相関があったことから、水銀による井戸水の汚染の原因は、地下のマグマより放出された水銀が断層に沿って上昇し、地表近くの地下水に溶解したためと考えられる。

なお、基準を超過している井戸の中には、当時飲用井戸として使用されているものも含まれていたが、飲用しないよう指導を行った結果、現在は、雑用水として利用されている。

4. ま と め

自然由来の水銀による井戸水汚染の原因調査方法として、水銀蒸気濃度の測定が利用できることが明らかとなった。

水銀による井戸水の地下水汚染機構は、地下のマグマより放出された水銀が断層に沿って上昇し、地下水が存在するところで水に溶解したものと推察される。したがって、高濃度の水銀汚染井戸は面的に位置せず、断層線上にほぼ直線に並ぶものと考えられる。

謝 辞

これらの調査を行うにあたりご指導、ご助言を賜った九州大学名誉教授 古賀昭人先生、九州大学医学部井上尚英教授、九州大学理学部島田允堯教授、九州大学工学部神野健二教授、福岡大学工学部松藤康司教授に深謝いたします。

(原稿受付 1998年 4 月13日)

(原稿受理 1998年 7 月15日)

参 考 文 献

- 1) 森田弘昭 (1994) わが国の地下水汚染の実態と対策, 用水と廃水, **36**, 422-425
- 2) 環境庁水質保全局 (1997) 平成 7 年度地下水質測定結果について, 環境と測定技術, **24**, 16-27
- 3) 岩国市地下水水銀汚染調査委員会, 社団法人広島県地区衛生組織連合会 (1994) 岩国市地下水水銀汚染調査報告書
- 4) 津山明宣 (1990) 活性炭浄水器による飲料水中の微量水銀(II)の除去, 水処理技術, **31**, 309-316
- 5) Kishi, M. and Watanabe, N.: A consideration on the insolubility mechanism of mercury(II) by variou soil and bottom soil, Memoirs of the Hokkaido Institute of Technology, No17, 1-13
- 6) 中牟田啓子, 松原英隆, 武田昭 (1996) 地下水中の水銀に関する調査, 環境化学, **6**, 49-58
- 7) 古賀昭人 (1985) 水銀測定を利用した地熱源の探査, 化学と工業, **38**, 358-360
- 8) 野田徹郎 (1982) 金線による気体水銀の捕捉とその地熱探査への応用, 日本地質学会誌, **3**, 149-163
- 9) 環境庁土壌農薬課 (1973) 土壌汚染, 215pp, 白亜書房
- 10) 久保亮五, 永倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋編集 (1991) 太陽, 地殻, 海水における元素存在度, 岩波理化学事典第 4 版, 1441pp, 岩波書店, 東京
- 11) 古賀昭人 (1985) 化学的地熱診断法, 九州大学生産科学研究所報告, **79**, 69-86