[水質汚濁研究 第6巻 第1号 15-22 1983]

〈論文〉

河川底質の水銀汚染について (I)

— 水門川底質の水銀汚染 —

Mercury Pollution of River Sediments (I)

— Mercury Pollution of Bottom Sediments in the Suimon River —

下 川 洪 平*, 高 田 英 明*, 加 藤 邦 夫*, 森 仁*
 Kohei SHIMOKAWA Hideaki TAKADA Kunio KATO Hitoshi MORI
 渡 辺 憲 人*, 高 橋 寛*, 小 瀬 洋 喜**
 Norito WATANABE Hiroshi TAKAHASHI Youki OSE

Abstract

The wastewater of a chemical plant manufacturing acetaldehyde with mercurial catalyst had been emitted into the Suimon River in Gifu Prefecture. Monitoring surveys were made by measuring total mercury in bottom sediments from 124 sites in the Suimon River and the relevant rivers. The highest level, $180\mu\text{g/g}$ of mercury was detected at the site close to the outfall of the chemical plant and the mercury level ranged from the order of 10 to $10^3\mu\text{g/g}$ at the sites downstream, whereas they represented the order of 10^{-1} to $10^0\mu\text{g/g}$ at the sites upstream.

Therefore, the plant was proved to have been the source of mercury pollution of bottom sediments. The mercury pollution appeared to extend to the Makita River but not to the Ibi River. From the results of the survey of the horizontal distribution of mercury concentrations in sediments at 14 sites, it was found that the coefficient of variation of mercury concentrations in sediments from varied positions at a site reached 81.8% on the average, and mercury concentrations were generally lower in the centre of the channel but increased towards the shore. From the results of vertical distribution of mercury concentrations, a fairly regular relationship was obtained between depths of sampling positions and mercury concentrations. However, at some sites the relationship was observed to be inverse.

1. 結 言

1973年, 水俣病が発生した八代海沿岸の対照地域とされていた有明海沿岸においても, 八代海の場合と汚染源を異にする同病が発生している疑いがあることが指摘され¹⁾, これを契機として水銀関連工場についての全国的な監視調査が行われた。岐阜県にも, 1924年から1964年に至る間, 水銀触媒を用いてアセトアルデヒドを製造してきた一化学工場が存在し, 当該工場がこの間にその排水を通して外部に排出した水銀の総量は, 約 3,000 Kg と推定された。本報では, この工場排水の流入する水門川を中心とした河川の水銀汚染について調査を行なった結果について報告する。

2. 調査水域の概況

当該化学工場は, Fig. 1 に示すとおり, 岐阜県大垣市に所在し, その排水は水門川を経て牧田川に流入し, さらに本川である揖斐川に流入する。水門川は, 大垣市を貫流する小都市河川で, 揖斐川に至るまでの流程14.5 Km, 平均流量は二水橋地点で $6\text{ m}^3/\text{秒}$ と測定されている。流域面積は31.7 Km², 流域人口は調査時において85,000人であった。大垣市の主要産業は化学工場および繊維工業であり, それらの産業排水のほとんどが水門川に流入し, その総量は $280,000\text{ m}^3/\text{日}$ で, これは同河川の水量の約 60 % に相当する。

* 岐阜県公害研究所 〒500 岐阜市葦田 8-58 Gifu Prefectural Research Institute for Environmental Pollution (8-58, Yabuta, Gifu-shi, Japan 500)

** 岐阜薬科大学 〒502 岐阜市三田洞東 5-6-1 Gifu College of Pharmacy (5-6-1, Mitahora-higashi, Gifu-shi, Japan 502)

Fig. 1 Map of survey area

3. 調査方法

3.1 試料の採取

(1) 河川水

1969~1973年にわたり、二水橋地点において毎月1回採取したものを試料とした。

(2) 底質

底質調査は、1973年に、第1次調査から第4次調査にわたって実施した。第1次調査は、関連諸河川の水銀汚染の概況を知るために実施し、試料は同年5月に、水門川から揖斐川に至る間の橋梁所在地の14地点（地点番号1-1~1-14）より採取した。第2次調査は、主として水門川についての詳細な調査を目的とし、試料は同年7月、ほぼ100mおきに106地点（地点番号2-1~2-106）より採取した。とくに2-71地点（二水橋地点）については、約2m間隔で任意に選んだ10箇所より試料を採取した。なお、2-3、2-32、2-40および2-71の各地点は、それぞれ第1次調査における1-8、1-9、1-10および1-11の各地点と重複する。第3次調査は、

水門川の流入する牧田川への汚染影響を調べることを目的とし、試料は同年9月に、水門川合流前の牧田川2地点、合流後の牧田川6地点および牧田川合流後の揖斐川1地点の計9地点（地点番号3-1~3-9）より採取した。3-3地点は、第2次調査における2-106地点と重複する。第1次~第3次調査における試料採取地点をFig. 2に示す。第4次調査では、第2次調査で比較的高濃度の水銀が検出された地点につき、さらに精密な調査を行なうことを目的とし、各地点において試料採取箇所を細分化した水平分布調査ならびに底質深部への汚染状況を調べる垂直分布調査を実施した。水平分布調査の場合は、水門川全域にわたって適宜の間隔で12地点（2-4、2-12、2-15、2-19、2-33、2-40、2-45、2-50、2-72、2-75、2-80及び2-95地点）を選び各地点の5~15箇所から試料を採取した。垂直分布の場合は、9地点（2-3、2-19、2-32、2-40、2-48、2-66、2-75、2-85および2-95地点、このうち2-75および2-95の両地点についてはさらに6箇所に細分化）において、表層、-0.5m、-1.0m、-1.5mおよび-2.0mの各層より、それぞれ試料を採取した。試料採取は同年9月に実施した。

底質試料は、通常コテあるいはシャベルを用い、河岸より約1mの位置で、表層から約10cmの部位から採取した。水銀濃度の水平分布調査および垂直分布調査の場合は、エクマンバージ採泥器およびコアサンプラーを、それぞれ用いて採取した。採取した試料は、現地で目開き2mmのスクリーンを用いて湿潤状態でふるい分けし、スクリーン通過部分1kgをポリエチレン容器に納めて実験室に送付した。

3.2 分析方法

(1) 河川水

河川水のpH、BODおよび懸濁物質の測定はJISの方法²⁾によった。総水銀については還元気化原子吸光法³⁾によった。

(2) 底質

底質については総水銀の測定を行ない、分析方法は環境庁の示す方法⁴⁾によった。すなわち、底質試料を3,000rpmで遠心分離し、得られた沈殿物10gをとり、硝酸分解、過マンガン酸カリウム酸化の後、塩化第一すずで還元気化し、フレイムレス原子吸光法で測定した。測定結果は、同一試料を用いて別に測定した水分値から乾物当り濃度に換算した。

4. 結果および考察

4.1 水門川の水質

水門川の水質はTable 1に示すとおりで、底質調査の時点に至る5年間に徐々に改善されて来ているが、な

Fig. 2 The location of sampling stations of bottom sediments
The former figures in station numbers indicate the first, the second and the third survey respectively, and some stations in second survey overlap the stations in the first and third surveys.

Table 1 Water quality of the Suimon River *

Year	pH	BOD mg/l	SS mg/l	Total Hg
1969	5.0 (3.1 - 6.6)	37 (19 - 96)	45 (8 - 210)	-
1970	4.6 (2.9 - 6.2)	33 (11 - 59)	47 (10 - 90)	-
1971	5.0 (3.2 - 6.9)	33 (13 - 57)	37 (10 - 95)	nd**
1972	6.6 (2.1 - 7.7)	22 (12 - 47)	36 (10 - 69)	nd
1973	6.9 (5.7 - 7.2)	16 (11 - 35)	15 (5 - 37)	nd

* Values are means on samples collected from the station near Nisui Bridge for 12 monthly intervals.

** Limit of detection is $0.5 \mu\text{g/l}$.

Fig. 3 Distribution of mercury concentrations in bottom sediments towards the flowing direction of rivers. Squares, circles and triangles imply the first, the second and the third survey, respectively. Dotted lines indicate the stations where sampling of sediments was repeated, and open circles denote the average of mercury concentrations.

おBOD値 $10\text{mg}/\ell$ 以上を示し、かなり汚染された状態にあった。水銀については、いずれの年度も各月の測定において検出限界 ($0.5\text{ }\mu\text{g}/\ell$) 以下であった。

4.2 各河川における底質中の水銀濃度の流下方向分布

第1次～第3次調査における底質中の水銀の測定結果を **Fig. 3** に示した。ただし、水門川と牧田川の合流点より上流に所在する 3-1 および 3-2 地点は除外した。

最高レベルである $180\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ の水銀が、当該化学工場の排水口直下の地点 (1-3 地点) から検出された。この地点より下流では水銀濃度が $5\sim 50\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ に達する地点が多く見出されたのに対し、それより上流の地点では $10^{-1}\sim 10^0\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ の濃度を示し、この工場が底質の汚染源であったことを暗示した。1-11地点 (2-7 地点) に水銀濃度が $120\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ の高値を示す個所があったが、これは同地点には堰門が設置されており、水流の停滞によって微

細な底質が堆積し易いことによるものであると考えられる。このように水門川では、かなり高濃度の水銀が検出される地点が多く見られたが、調査試料の約半数は $5\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ の濃度であった。第1次調査においては、1-3 地点および1-11地点において $10^2\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ の水銀濃度を示したほか、各地点とも $10\sim 40\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ の高濃度を示した。これらの地点は、調査を実施するに当たり、試料採取場所を明確にするために主として橋梁設置地点を選んだものであるが、このような場所における底質中の水銀濃度は、一般的に高い値を示す傾向があった。

第1次調査における1-1 および1-2 地点は工場上流にあり、第3次調査における3-1 および3-2 地点は水門川合流前の牧田川にあり、汚染とは関係ない地点と考えられる。これらの地点の底質中水銀の濃度は、すべて $10^{-1}\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ のレベルにあり、この水系における水銀のバックグラウンドレベルと考えられる。牧田川におけ

Fig. 4 Horizontal distribution of mercury concentrations in bottom sediments at selected stations in the Suimon River

Alphabetical letters in station 2-75 and station 2-95 indicate the positions, where the survey of vertical distribution of mercury concentration was carried out, listed in Table 2.

る水門川流入後の各地点の底質中水銀濃度は、 $5\mu\text{g/g}$ 前後の値を示しており、水銀汚染の影響は牧田川にも及んでいることがうかがえる。これに対し揖斐川では、牧田川流入直後の地点を除き、各地点とも底質中水銀濃度はバックグラウンドレベルと同じ値を示しており、水銀汚染の影響は揖斐川にはほとんど及んでいないと考えられる。

このように詳細かつ広汎な調査を実施したことにより関連河川における底質の汚染の消長の状態を概観し得た。しかし、底質中の水銀濃度は、近接した地点間でもかなり大きく不規則に変動している。河川底質の水銀汚染に関する諸報告⁵⁻¹²⁾においても、底質中水銀の測定値には変動が大きく、ことに試料採取地点の上流、下流の位置的關係に関連がない場合が多いが、本調査においても同様な結果が得られ、汚染を量的に比較判断することに困難性が認められた。

4.3 水門川における底質中の水銀濃度の水平分布

第4次調査における底質中の水銀濃度の水平分布の調査結果を Fig. 4 に示す。水銀濃度の測定値は、同一地点においてもかなり変動が大きく、変動係数は平均81.8%にも及ぶ。芦田ら¹³⁾は、非鉄鉱山地帯を流れる河川の底質中重金属について行なった同様な調査の測定値につき、変動係数は70%に及ぶことを報告している。鎗田ら¹⁴⁾は都市河川の調査結果から、重金属濃度の測定値は変動が大きく、ことに、鉛、亜鉛等の人為的汚染に基く金属の場合にその傾向が高いこと、また、その変動は、河流を横断した位置から試料を採取した場合は、河流に沿った位置から試料を採取した場合よりも大きいと報告している。このような事実は、主として水流の影響に基くものと考えられるが、Fig. 4 においても、水銀濃度は全般的に流速の遅い河岸部において高く、流速の早い中央部に向かって低くなっていることが認められ、同様に水流の影響が推定される。すなわち、底質粒子は河川中央部において粗であり河岸部に向うに従って微細になるという形で分布していることによるものと考えられ、Rust¹⁵⁾は同様な事実を Ottawa 川底質中の水銀に関する調査結果について報告している。第1次調査において試料採取地点として選定された橋梁設置地点における底質中の水銀が、全般的に高濃度を示したのも水流による影響に基くものではないかと考えられる。

4.4 水門川における底質中の水銀濃度の垂直分布

第4次調査における底質中の水銀濃度の垂直分布の調査結果を Table 2 に示す。水銀濃度は深度の増加に伴ない減少しており、深度別の平均値は比較的整然とした結果を示している。しかし、地点によっては深度と水銀濃度との関係が逆転している例や、汚染が-2.0 mにまで及んでいる例も見られる。

Table 2 Vertical distribution of mercury concentrations in bottom sediments at selected stations in the Suimon River

St. No	Total mercury concentration, $\mu\text{g/g}$ dry wt.				
	Surface	-0.5	Depth, m -1.0	-1.5	-2.0
2-3	2.2		0.8	1.0	0.8
2-19	29		4.2	3.1	3.1
2-32	28		4.8	8.8	1.3
2-40	26		0.9	0.8	0.4
2-43	4.8		2.5	4.8	0.3
2-71	48		14	5.9	3.3
2-75-A	4.2	15	0.6	0.7	0.4
2-75-B	3.2	3.2	2.2	0.4	0.3
2-75-C	0.2	0.3	0.4	0.2	0.5
2-75-D	34	4.8	0.7	0.8	0.7
2-75-E	48	1.1	0.4	0.7	3.8
2-75-F	6.8	1.4	2.8	0.3	0.8
2-84	14		0.4	6.2	0.6
2-95-A	4.0	0.4	0.3	0.3	0.5
2-95-B	42	16	4.0	3.4	0.5
2-95-C	2.4	2.0	0.4	0.5	0.8
2-95-D	15	1.6	4.0	3.4	0.5
2-95-E	1.8	0.7	1.2	0.4	0.4
2-95-F	4.4	10	4.2	0.6	1.7
Av.	16.7	4.7	2.7	2.1	1.1

底質中の水銀濃度の垂直分布についての調査例は比較的少なく、とくに淡水域のものについては、ほとんど見当らない。入鹿山¹⁶⁾は水俣湾について、中西ら¹⁷⁾徳山湾について、また、Thomas¹⁸⁾は Ontario 湖についてそれぞれ調査を行なっているが、いずれの場合も深度の増加に伴ない水銀濃度が低下しているが、幾つかの例についてに両者の関係が逆転している点については本調査の結果と同様である。滝沢ら¹⁹⁾の阿賀野川についての調査報告によれば、河床-10 mまでの深さについての調査が行なわれているが、水銀濃度は、表層から-10 mに至るまでほとんど変動なく、バックグラウンドレベルと考えられる $10^{-2}\mu\text{g/g}$ の値を示している。また、水平分布については、汚染源である工場排水口直下の地点では $10\sim 10^2\mu\text{g/g}$ の水銀濃度であるにもかかわらず、すぐその下流の地点においてすでに $10^{-1}\sim 10^{-2}\mu\text{g/g}$ を示し、この濃度レベルは河口部に至るまで維持されており、これらの点に関しては調査と著しく異なった結果が得られている。この点に関しては、阿賀野川は水域全般にわたって環境基準の水質類型 A ランクを維持する良質な水質を保持しており²⁰⁾、かつ、底質の大部分は砂質ないしシルト質に属するものより成っており^{12, 19)}、したがって浮遊物質あるいは底質による水銀の吸着がほとんど行なわれなかったためと考えられる。

これに対し、水門川の場合は Fig. 5 に示すように、河床の上層は、いわゆるヘドロ様の黒色微細泥から成っており、園田ら²¹⁾も指摘しているように、粘土、腐植物

Fig. 5 Vertical section views of the bed at selected stations in the Suimon River

質等による水銀の吸着、沈降が著しかったと考えられる。なお、Fig. 5に見られる河床土壌の層位と水銀濃度との間には、この他に特に認むべき関係は見出されなかった。

5. 総 括

岐阜県大垣市に所在するアセトアルデヒド製造工場の排水による水門川を主体とする河川の底質の水銀汚染の調査を実施し、次のような結果を得た。

- (1) 底質中水銀の河川流下方向に基づく濃度分布を、3回にわたって計124地点について調査した結果、当該工場の排水口直下の地点の底質中より最高値の $180 \mu\text{g/g}$ の水銀が検出され、また、その下流の地点での水銀濃度は $10^0 \sim 10^2 \mu\text{g/g}$ のレベルにあるのに対し、その上流の地点では $10^{-1} \mu\text{g/g}$ のレベルにあることより、当該工場が水銀の排出源になっていたことが明らかとなった。
- (2) 水門川 103 地点のうち約半数は $5 \mu\text{g/g}$ 以下の水銀濃度を示し、そのうち橋梁設置地点はいずれも $10 \sim 40 \mu\text{g/g}$ の比較的高濃度を示した。
- (3) 14地点における底質中の水銀濃度の水平分布の調査の結果、各地点における水銀濃度の測定値の変動係数は $42.2 \sim 132\%$ に及び、水銀濃度は近接箇所でもバラツキが大きいことが認められ、また、一般的にみて、水銀濃度は河心部において低く河岸部に向って高くなる傾向を示した。
- (4) 19地点において実施した底質中の水銀濃度の垂直分布についての調査の結果、表層、 -0.5 m 、 -1.0 m 、 -1.5 m および -2.0 m の各深度別の平均値は、それぞれ $16.7 \mu\text{g/g}$ 、 $4.7 \mu\text{g/g}$ 、 $2.7 \mu\text{g/g}$ 、 $2.1 \mu\text{g/g}$ および $1.1 \mu\text{g/g}$ で、深度と水銀濃度とに関係が認められたが、地点によっては両者の関係が逆転している例も見られた。

(原稿受理：昭和56年3月25日)

— 引用文献 —

- 1) 熊本大学医学部10年後の水俣病研究班(1973) 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)報告書
- 2) J I S K 0102 工場排水試験方法(1964)
- 3) J I S K 0102 工場排水試験方法(1971)
- 4) 環境庁水質保全局(1973) 底質調査方法
- 5) 石倉俊治, 渋谷知恵子(1968) 阿賀野川の水銀および土壌中の水銀の分析, 衛生化学, 14(4), 228-230.
- 6) 青木弘(1970) 水銀による環境汚染に関する研究, 第2報 河川底質と河川魚類中の総水銀および有機水銀, 日衛誌, 24(5, 6), 546-555.
- 7) 川崎軍治, 前田左門, 宮本勲, 西野治身, 荒井優美, 千田逸郎, 久保田憲太郎(1973) 神通川における水銀汚染に関する調査研究, 日衛誌, 28(4), 392-399.
- 8) 外林武, 中原弘道, 仁藤修(1973) 底質からみた河川の汚染機構に関する研究(その1) - 阿賀野川(通船川) 河口付近の底土中の総水銀量について -, 生態・水質・底質の関連性に基づく陸水圏の汚染機構と回復予測に関する研究 - 阿賀野川を例として - 研究報告, 36-48.
- 9) 藤井正美(1975) 環境と水銀の分布(Ⅲ) - 水銀の存在模様とその利用 - 化学と薬学の教室, №47, 13-72.
- 10) Richins, R.T. and C.R. Arthur Jr. (1976) Total Mercury in water, sediment and selected organisms, Carson River, Nevada-1972, Pestic. Monit. J., 9(1), 44-54.
- 11) Moriarty, F. and French, M.C. (1977) Mercury in waterways that drain into Wash in eastern England, Water Res., 11(4), 367-372.
- 12) 大科達夫(1978) 阿賀野川水銀汚染総合調査, 水質汚濁研究, 3(1), 223-230.
- 13) 芦田賢一, 駒井幸雄(1977) 河川堆積物の試料採取法について, 兵庫県公害研究所研究報告, №9, 49-54.
- 14) 鎗田功, 小倉久子, 中島淳(1973) 河川, 湖沼における底質のサンプリング方法について, 千葉県水質保全研究所研究報告, №6, 11-25.
- 15) Rust, R.B. (1975) The distribution and transport of bed sediments and mercury in the Ottawa River, Ottawa River Project Report, №3, 2-29.
- 16) 入鹿山且郎, 甲斐文朗, 藤木素士, 近藤孝子, 田島静子, 伝勉, 佐々弘之, 橋口正徳, 牛島貞雄(1964) 水俣湾泥土中の水銀, 日公衛誌, 11(9), 645-648.
- 17) 中西弘, 浮田正夫, 前田恵子(1973) 徳山湾の水銀汚染, 水処理技術, 14(9), 915-918.
- 18) Thomas, R.L. (1972) The distribution of mercury in the sediments of Lake Ontario, Can. J. Earth Sci., 9, 636-651.
- 19) 滝沢行雄, 茅原一也, 青木滋, 加藤皓一, 小林巖(1974) 底質からみた河川の汚染機構に関する研究 - 阿賀野川河床堆積物の水銀量 -, 生態・水質・底質の関連性に基づく陸水圏の汚染機構と回復予測に関する研究 - 阿賀野川を例として - 研究報告, 66-74.
- 20) 日本河川協会編(1973) 日本河川水質年鑑, p. 278, 山海堂, 東京.
- 21) 園田洋次, 前田光浩, 原徹夫, 岩井巖(1975) 土壌・作物系における重金属の挙動について V. 河川底質土における水銀の結合母体, 岐大農研報, 38, 143-149.