

金線を用いた地下水水銀汚染原因調査方法

福岡市保健環境研究所

中牟田啓子・木下誠・宮原正太郎・廣中博見

1. はじめに

福岡市南区の井戸水から環境基準を超える無機水銀が初めて検出されたのは1992年である。ある民家の井戸から地下水の環境基準(0.0005mg/L)を超える0.018mg/Lの無機水銀を検出した。そこで、周辺の井戸について水銀を分析したところ、多数の井戸から無機水銀を検出した。この地区には、水銀を使用している事業場はなく、また、近くに廃棄物の処分場等も無いことから、自然由来の可能性が大であると考えられたがその汚染機構は不明であった。

一方、熱源を探查する手段として古賀らは水銀を利用することを報告している¹⁾。つまり、マグマから放出された水銀は地下の断層にそって上昇し、地表近くの地下水に吸収される。そこで、これが熱源(温泉)であった場合には、熱源によって水銀が更に直上に上昇し地表まで到達することになる。したがって、水銀ガス濃度を測定することによって、熱源の位置、すなわち温泉の位置を知ることができ、ひいては、地下の断層線を知ることが出来るというものである。

本市ではその後いくつかの水銀汚染を経験した。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。したがって、福岡市における井戸水の水銀汚染もその原因はマグマ等由来の水銀ガスではないかと考え調査を行った。福岡市における地下水の水銀汚染が明らかになってから、その原因が解明され、金線を用いた調査手法を確立するまでの経緯と、金線を用いた水銀ガス調査方法および調査結果について報告する。

2. 経緯

1992年12月、福岡市A地区の市民から井戸水に水銀が入っているとの相談があり分析を行ったところ、地下水の環境基準を超える0.018mg/Lの無機水銀を検出した。まず、地下水からの水銀検出状況及び濃度範囲を調べるために、周辺の数十井戸について調査を行ったところ、いくつかの井戸から水銀を検出した。そこで、更に範囲を広げて、386戸を対象に53井戸について調査を行ったところ20井戸で水銀を検出した。さらに、保健所の呼びかけにより井戸水の自主検査を行ったところ百数十井戸中数井戸から水銀が検出され、検出濃度範囲は、0.0005~0.018mg/Lであった(図1)。高濃度の水銀検出井戸については、アルキル水銀、カドミウム、鉛、クロム、ヒ素、銅、亜鉛の分析も行ったが、全ての項目について不検出であった。この地区は、起伏の多い住宅街で、昔は果樹園(ぶどう畑)が多く、現在もぶどう畑の一部が残っている。調査の結果、この地区には、水銀使用工場や廃棄物の処分場はなく、最高濃度検出井戸を所有する民家は池を埋め立てて造成された場所であるが、埋め立てに使用された土は特に問題のある土ではないことがわかった。また、古代の水銀朱などが発掘された報告もなかった。

3. ボーリング及び周辺土壌調査

3.1 ボーリング調査結果

汚染原因は自然由来の可能性が高いと考えられたため、付近に高濃度の水銀を含有する地層が存在するのではないかと考えボーリング調査を行った。最高濃度の水銀を検出した井戸(図1中のB)の周辺2

か所で井戸の深さ（30m）と同程度までボーリングを行った。地層を代表すると思われる層について溶出試験及び含有量試験を行った結果、溶出試験では全地点で水銀は検出されなかった。また、含有量試験では0.02未満～0.04mg/kgと低濃度の水銀しか検出されなかった。さらに、この地区の地層は、

表層から地下10m付近まで砂混り粘土質、10～20m付近はまさ土、20～30mは風化花崗岩であることがわかった（表1、2）。

3. 2 池の底質及び周辺土壌調査

最高濃度の水銀を検出した井戸は池を埋め立てて造成された場所にあることから、これらの池の底質に関する溶出試験及び含有量試験を行った。また、水銀系の農薬が使用された可能性もあることから、現在もぶどう畑が残っている2地点及び水銀検出井戸に隣接する1地点、対照として山土1地点の計4地点についても溶出試験及び含有量試験を行った。

溶出試験の結果、総水銀は全地点で不検出であり、銅については、D池底質より0.04mg/L検出された他は全て不検出であった。また、亜鉛については池の底質から最高0.07mg/L、周辺土壌から最高0.01mg/L検出された（表3）。

含有量試験の結果、総水銀については、池の底質から最高0.15mg/kg.dry、周辺土壌から最高0.05mg/kg.dry検出された。銅については、池の底質から最高86mg/kg.dry、周辺土壌から最高12mg/kg.dry検出され、亜鉛については池の底質から最高



図1 水銀汚染地区位置図

表1 ボーリング地点①の溶出試験及び含有量試験結果

| No. | Depth (m) | Hg extracted (mg/L) | Total Hg (mg/kg. dry) | Geological form |
|-----|-----------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 | 1 | < 0.0005 | NA | Ground surface |
| 2 | 3 | < 0.0005 | < 0.02 | Silt with sand |
| 3 | 5 | < 0.0005 | NA | Sand |
| 4 | 6 | < 0.0005 | 0.03 | Silt |
| 5 | 7 | < 0.0005 | NA | Sand |
| 6 | 7.8 | < 0.0005 | NA | Silt with sand |
| 7 | 8 | < 0.0005 | 0.03 | Black silt |
| 8 | 9 | < 0.0005 | NA | Silt with sand |
| 9 | 11 | < 0.0005 | NA | Sand |
| 10 | 13 | < 0.0005 | 0.02 | Sand |
| 11 | 15 | < 0.0005 | NA | Sand |
| 12 | 17 | < 0.0005 | NA | Sand |
| 13 | 19 | < 0.0005 | NA | Weathered granite |
| 14 | 21 | < 0.0005 | NA | Weathered granite |
| 15 | 23 | < 0.0005 | < 0.02 | Weathered granite |
| 16 | 25 | < 0.0005 | NA | Weathered grantie |

NA: Not analyzed

表2 ボーリング地点②の溶出試験及び含有量試験結果

| No. | Depth (m) | Hg extracted (mg/L) | Total Hg (mg/kg, dry) | Geological form |
|-----|-------------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 | 1.3 - 2.8 | < 0.0005 | 0.04 | Ground surface |
| 2 | 2.8 - 4.5 | < 0.0005 | 0.02 | Silt with sand |
| 3 | 4.5 - 6.4 | < 0.0005 | 0.04 | Silt with sand |
| 4 | 6.4 - 7.15 | < 0.0005 | < 0.02 | Silt |
| 5 | 7.15 - 16.2 | < 0.0005 | < 0.02 | Sand |
| 6 | 16.2 - 28.2 | < 0.0005 | 0.02 | Weathered granite |

表3 池の底質及び周辺土壌の溶出試験結果

| Depth (cm) | Hg (mg/L) | | | | | |
|------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Pond C | Pond D | Point P | Point Q | Point R | Point S |
| 0 | < 0.0005 | < 0.0005 | NA | NA | NA | NA |
| 100 | NA | NA | < 0.0005 | < 0.0005 | < 0.0005 | < 0.0005 |
| 200 | NA | NA | < 0.0005 | < 0.0005 | < 0.0005 | NA |
| 300 | NA | NA | < 0.0005 | < 0.0005 | < 0.0005 | < 0.0005 |

| Depth (cm) | Cu (mg/L) | | | | | |
|------------|-----------|--------|---------|---------|---------|---------|
| | Pond C | Pond D | Point P | Point Q | Point R | Point S |
| 0 | < 0.02 | 0.04 | NA | NA | NA | NA |
| 100 | NA | NA | < 0.02 | < 0.02 | < 0.02 | < 0.02 |
| 200 | NA | NA | < 0.02 | < 0.02 | < 0.02 | NA |
| 300 | NA | NA | < 0.02 | < 0.02 | < 0.02 | < 0.02 |

| Depth (cm) | Zn (mg/L) | | | | | |
|------------|-----------|--------|---------|---------|---------|---------|
| | Pond C | Pond D | Point P | Point Q | Point R | Point S |
| 0 | 0.06 | 0.07 | NA | NA | NA | NA |
| 100 | NA | NA | 0.01 | 0.01 | < 0.01 | < 0.01 |
| 200 | NA | NA | 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | NA |
| 300 | NA | NA | 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 |

NA : Not analyzed

表4 池の底質及び周辺土壌の含有量試験結果

| Depth (cm) | Hg (mg/kg, dry) | | | | | |
|------------|-----------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| | Pond C | Pond D | Point P | Point Q | Point R | Point S |
| 0 | 0.12 | 0.15 | NA | NA | NA | NA |
| 100 | NA | NA | 0.04 | 0.01 | 0.05 | < 0.01 |
| 200 | NA | NA | 0.03 | 0.01 | 0.04 | NA |
| 300 | NA | NA | 0.03 | 0.01 | 0.01 | < 0.01 |

| Depth (cm) | Cu (mg/kg, dry) | | | | | |
|------------|-----------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| | Pond C | Pond D | Point P | Point Q | Point R | Point S |
| 0 | 50 | 86 | NA | NA | NA | NA |
| 100 | NA | NA | 5.1 | 4.5 | 4.9 | 4.1 |
| 200 | NA | NA | 6.8 | 4.6 | 12 | NA |
| 300 | NA | NA | 5.9 | 5.0 | 5.7 | 3.7 |

| Depth (cm) | Zn (mg/kg, dry) | | | | | |
|------------|-----------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| | Pond C | Pond D | Point P | Point Q | Point R | Point S |
| 0 | 250 | 180 | NA | NA | NA | NA |
| 100 | NA | NA | 65 | 52 | 76 | 54 |
| 200 | NA | NA | 42 | 52 | 55 | NA |
| 300 | NA | NA | 33 | 52 | 45 | 49 |

NA : Not analyzed

250mg/kg.dry, 周辺土壌から最高 76mg/kg.dry 検出された(表4)。これは、対照とした山土(地点S)と比較すると、周辺土壌(地点P, Q, R)については水銀の含有量がやや高いものの他の項目は同程度であり、池の底質からは、かなり高濃度の金属が検出された。しかし、地殻における元素の存在量は水銀が0.08mg/kg, 銅が55mg/kg, 亜鉛が70mg/kgであること²⁾, 一般土壌中の含有量は、水銀が0.1~0.3mg/kg.dry, 銅が10~150mg/kg.dry, 亜鉛が10~200mg/kg.dryであること³⁾, 当時(平成5年)の市内河川や博多湾の底質調査結果では、0.01~0.53mg/kg.dryの水銀が検出されたことを考えると、これらの結果は特に高い濃度とは考えられなかった。

3. 3 配位結合の強さを変化させた溶出実験

池の底質から地下水への水銀の移行の可能性について調べるため、配位結合の強さを変化させた6種類の抽出方法で金属の溶出実験を行った⁴⁾。試料は、C池の底質4試料と、対照として、市内の4河川底質4試料及び博多湾底質4試料を用いた。まず、底質(底質調査方法に従って前処理した湿試料)30gに、蒸留水300mLを加え18時間振とう抽

出を行い、遠心分離(3000rpm20分)後、GF/Cでろ過し、ろ液と残さに分け、ろ液中の金属の含有量を測定した。残さについては、図2に示すように、配位結合の強さを考慮した溶媒で抽出操作を繰り返し行い、同様にしてろ液を作成した。ここで1M-KNO₃による抽出はイオン交換型の重金属を、0.5M-KFによる抽出は吸着型の重金属を、0.1M-Na₄P₂O₇による抽出は有機結合型の重金属を、0.1M-EDTAによる抽出はキレート結合型の重金属を、1M-HNO₃による抽出は不溶性の重金属を抽出することを目的とした(図2)。

水銀の溶出実験結果は、蒸留水、KNO₃溶液、KF溶液では全く溶出せず、Na₄P₂O₇溶液、EDTA溶液、HNO₃溶液で数%溶出した(図3-1)。従って底質中の水銀は、イオン交換型、吸着型は少なく有機結合型、キレート結合型あるいは不溶性型の割合が多いことがわかった。また、大部分の水銀は残さ中に残っており、通常底質中の水銀は地下水に非常に移行しにくいことがわかった。

次にカドミウムの溶出試験結果は、蒸留水では全く溶出しないものの、KNO₃溶液、KF溶液で数%, Na₄P₂O₇溶液、EDTA溶液、HNO₃溶液で数十%溶出した。(図3-2)。従って底質中のカド

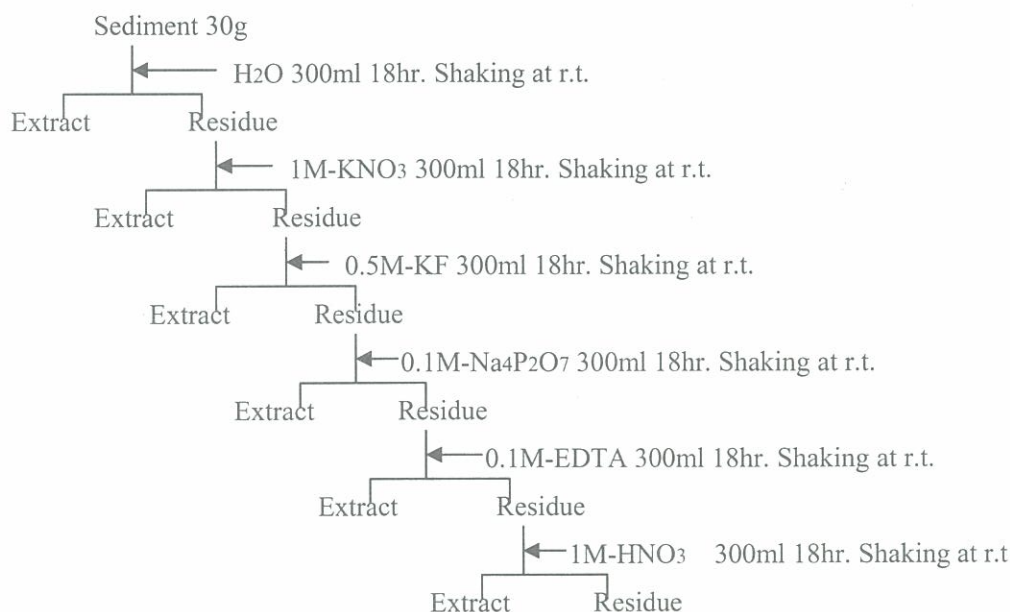


図2 配位結合の強さを変えた溶出試験のフロー

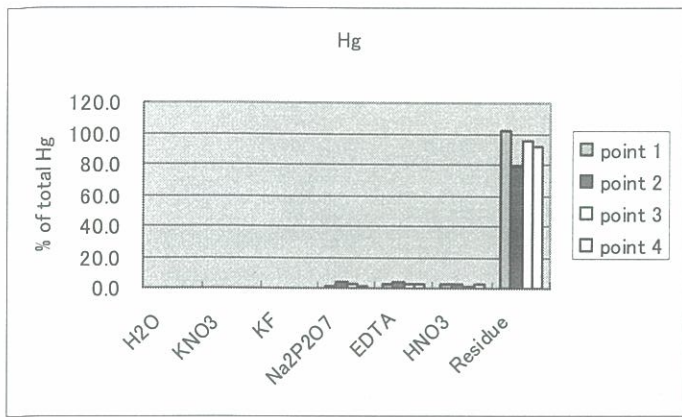


図3-1 水銀の溶出試験結果

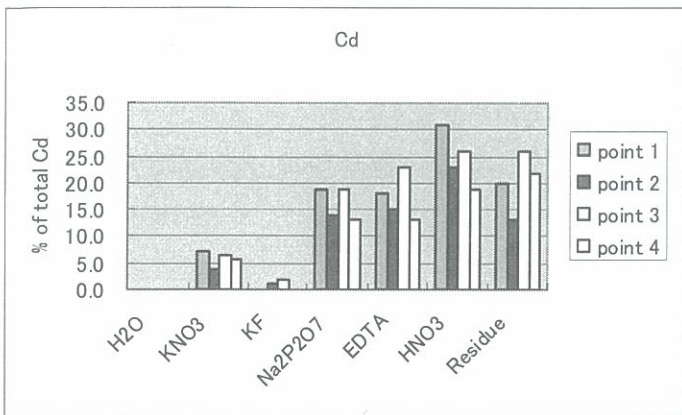


図3-2 カドミウムの溶出試験結果

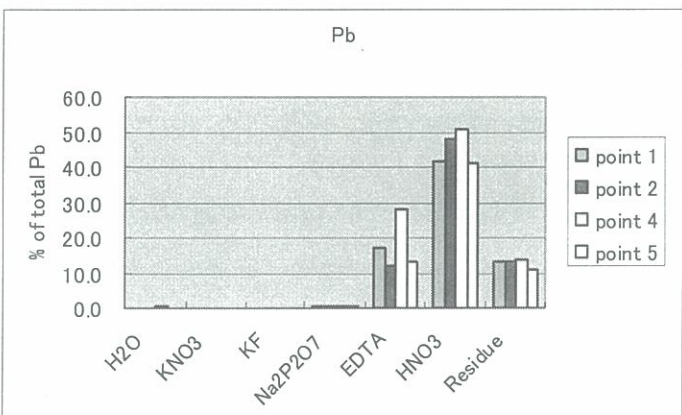


図3-3 鉛の溶出試験結果

ミウムは、イオン交換型、吸着型のものもあり、残さ中の量も少ないことから、水銀に比較してかなり地下水に移行しやすいことが推察された。

鉛の溶出試験結果は、EDTA溶液、HNO₃溶液で数十%溶出し、他の溶液での溶出はわずかであった(図3-3)。従って底質中の鉛は、キレート結合

型や不溶解性のものが多く、地下水に移行しにくいものと推察された。しかし、底質中の鉛の含有量は、水銀に比較すると、かなり多いため割合的には少ないが水に抽出されている。従って、水銀が底質から移行してきたとすると、カドミウムや鉛も同時に検出されるはずであるが、これらの金属は全く検出されていない。さらに、C池の底質は、河川や博多湾の底質と同様の傾向を示しており、特に重金属類を溶出しやすい底質とは考えられない。従って、C池底質は今回の水銀溶出の原因ではないと推察された⁵⁾。

4. 土壌中水銀ガス調査

4.1 背景

地熱地帯では水銀の気化しやすい性質を利用して、地下の熱源(温泉)の探査が行われている。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ガス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、地表近くの水銀ガス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。福岡市南区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る。また、断層線を見てみると、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。ここで、今までに水銀を検出した全井戸をプロットすると図4のように南区ではほぼ南北に直線上に分布することがわかる。

以上のことから、井戸水の水銀汚染も地下深部から上昇する水銀ガスと関連があるのではないかと考え調査を行った。

4.2 調査方法

調査地点に、ライナー採土器(大起理化工業(株)DIK-110A)を用い、内径5cm、深さ50cmの縦穴を掘った。次に、あらかじめ電気炉(750℃)で1時間加熱し、水銀を除去した金線(Nirako製φ1.0mm×100mm 純度99.55%)を先端が深さ



図4 水銀汚染地区の位置図

50cm 付近 (縦穴の底部) になるよう 凧糸で縦穴中に吊るした。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 (日本インストゥルメント マーキュリー/SP-3D) で補集量を測定した (図5)。

4. 3 南区調査結果

まず、基準値以上の水銀が検出された井戸のある

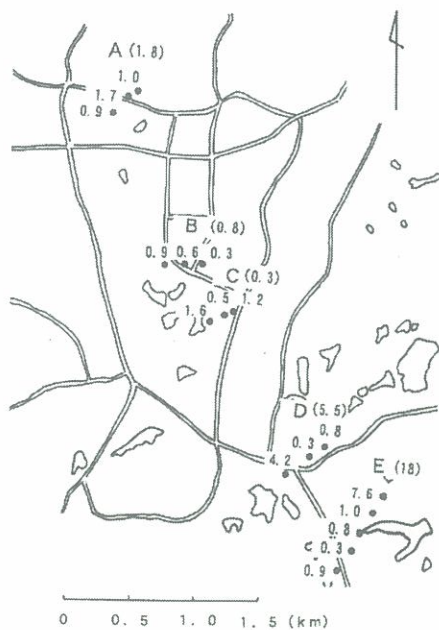


図6 水銀汚染地区の位置図

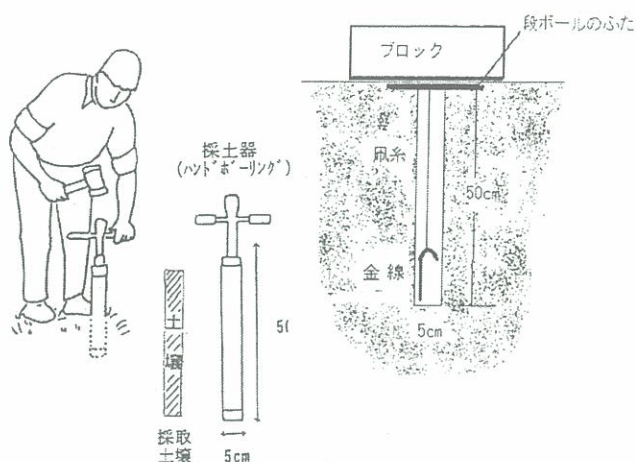


図5 土壌中水銀ガス調査作業図

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) で土壌中水銀ガスを捕集する調査を行った。その結果を図 6 に示した。

金線捕集水銀量の最高値は A 地区では 1.7ng, B 地区では 0.9ng, C 地区では 1.6ng, D 地区では 4.2ng, E 地区では 7.6ng であり、井戸水の水銀検出最高濃度は、A 地区では $1.8 \mu\text{g/mL}$, B 地区では $0.8 \mu\text{g/mL}$, C 地区では $0.3 \mu\text{g/mL}$, D 地区では $5.5 \mu\text{g/mL}$, E 地区では $18 \mu\text{g/mL}$ 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 (図 7)。

また、各調査地点の土壌中の水銀含有量は $0.005 \sim 0.035 \text{mg/kg.dry}$ であり、高濃度の水銀を含有する地点はなく、水銀捕集量と土壌中水銀含有量の

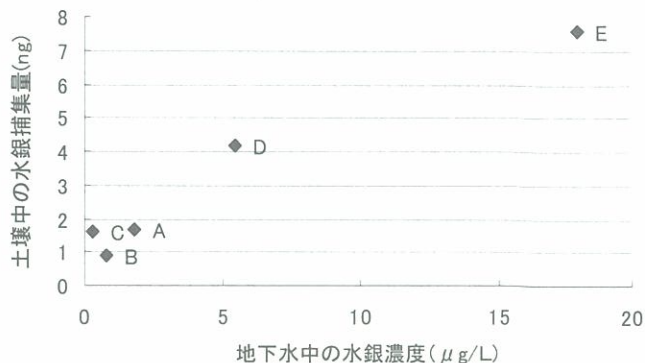


図7 地下水水銀濃度と土壌中水銀捕集量の関係

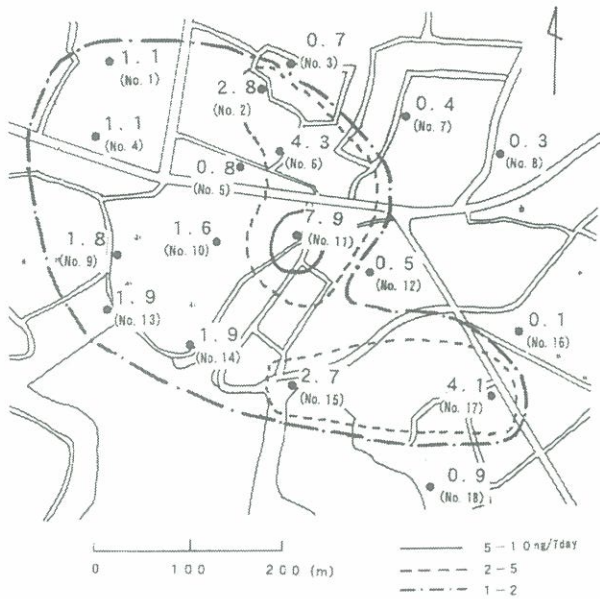


図8 土壌中の水銀捕集量の分布 (D地区)

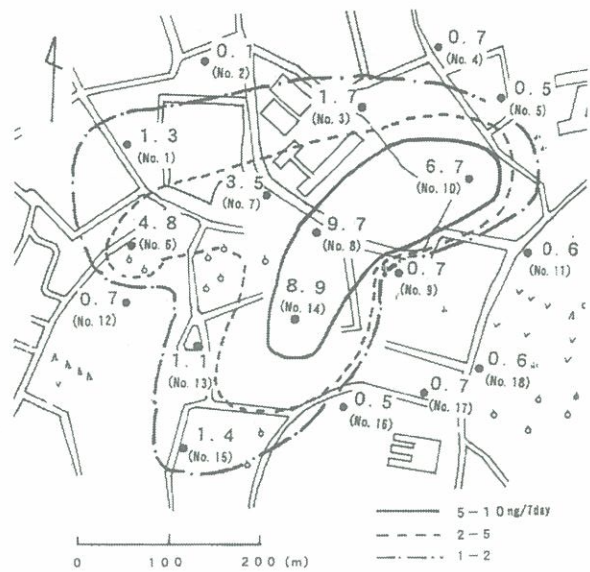


図9 土壌中の水銀捕集量の分布 (E地区)

間に相関はないことがわかった。

次に、水銀を高濃度に捕集した地域 (D, E地区) について詳細に調査を行った。その結果は、図8, 9に示すように、D地区で最高7.9ng (No.11), E地区で最高9.7ng (No.8) の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捕集量の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捕集量が最も多かった地点の距離は、D, E地区ともに約150mで互いに近い位置関係にあった⁶⁾。

4. 4 早良区調査結果

平成13年度に早良区で水銀汚染が見つかった。検査した総地下水数は181であり水銀がその内の30井戸から地下水の環境基準を超えて検出され、その濃度範囲は0.0006~0.020mg/Lであった。水質と水銀濃度の関係は、トリリニアキーダイアグラムに示したが、検出・不検出に拘わらず、水質は、II型の浅層地下水の一般的な水質を示していた (図10)。

早良区の水銀汚染地区の地質は、その特徴として表土から8mほどが阿蘇火砕流堆積物、それ以深が風化花崗岩となっており、水銀検出井戸はすべて阿蘇火砕流堆積物地域に位置している。汚染地区の

ボーリングコアを代表的な地層で分析した結果、含有量は、他の汚染地区の土壌や一般土壌に比較してやや低値であった。

汚染地区内16か所で金線を用いた水銀調査を行った。その結果10本から水銀が検出された。濃度コンタを図11に示す。最高捕集量は15ng/7日 (No.7) であり、南区の事例に比べて高い値であった。また、水銀ガス検出濃度の高い地域は、地下水の水銀濃度の分布状況とはやや異なっていたが近い位置関係にあった⁷⁾。

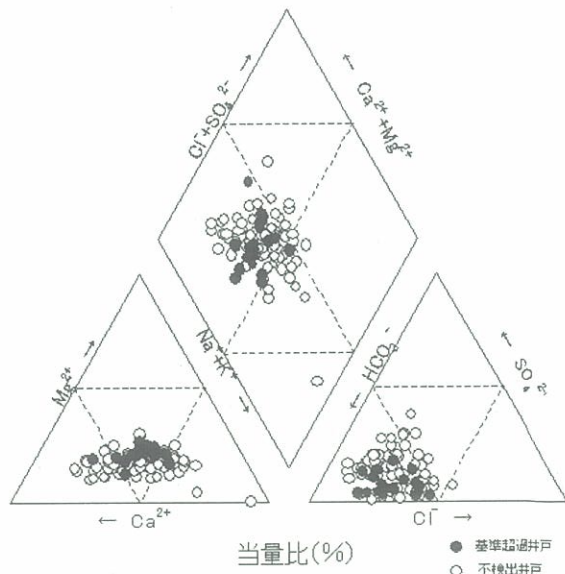


図10 トリリニアキーダイアグラム

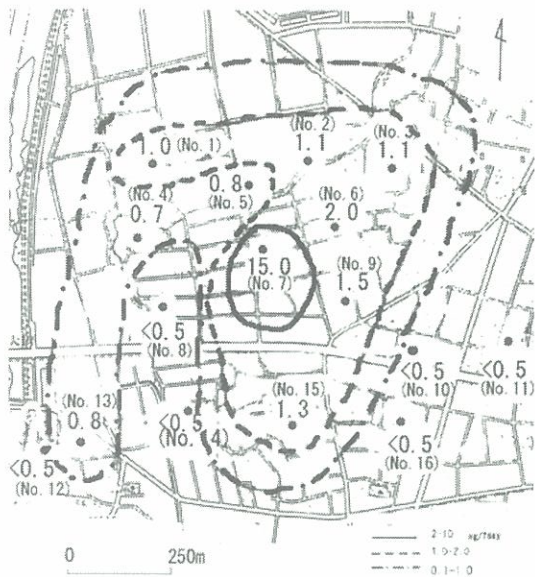


図11 土壤中水銀捕集量の分布（早良区）

4. 5 城南区調査結果

平成16年9月、城南区で水銀汚染が見つかった。検査した総井戸数は延べ183井戸でありその内の9井戸から地下水の水銀が環境基準を超えて検出され、その最高濃度は0.0026mg/Lであった。汚染原因は、周辺に水銀を使用している工場等はなく、また、廃棄物の埋め立て処分場等もないことから、自然由来の可能性が高いと推察された。

この地域の地質は、南区の汚染地区と同じ早良花崗岩であることから、汚染地区内10か所で金線を

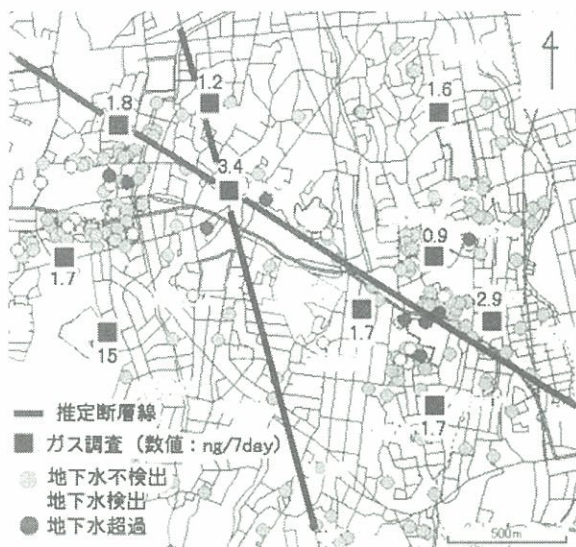


図12 土壤中水銀捕集量の分布（城南区）

用いた水銀調査を行った。その結果、全ての地点から水銀が検出され、最高捕集量は15ng/7日であった。この地区には明らかな断層は確認されていないが、水銀検出井戸の所在地および高濃度の水銀ガスを検出した地点は推定断層線（福岡市地盤図に記載）と近い位置にある事がわかった（図12）。⁸⁾

5. まとめ

日本の水銀による地下水汚染で検出された水銀は無機水銀で有り、人為汚染が考えられないことから自然由来と推察された事例がある⁹⁾。しかし、その原因が究明された事例はあまりない。今回、福岡市の調査において、自然由来の水銀による地下水汚染の原因は、図13に示すように地下深部から上昇する水銀ガスであることが推察された¹⁰⁾。このような事例は全国に数多くあると推察される。したがって、地下水の水銀汚染の原因究明調査に今回開発した方法を用いることは、非常に有効であることと考えられる。

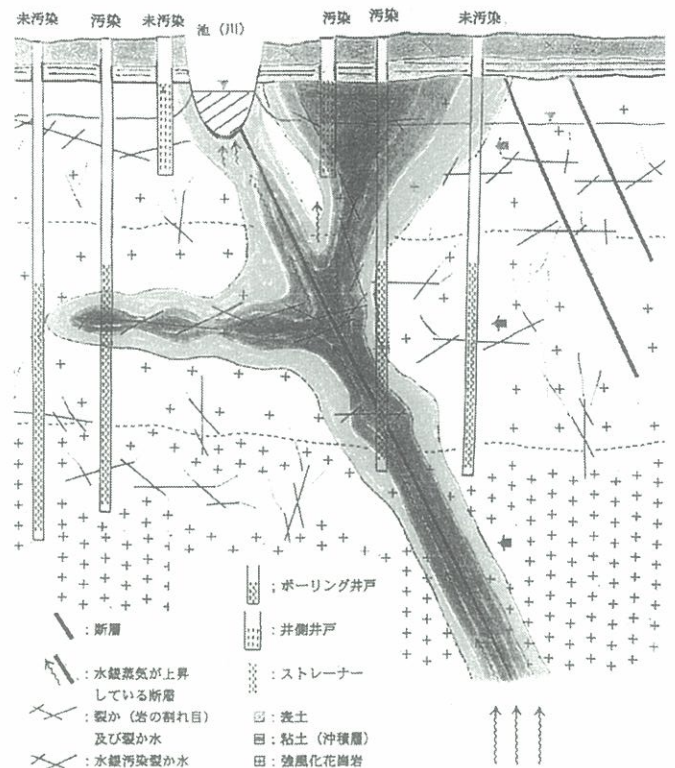


図13 水銀汚染機構モデル図

参考文献

- 1) 古賀昭人：水銀測定を利用した地熱源の探査，
化学と工業，38，pp.358 (1985)
- 2) 久保亮五，永倉三郎，井口洋夫，江沢洋編，
「岩波理化学辞典第4版」，pp.1441，岩波書店
(1991)
- 3) 環境庁水質保全局土壌農薬課：公害と防止対策
土壌汚染，pp.166，白亜書房 (1973)
- 4) Masami Kishi and Norimoto Watanabe :A
Consideration on the Insolubility Mechanism
of Mercury (II) by Various Soil and Bottom
Soil, Memors of the Hokkaido Institute of
Technology, 17, pp.1~13 (1989)
- 5) 中牟田啓子，松原英隆，武田昭：地下水の水銀
に関する調査，環境化学，6，pp.49 (1996)
- 6) 中牟田啓子，木下誠，松原英隆，瓜生敏幸，大
石義也：金属水銀による地下水汚染機構の解明，
水環境学会誌，21，pp.875 (1998)。
- 7) 宮原正太郎，谷口千歳，廣田敏郎，木下誠，吉
武和人：早良区小田部における地下水水銀汚染，
福岡市保健環境研究所所報，27，pp.61 (2002)
- 8) 城南区地下水水銀検出原因究明等調査報告書，
福岡市地下水汚染対策委員会 (2005)
- 9) 岩国市地下水水銀汚染調査報告，岩国市地下水
水銀汚染調査委員会 (1994)
- 10) 福岡市南区地下水水銀汚染原因究明等調査報告
書 (1998)