

## 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：水銀

島田 允堯\*

The essence of problems on groundwater and soil pollutions caused by naturally occurring heavy metals and harmful elements : Mercury

Nobutaka SHIMADA\*

### Abstract

In order to find the cause of mercury (Hg) pollution in the environment, it is important to understand precisely and promptly the natural background level of the polluted area. From this reason, this review has been conducted to assess the geological, mineralogical and geochemical properties such as distribution, abundance, specification, and behavior of Hg in the atmosphere, hydrosphere, and lithosphere.

Hg is a biologically non-essential heavy metal. It exists as metal, inorganic and organic forms with varying degrees of toxicity. In the atmosphere, Hg generally provides  $\text{ng/m}^3$  in the range of 1-10 at rural sites and of 10-20 at urban areas. If Hg is detected over  $20 \text{ ng/m}^3$ , it suggests that either anthropogenic sources or naturally occurring emission sources such as volcanic fumaroles or geothermal gases exist in the neighborhood. In the hydrosphere, Hg is present as low as 4-27  $\text{ng/L}$  in rainfall, 1-21  $\text{ng/L}$  in river water, 9-10  $\text{ng/L}$  in groundwater, and 2-6  $\text{ng/L}$  in surface seawater, while very high up to 16,000  $\text{ng/L}$  in some geothermal and hot spring waters. In the lithosphere, abundance of Hg in the upper Earth crust is about 50 ppb (= 0.05  $\text{mg/kg}$ ). Mean Hg concentration is comparatively high in shale than other rock types. Representative minerals of Hg are exclusively native mercury and cinnabar. In all over the country of Japan, Hg agricultural fungicides had been sprayed more than twenty years from 1952 to 1974, so that residual Hg in paddy soils and rice had been of great concern to the health of people.

Log-probability plot is useful as a method of identifying anomalous values in log-normally distributed data. Soil Hg values can be divided into three populations; background (A), aureole (B), and anomalous (C). Most cases of Hg polluted groundwater reported in Japan are regarded to have been caused by a very thin Hg vapor flux, which continuously ascends along fissures and fractures developed in the basement.

Finally, the behavior of colloidal mercury in the soil leaching test, based on the Soil Contamination Countermeasure Law, has been taken into consideration concerning the solid/ liquid ratios.

**Key words:** native mercury, cinnabar, metallic Hg, inorganic Hg, organic Hg, log-probability plot.

### (要 旨)

水銀による地下水・土壌汚染原因を究明するうえで、そのバックグラウンド値の正確で速やかな理解が重要であるとの考えから、自然由来の水銀の大気圏、水圏、地圏における存在度、化学形態、挙動などの地球化学的性質についてレビューを行った。

水銀はヒトにとって必須元素ではない。金属水銀、無機水銀、有機水銀の化学形態によって毒性の程度は異なる。大気中では大部分がガス状の金属水銀として存在し、総水銀濃度は、工場や人家がない場所で1~10  $\text{ng/m}^3$ 、都市部で10~20  $\text{ng/m}^3$ を示す。20  $\text{ng/m}^3$ 以上を示すのは、高温燃焼施設のあるセメント工業、廃棄物施設、火力発電所などの人為起源、あるいは火山噴気・地熱・温泉ガスなどの発生源が近くにある場合である。水圏における水銀のバックグラウンドレベルは一般に低く、降水4~27  $\text{ng/L}$ 、河川水1~21  $\text{ng/L}$ 、地下水9~10  $\text{ng/L}$

\*応用地質(株)九州支社

\* OYO Corporation

L, 海水2~6 ng/L程度である。水銀は、大気と接している水では金属水銀として存在するが、還元環境下にある地下水では主に硫化水銀が安定である。一方、温泉水や地熱水中では5~16,000 ng/Lと非常に広い濃度範囲を示し、場所によっては環境基準(500 ng/L)を越える場合がある。地殻における水銀の存在度は0.05 mg/kgである。岩石種別の平均水銀全含有量は、頁岩が0.4 mg/kgとやや高いが、そのほかの堆積岩や火成岩、変成岩等では0.01~0.09 mg/kgである。水銀を含む鉱物は自然水銀と辰砂が代表的であり、紀元前から産業分野等で利用されてきた。

わが国では1952~1974年の間、水銀が有機水銀農薬として盛んに使用されたことから、特に水田土壤における残留水銀の環境への問題が深刻な時期があった。一般に、土壤中の水銀全含有量は平均して0.15~0.27 mg/kgで、岩石(地層)に比べると1ケタ高い。土壤中の水銀の起源は、分析値を正規確率プロットすることによって、(A) 土壤母材に依存する範囲、(B) 自然界の循環による増加を示す範囲、(C) 人為的な汚染レベルの3部分に分けて解析できる。地下水の水銀汚染事例のうちで自然由来と判断されたもののほとんどは、基盤岩中の割目に沿って上昇してきた希薄な水銀蒸気によるものであった。最後に、土壤溶出量試験におけるコロイド状水銀問題について、固液比の点から見直す必要性を述べた。

キーワード：自然水銀，辰砂，金属水銀，無機水銀，有機水銀，正規確率プロット。

## 目次

1. まえがき
  2. 水銀の性質と利用，毒性
    - 2.1 水銀の物性
    - 2.2 水銀の利用史
    - 2.3 水銀の化学形態と用途
    - 2.4 水銀の Eh-pH 図における安定関係
    - 2.5 水銀及び水銀化合物の溶解度
    - 2.6 水銀の毒性
    - 2.7 水銀の各種基準
  3. 大気圏における水銀
    - 3.1 大気中の水銀濃度
    - 3.2 大気への水銀排出量とその起源
    - 3.3 地熱噴気・温泉水からの水銀の放出
  4. 水圏における水銀
    - 4.1 水銀分析値の信頼性
    - 4.2 降水中の水銀
    - 4.3 河川水及び湖沼水中の水銀
    - 4.4 地下水中的水銀
    - 4.5 海水中的水銀
    - 4.6 地熱水・温泉水中的水銀
    - 4.7 わが国の水圏における水銀濃度
  5. 地圏における水銀
    - 5.1 地殻における水銀の存在度
    - 5.2 堆積岩中の水銀の存在度
    - 5.3 石炭・石油中の水銀の存在度
    - 5.4 火成岩中の水銀の存在度
    - 5.5 変成岩中の水銀の存在度
    - 5.6 底質中の水銀の存在度
    - 5.7 河川堆積物の水銀全含有量(地球化学図)
  6. 水銀鉱物と水銀鉱床
    - 6.1 水銀を含む主な鉱物
    - 6.2 日本における水銀鉱床分布
    - 6.3 水銀を指示元素とする鉱床の探査
  7. 水銀による環境汚染
    - 7.1 水田土壤における残留農薬水銀
    - 7.2 水俣病とその原因
    - 7.3 食物連鎖による水銀の生物濃縮
    - 7.4 海底堆積物に保持された水銀汚染の歴史トレンド
    - 7.5 金採掘に伴う水銀汚染
  8. 土壤中の水銀
    - 8.1 土壤中の水銀全含有量
    - 8.2 土壤中の水銀のバックグランドレベル
    - 8.3 土壤や底質における水銀の挙動
  9. 自然由来の水銀による地下水汚染事例
    - 9.1 福岡県の事例
      - 1) 福岡市博多区・大野城市の事例
      - 2) 福岡市南区の事例
      - 3) その他の事例
    - 9.2 山口県岩国市の事例
    - 9.3 愛知県の事例
      - 1) 名古屋市の事例
      - 2) 豊田市西中山町の事例
    - 9.4 滋賀県草津市の事例
    - 9.5 沖縄県の事例
      - 1) 石川市の事例
      - 2) 沖縄市の事例
    - 9.6 自然由来の水銀による地下水汚染の特徴
    - 9.7 自然由来と人為汚染のしきい値
  10. 土壤空気中の水銀蒸気と活断層との関係
  11. 水銀による人為汚染と汚染土の処理
    - 11.1 人為汚染の事例
    - 11.2 水銀汚染土の掘削処理法
    - 11.3 最終処分場における水銀の挙動
  12. 水銀の基準超過における対応と課題
    - 12.1 指定基準の設定根拠
    - 12.2 指定基準の意味と対応
    - 12.3 土壤溶出量試験における課題
  13. あとがき
- 謝辞  
参考文献

## 1. まえがき

平成22年4月に改正土壌汚染対策法が施行になり、これまで法の対象外とされてきた自然由来の重金属等に対しても、基準を超過する土壌に対しては法の対象になることとなった。したがって、たとえば山岳トンネルの建設に当たっては、掘削ズリ中の重金属等についての事前調査や対処法の検討が新たな課題となった。

ここでは、土壌汚染対策法で定められた第二種特定有害物質（重金属等）の一つである水銀に注目して、自然界における存在度や挙動に関する従来の研究を概観するとともに、土壌・地下水汚染事例をレビューした。その目的は、水銀による地下水・土壌汚染の原因を解明するうえでの基礎的知識を整理・要約することによって、汚染調査をよりの確にしかも迅速に行うためである。汚染問題を取り扱う上での出発点は自然界におけるバックグランドレベルの把握にあるといっても過言ではない。ところが、室温で液体である金属水銀は蒸気圧を有し揮発するために、水圏及び地圏における理解だけでは水銀の地球化学的なサイクルの把握は困難であり、大気圏における水銀の分布、挙動についても従来の知見の集約に努めた。

本総説では、用語として「含有量」と「全含有量」とを区別して用いた。「含有量」は平成15年環境省告示第19号の土壌含有量試験による1規定塩酸抽出量を指す。一方、「全含有量」は底質調査法（環水管第127号、強酸による分解法）や蛍光X線分析法によって得られた固体試料に対する値であり、地殻とか大陸、島弧等における「存在度」と同じ意味で用いた。また、「溶出量」は平成15年環境省告示第18号の土壌溶出量試験によって得られた値である。

水銀の濃度については特に単位を統一していない。というのは、表示がppm (mg/kg, mg/L) レベルからppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $\mu\text{g}/\text{L}$ )、さらにppt (ng/kg, ng/L,  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) にまで広範囲に及ぶからである。ただし、試料が気体の場合は単位の分母が $\text{m}^3$ 、液体の場合はL、固体の場合はkgを用いた。

なお、自然由来重金属等のうちで、ヒ素やフッ素についての総説は別途報告した<sup>1, 2)</sup>。

## 2. 水銀の性質と利用、毒性

### 2.1 水銀の物性

水銀は室温で液体である唯一の金属元素であり、元素記号Hg、原子番号80、原子量200.59、融点 $-38.842^\circ\text{C}$ 、沸点 $356.58^\circ\text{C}$ である。比重は13.558( $15^\circ\text{C}$ )と大きい。安定同位体として質量数196, 198, 199, 200, 201, 202, 204の7種類が知られている。水に対する溶解度は $0.025 \text{ mg}/\text{L}$  ( $25^\circ\text{C}$ )である。塩酸、希硫酸とは反応しないが、硝酸、濃硫酸、王水には溶け

る。金や銀などの多くの金属とアマルガム（合金）をつくる<sup>3)</sup>。

水銀は室温下でも揮発するが、その程度は温度とともに急激に上昇する。水銀の蒸気圧は $20^\circ\text{C}$ で $0.0013 \text{ mmHg}$ 、 $100^\circ\text{C}$ で $0.279 \text{ mmHg}$ である。図-1に水銀の蒸気圧曲線を示した。

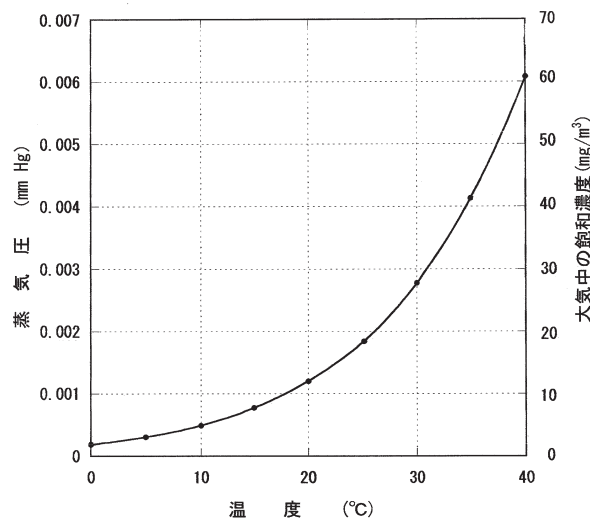


図-1 水銀の蒸気圧曲線<sup>12, 123)</sup>

Fig. 1 Vapor pressure curve of mercury.

### 2.2 水銀の利用史

人類による水銀の利用は非常に古く、紀元前1,500年のエジプトの墓からも発見されている<sup>4)</sup>。最古のものは中国河南省偃師県の二里頭遺跡といわれ、その一つの墳墓からは辰砂の粉末（鮮紅色）が付着した一組の臼と杵が発見された<sup>5)</sup>。この遺跡は殷（いん）時代（紀元前2,000～1,600年頃）のものと考えられ、その当時から辰砂をすりつぶして書画の彩色に使ったり、遺体の下に敷いたり遺体にふりかけて使っていたらしい。後者は防腐かまたは邪よけが目的だったようで、古代の日本にもその様式が伝わっている<sup>5)</sup>。考古学者の森名誉教授（同志社大学）<sup>6)</sup>によれば、埋葬に朱（辰砂）を用いることは北部九州で弥生時代後期初頭（紀元前後）に始まり、古墳時代になると根強い風習として前方後円墳で用いられたが、古墳後期になると下火となったという。品質から見て辰砂は中国産らしい。奈良県天理市の桜井茶臼山古墳（紀元4世紀初頭築造）の竪穴式石室は、内側全面に辰砂が塗られており、その使用量は橿原考古学研究所の調査によると国内の古墳で最大となる約200 kgと推定されている<sup>7)</sup>。

水銀は医療に用いられた最古の薬品である。紀元1世紀のローマでは 그리스 に混ぜて軟膏として使った<sup>8)</sup>。

続日本紀によれば、辰砂は698年に伊勢、常陸、備前、伊予、日向、豊後から発見されたと記されている<sup>9)</sup>。聖武天皇の発願により、743年に奈良東大寺に大仏（盧舎那仏金銅像）の造像がはじまった。東大寺大仏記によると、大仏の表面を金色に仕上げるために使った水銀量は58,620両と記録されている<sup>10, 11)</sup>。この数値は人によって換算率が異なり、2トンとも50



トンともいわれるが、当時の国内生産量では到底間に合わず、中国（唐）から輸入したといわれている<sup>9, 10, 12)</sup>。大仏は752年に完成したが、その後1184年には大修理がなされた。その時かなりの量の金属類が使われたが、この頃になるとこれらは国内で自給が出来たようで、水銀については伊勢（現在の三重県丹生地方）から献上されたという記録が残っている<sup>9, 10)</sup>。

水銀銻の精錬は、水銀が比較的低温（200～350℃）で揮発することから、その特性を利用した乾式法が用いられてきた。すでに文武2年（598年）には、辰砂を焼いて水銀を製造して使用した史実が残されている<sup>13)</sup>。10世紀初頭に書かれた「本草和名」には、伊勢の国（現在の三重県）で辰砂が採掘され、水銀が製錬・加工されていたという記述がある<sup>10)</sup>。1637年に書かれた中国の技術書「天工開物」には、当時の辰砂の粉碎法や水銀の蒸留法などが図解されているが、そのうちの水銀蒸留の図（5葉）が地質ニュース<sup>14)</sup>に掲載されている。

1799年に雷酸水銀(II)（別名、雷汞（らいこう）、 $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ ）が発明され、雷管の起爆剤として用いられるようになった。次いで医薬品、電気用品さらに有機合成用触媒などの化学工業や農薬としての水銀の用途が次々に開発され、1964年には水銀の国内需要が2,500トンにも達した<sup>15)</sup>。

辰砂を空気中で加熱すると水銀ガスと亜硫酸ガスになる。そのため辰砂に石灰または鉄分を炉（ロータリーキルン）に入れて加熱すれば、亜硫酸ガスは固定でき、一方、揮発した水銀は冷却塔を通して凝結させれば金属水銀が得られる。この原理を応用した装置によって、大和水銀銻山やイトムカ水銀銻山では精錬が行われた<sup>14)</sup>。

1952～1984年の間に、わが国では約27,000トンの水銀が使用され、そのうち約20,000トンが回収されることなく環境へ放出された<sup>11)</sup>。特に、農薬水銀として長期にしかも広範囲にわたって多量に使用されが、このような例は日本だけで外国にはないという（7.3参照）。

水俣病の発生を契機に、アセトアルデヒドや塩化ビニールの製造における合成法の改良、触媒の切り換え、カセイソーダ工業のクローズドシステム化及び隔膜法へと転換が進み、農薬、化粧品、医療品における水銀の使用禁止なども行われて1970年以降急激に国内需要が減少した。1983年の国内消費量は1964年当時の約十分の一の244トンであり、その内訳は電池材料38%、無機薬品35%、計量機器18%、アマルガム4%、電気用品3%、その他2%となっている<sup>15)</sup>。その後水銀需要量はさらに減少し、1985年以降は約100トン、1995年以降は約40トン、2003年は20トン程度（3.2参照）になったが、水銀含有廃棄物の処理法が厳しく規制されている現在でも回収率は50%程度である<sup>11)</sup>。

16世紀以降の世界における水銀の生産量の経年変化<sup>16)</sup>を図-2に示した。16世紀後半からの中南米における銀の採掘、19世紀後半からの米国における金の

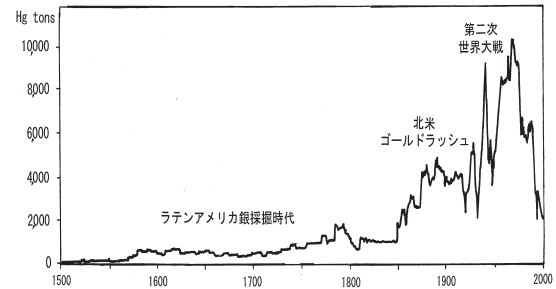


図-2 世界における水銀生産量の推移<sup>16)</sup>

Fig. 2 Global, historical primary production of mercury after Parsons and Percival (2005)

採掘、20世紀後半の工業生産に呼応して水銀の採掘・生産高が増加してきたが、需要の変化に伴い近年は急激に減少している。なお、金銀採掘と水銀消費との関係については後述（7.5）した。

守富（2008）<sup>17)</sup>によれば、2003年の世界における水銀消費量は3,850トンと推定されている。用途別で見ると水銀電池（1,000トン）、中小金銻山（900トン）、水銀電極塩素工業（800トン）、歯科用アマルガム（270トン）、測定・制御用水銀（160トン）、電気制御用（150トン）、水銀・蛍光灯（100トン）、水銀触媒（50トン）、その他（150トン）である。

### 2.3 水銀の化学形態と用途

水銀は金属水銀（ $\text{Hg}^0$ ）、無機水銀（ $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ ）、有機水銀（例えば、メチル水銀  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 、 $\text{MeHg}$ とも書く）の形（化学形態）で存在している。水銀には生体内反応そのものにおける必須の役割は知られておらず、水銀化合物は多くの生物に対して毒性を示す。そこで生物は、毒性化合物に対する防御機構として、あるいは生体内反応と共役し、水銀の化学形態の変化を誘起する<sup>18)</sup>。いいかえると、環境中の水銀の動態は生物活動によってコントロールされているといえる。

金属水銀は、その高い電気伝導性や熱膨張性、合金をつくる性質、触媒作用、強い毒性等の特異的性質により、工業、農業、医薬用に広く用いられてきた。主な用途としては、水銀リレー、マンオメーター（圧力計）、温度計、体温計、血圧計、気圧計などがある。蛍光灯には40Wの直管蛍光灯で10 mg程度の金属水銀が封入されている。

歯科用アマルガムは、水銀50%、銀35%、スズ9%、銅6%及び少量の亜鉛からなる合金である<sup>15)</sup>。歯科用アマルガムは金属水銀と同様に唾液や胃液には溶けないので、腸から大量に水銀が吸収されることはない<sup>8)</sup>。

無機水銀化合物には、酸化第二水銀、塩化第一水銀、塩化第二水銀、硫化水銀がある。塩化第二水銀（ $\text{HgCl}_2$ ）は、古くは昇汞（しょうこう）と呼ばれ消毒用に用いられた。硫化第二水銀であるパーミロンはほとんど水に不溶であり、顔料として用いられた<sup>15)</sup>。かつてカメラなどに使われてきた水銀電池は酸化水銀（ $\text{HgO}$ ）を用いたボタン型の乾電池であるが、環境保



護の観点から1995年に製造中止になった。なお、アルカリ・マンガン電池やマンガン電池にもその電解質液中に微量の塩化第二水銀が使われていた<sup>19)</sup>。

有機水銀化合物には、メチル水銀化合物（塩化メチル水銀、臭化メチル水銀、水酸化メチル水銀等）、エチル水銀化合物（塩化エチル水銀、臭化エチル水銀、水酸化エチル水銀等）がある。マーキュロクロム（いわゆる赤チン）、ニトロメソール、酢酸フェニル水銀、チメロサル、マーサリル、メルカプトメリンナトリウムなどは消毒剤、防腐剤あるいは利尿剤として用いられた<sup>15)</sup>。

2.4 水銀の Eh-pH 図における安定関係

水中における水銀の化学形態と安定関係を知るうえで、酸化還元電位 (Eh) と水素イオン指数 (pH) で表した図は重要である。図-3に25℃、1気圧下における水銀の Eh-pH 図<sup>20)</sup>を示した。ここでは水銀 (Hg) の溶存量を  $10^{-8}$  mol/L (= 0.002 mg/L)、硫黄 (S) の溶存量を  $10^{-3}$  mol/L (= 32 mg/L) として水銀化学種の安定関係が描かれている。

図-3には、大気と接している水（降水、表流水、浅層地下水、海水）の Eh-pH 領域を示したが、そのような水環境中での優勢な化学種は金属水銀 (Hg) であることが分かる。同様に、停滞した深層地下水で還元性の強い環境になると硫黄 (S) と化合して硫化水銀 (HgS) が安定になる。なお、一般的な地下水の Eh-pH 値は、図-3における浅層地下水と深層地下水

と記した両領域を囲む広い範囲をとる。

2.5 水銀及び水銀化合物の溶解度

水銀及びその化合物の水に対する溶解度を表-1に示す。

水銀（金属水銀）の溶解度は極めて小さいので、教科書や事典類では「溶けない」とか「水に不溶」と書かれている。しかし、この溶解度を換算すると  $25 \mu\text{g/L} = 0.025 \text{mg/L}$  (25℃) になり、超微量ながら水に溶けるし、その濃度は環境基準の50倍に相当するので注意が必要である。水銀は有機溶媒にはもっと溶けやすい<sup>19)</sup>。

一方、硫化水銀の水に対する溶解度は極端に小さいので水に対して不溶といえる。天然産の硫化水銀である辰砂は、酸化鉄や粘土等の不純物を含むが、量が少ないので同様に水には不溶である。

2.6 水銀の毒性

水銀は極めてわずかな濃度でも生物の酵素作用を阻害するものであり、生物にとって必要な元素（必須微量元素）であるとの証拠は認められていない<sup>4)</sup>。

水銀の毒性については大プリウス (Pliny the Elder) (紀元前79年没) によってすでに報告されている<sup>21)</sup>。日本においても、水銀鉱山や体温計製造工場など金属水銀や無機水銀を扱う作業員では、手足の震えなど神経症状を主とする水銀中毒の発生が知られていた。また、有機水銀であるアルキル水銀や酢酸フェニル水銀は殺菌、防かび、防腐等の作用があるため工業薬品や農薬として使用された。特に酢酸フェニル水銀はイネのイモチ病に有効なため1970年代初めまで使われたが、取り扱い作業員に水銀の吸入に伴う中毒発生の増加がみられた。さらに、化学工場の排水中に含まれるメチル水銀は、それを摂取した人に重篤な中枢神経障害を主症状とする疾病、いわゆる水俣病の原因物質として環境汚染を引き起こし、重大な健康へのリスク因子と見なされるようになった<sup>22)</sup>。こうして、水俣病や新潟水俣病がクローズアップされてからは水銀の使用上の規制が加えられるようになった<sup>23)</sup>。

水銀を経口摂取した場合、消化管からの吸収の程度

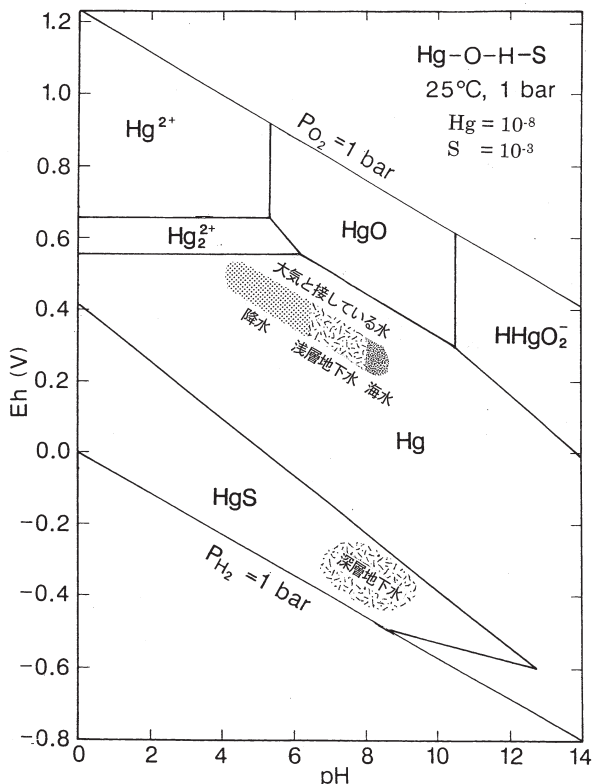


図-3 水銀の Eh-pH 図<sup>20)</sup>

Fig. 3 Eh-pH diagram of the Hg-O-H-S system (Brookins, 1988).

表-1 水銀及び水銀化合物の水に対する溶解度<sup>12,123)</sup>

Table 1 Solubility of mercury and mercury compounds

種類	化学式	溶解度 (20℃) (g/100g H <sub>2</sub> O)	備考
水銀	Hg	$2.5 \times 10^{-6}$	不溶
酸化水銀 (II)	HgO	$5.2 \times 10^{-3}$	難溶
塩化水銀 (I)	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.352 \times 10^{-6}$	不溶
塩化水銀 (II)	HgCl <sub>2</sub>	6.57	可溶
硫化水銀	HgS	$2.943 \times 10^{-25}$	不溶
塩化メチル水銀	CH <sub>3</sub> HgCl		難溶
塩化エチル水銀	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HgCl		不溶

は化学形態により異なる<sup>22)</sup>。金属水銀は消化管からはごく微量しか吸収されないので、急性毒性が現れることはまずない<sup>24)</sup>。無機水銀も同様で消化管からの吸収率は低く、ヒトでは摂取量の7%程度である。これに比べ有機水銀は脂溶性があるために消化管から吸収されやすく、特にメチル水銀はほぼ100%吸収される。母体にメチル水銀が摂取されると胎児にメチル水銀が移行し蓄積する。そのため、胎児のメチル水銀中毒の危険性は成人より高く、出生児に顕著な中枢神経症状が現れる<sup>22)</sup>。

金属水銀は極めて揮発性が高い元素であるから、空气中ではと危険なレベルにすぐ達する。たとえば、20℃で水銀蒸気の空気中の飽和濃度は13.2 mg/m<sup>3</sup>であるが、これは作業環境評価基準(2.6参照)の528倍に当たる(図-1参照)。室温が高くなればこの危険性はさらに増加する。したがって、水銀の取り扱いには細心の注意を要する。

特に問題になるのは金属水銀を加熱した場合に生じる水銀蒸気であり、高濃度の急激な吸入によって急性間質性肺炎を引き起こす。また、肺から吸入された水銀蒸気は脳へ達して中枢神経症状を示すとともに、酸化されてHg<sup>2+</sup>になり、腎臓に蓄積して腎毒性を引き起こす<sup>24)</sup>。

ヒトにおける水銀の生物学的半減期は、無機水銀で約40日、メチル水銀で約70日とされている<sup>22)</sup>。

環境省(2002)<sup>25)</sup>はヒトに対する致死量及びその量から算出した土壤中の水銀全含有量を発表している。そ

れによると、塩化水銀の場合の致死量は体重1 kgに対して10～50 mg/kgで、水銀全含有量に換算すると10 mg/kgである。これから算出した土壤中の全含有量レベルは、安全係数を10とした場合1,000 mg/kgである。

Hylander(2008)<sup>21)</sup>は、「水銀の利用を続けるのか、それとも中止するのか、水銀の功罪についての歴史的考察」と題する論文で、水銀の生産と消費について、国別、地域別に、また全地球的に過去から現在までを鳥瞰し、水銀の段階的削減の可能性について言及している。例えば、スウェーデンでは水銀の使用が全面的に中止になっていて、水銀を使った古い製品類を集積しては硫化水銀(辰砂)に変換して不溶化(2.5参照)し、地下深所の基盤岩中に永久貯蔵する事業がすでに行われている<sup>26)</sup>。

## 2.7 水銀の各種基準

水銀は健康障害物質であることから、次のような種々の基準が定められている(表-2)。

水道水質基準、環境基準:水道水の水質基準は総水銀で0.0005 mg/L以下と定められている。ミネラルウォーターの原水基準も同じである。地下水質基準も同様であるが、この場合はさらにアルキル水銀が検出されないことという項目が付け加わる。なお、WHO(世界保健機関)やEU(欧州連合)の水質基準は0.001 mg/L(総水銀)、USEPA(米国環境保護庁)の水質基準は0.002 mg/L(無機水銀)であり、これらにくらべると日本の基準はより厳しくなっている。

表-2 水銀についての各種基準一覧

Table 2 Various criteria for mercury.

法令及び基準等	対象物質	水銀の基準値	備考
水道法 水質基準	総水銀	0.0005 mg/L 以下	
食品衛生法 ミネラルウォーター類の原水基準	総水銀	0.0005 mg/L 以下	
環境基本法 地下水の環境基準	総水銀	0.0005 mg/L 以下	基準値は年間平均値
	アルキル水銀化合物	検出されないこと	
水質汚濁防止法 排水基準	水銀及び水銀化合物	0.005 mg/L 以下	
	アルキル水銀化合物	検出されないこと	
土壌汚染対策法 土壌溶出量基準	水銀及び水銀化合物	0.0005 mg/L 以下	検液 pH 5.8～6.3
	アルキル水銀化合物	検出されないこと	
土壌汚染対策法 土壌含有量基準	総水銀	15 mg/kg 以下	
食品衛生法 魚介類に対する暫定的規制値	総水銀	0.4 mg/kg	
	メチル水銀	0.3 mg/kg	
廃棄物の処理及び清掃に関する法律 溶出量基準	水銀及び水銀化合物	0.005 mg/L 以下	試料につき 0.025 mg/kg 以下
	アルキル水銀化合物	検出されないこと	
海洋汚染防止法 溶出量基準	総水銀	0.005 mg/L 以下	検液 pH 7.8～8.3
労働安全衛生法 管理基準(作業環境評価基準)	水銀及びその無機化合物	0.025 mg/m <sup>3</sup> 以下	
大気汚染防止法 有害大気汚染物質指針値	水銀及びその無機化合物	0.040 μg/m <sup>3</sup> 以下	年平均値(環管総発第030930004号)

排水基準：これは水質汚濁法によって定められた基準であって、環境基準の10倍の値になっている。

溶出量基準：土壌の水銀溶出量に関しては、地下水の水質基準と同じで、総水銀の含有量が0.0005 mg/L以下で、アルキル水銀が検出されないことと定められている。溶出量の試験方法は平成15年環境省告示第18号による。

含有量基準：土壌中の水銀含有量に関しては、総水銀の含有量が土壌1 kgに対して15 mg以下と定められている。この場合の含有量とは平成15年環境省告示第19号によるもので、1モル塩酸処理による溶出量をさし、全含有量（底質調査法や蛍光X線分析法による値）とは異なる。

廃棄物、海域埋立土壌に対する基準：これらについては溶出量基準が定められていて、値は排水基準と同じである。廃棄物の場合は含有量0.025 mg/kg以下という基準が付け加わる。

大気中の水銀：職域環境での管理濃度は、労働安全衛生法第65条第2項による作業環境測定基準によって定められていて、空気中で0.025 mg/m<sup>3</sup>(2005年4月1日より適用、それ以前は0.050 mg/m<sup>3</sup>)となっている。大気中の水銀濃度に関しては、「環境中の有害汚染物質による健康リスクの低減を図るための指針」<sup>27)</sup>によれば年平均値0.04 μg/m<sup>3</sup>(= 40 ng/m<sup>3</sup>)以下となっている。

### 3. 大気圏における水銀

#### 3.1 大気中の水銀濃度

大気中水銀のバックグラウンドは、その値を山間部や郊外に求めれば簡単のように思われるが、実際の測定例をみるとデータは昼中と夜間では大幅に違うし、夏期と冬期でも大きく異なるので短期間の測定では求められない。

その良い例が中川(1983)<sup>28)</sup>によって示されていて、測定は神奈川県葉山町で1983年1月までの2年間行われた。その結果、大気中の水銀濃度は、日中(7~17時)では0.001~0.38 μg/m<sup>3</sup>(平均0.042 μg/m<sup>3</sup>=42 ng/m<sup>3</sup>)、夜間(17~7時)では0.001~0.081 μg/m<sup>3</sup>(平均0.013 μg/m<sup>3</sup>=13 ng/m<sup>3</sup>)を示し、日中と夜間では濃度差が極端に大きいことが判明した(図-4)。この場合の測定は降雨のない日に行われている。というのは、日中に雨が降ると大気中の水銀濃度が一時的に下がるが、天候が回復すると急激に増加するからである。これは雨によって効果的に洗い流されるためではなく、降雨によって土壌中の水銀が溶解し、気温の上昇に伴って揮発する量が多くなるためと考えられた<sup>29)</sup>。葉山町は三浦半島の保養地であるが、結果的には年別変動が大きかったことから、近くにある廃棄物処分場由来の水銀に汚染された大気を測定したと結論している<sup>28)</sup>。

大気中の水銀濃度の日変動の原因は、土壌中の水銀

の大部分が金属水銀であることから気象条件と密接に関連して土壌から大気へ揮発するためと考えられた<sup>28)</sup>。同様な原因から、大気中の水銀濃度は夏期に高く冬期に低い傾向を示した<sup>30)</sup>。ただし、大気中の浮遊粉塵中の水銀全含有量は、夏期に低く冬期に高い傾向を示した。これらのことから、水銀は気温が上昇すると土壌のみならず大気中の浮遊粉塵からも脱着し、蒸気として大気中に揮散するが、気温が低下すると、粉塵に付着して露などとともにより地表に降下し、土壌に吸着される<sup>30)</sup>。

その後、中川らの調査は北海道から沖縄までの日本全国の主要都市での測定、また千葉大学構内での10年間に及ぶ連続測定にまで及び、それらを総括して次のような提言を行っている。すなわち、大気中の水銀濃度は実測値からその測定地域の固有濃度を結論するのは不可能であり、環境の異なる場所ごとに分類して、その場所固有の地球化学的バックグラウンドを求める方が適当である。一般に、非地熱地帯でしかも工業地帯や人家がない場所では1~10 ng/m<sup>3</sup>、都市部では10~20 ng/m<sup>3</sup>の範囲をとる。したがって、大気中の水銀濃度が20 ng/m<sup>3</sup>以上のときは何らかの水銀発生源が近くにあると考えた方がよい<sup>31, 32)</sup>。

丸本・坂田(2000)<sup>33)</sup>は大気中水銀に関する研究の現状をレビューしているのので、それを要約してみよう。①大気中の総水銀のバックグラウンドは1~3 ng/m<sup>3</sup>である。②水銀はさまざまな人為発生源及び自然発生源から大気へ放出され、大気中で化学形態を変化させながら、最終的には湿性沈積、乾性沈積によって地表面にもたらされる。③大気中では、大部分がガス状金属水銀(Hg<sup>0</sup>)からなるが、一部にガス状二価水銀(Hg(II))や粒子状水銀(Hg(p))を数%程度伴う。④Hg(II)やHg(p)はHg<sup>0</sup>にくらべてその滞留時間がきわめて短いことから、大気・地表面間の水銀循環において重要な役割を果たしている。⑤今後の大気中の水銀のモニタリングは、Hg<sup>0</sup>だけでなく、

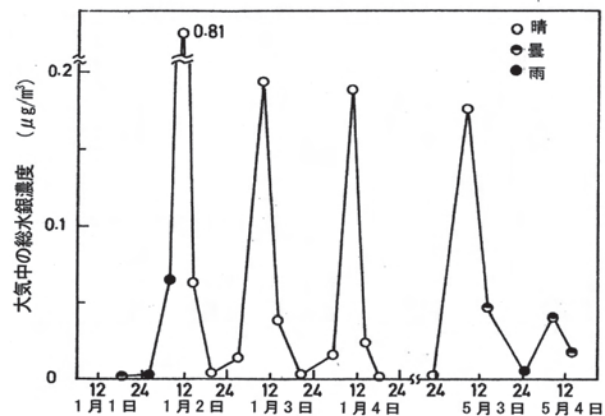


図-4 大気中の水銀濃度の時間ごとの変動<sup>28)</sup>  
 Fig.4 Time variation of mercury concentrations in the atmosphere (Nakagawa, 1983).



Hg(II) や Hg(p) についても行うべきである。

最近の研究<sup>34)</sup>によると、新潟県柏崎市内では Hg<sup>0</sup> の日平均濃度は 1.82 ng/m<sup>3</sup> であった。ただし、一時的に 10 ng/m<sup>3</sup> を超える値が記録されたが、これは地域の何らかの発生源の影響を受けたためと解釈された。一方、Hg(p) の日平均濃度は 0.012 ng/m<sup>3</sup> を示し、総水銀の 1% 以下であった。

国及び地方公共団体によって、2001年度から2005年度まで継続測定された大気中総水銀濃度の全地点平均値は 2.32 ng/m<sup>3</sup> であり、上記指針値の 20分の1をやや上回る程度であり、長期吸入による健康リスク的には問題となる濃度ではない<sup>35)</sup>。

大気中のガス状の金属水銀の大部分は化石燃料の燃焼など人間活動によって排出されている。それが気団に乗って移動し遠く離れた場所に影響を与える。さらにガス状水銀は輸送過程において、沈着しやすい二価水銀(Hg(II))や粒子状水銀(Hg(p))に変質し、これが土壌や水中に無機水銀として沈着・蓄積する。その後、この無機水銀が河川底質や土壌等で変質を受けメチル水銀に変化(7.3参照)し、これをヒトが吸収すると健康被害に通じる。大気輸送化学解析の計算を行った結果、日本における大気中の総水銀の 30～48%が国外寄与と推定された<sup>36)</sup>。

### 3.2 大気への水銀排出量とその起源

水銀は3つの起源から大気へ放出されている。それは、自然由来のもの、人間活動による人為的なもの、そしてすでに自然由来または人為的に地球表層に沈積したものが再放出されたものである<sup>37)</sup>。

貴田・高橋(2008)<sup>38)</sup>は、日本における水銀の大気排出インベントリー(分野別の排出量)を試算している。それによると2002年の水銀排出量は19.8～24.1トンと推定された。分野別にみると、製造部門55%、火山11%、産業廃棄物燃焼施設8%、医療廃棄物燃焼施設6%、石油・石炭燃焼事業用ボイラー6%、下水汚泥焼却・溶融施設5%、火力発電5%、その他4%である。製造部門の中ではセメント工業や非鉄金属鉱業が占める割合が大きい。

さらに、この内容を諸外国の排出インベントリーと比較しているが、特に注目されるのが米国との違いである。1995年の米国における全水銀排出量は158トンと推定されていて、石炭燃焼発電所及び廃棄物燃焼処分場はそれぞれ全水銀排出量の50%と29%を占めている<sup>39)</sup>。こういう背景から、米国では2005年に水銀放出規制に関する法律(Clean Air Mercury Rule)が定められた。これは全米450ヶ所以上の石炭燃焼式火力発電所から放出されている排ガス中の水銀濃度を規制するもので、この種の水銀規制法としては米国が世界で初めてである<sup>38)</sup>。

最近、世界における水銀の大気排出インベントリーがPirrone et al.(2010)<sup>40)</sup>によって見積られた。それによると、2008年次における水銀排出量は自然由来

が5,207トン、人為汚染が2,320トンで、合計7,527トンに達している。自然由来の内訳は、海洋(52%)、バイオマス焼却(13%)、砂漠・未耕地(10%)、ツンドラ・サバンナ地帯(9%)、森林(7%)、火山・地熱地帯(2%)等である。一方、人為汚染の内訳は、化石燃料使用火力発電所(35%)、小規模金採掘業(17%)、非鉄金属鉱業(13%)、セメント工業(10%)、廃棄物処分場(8%)、カセイソーダ工業(7%)等である。

### 3.3 地熱噴気・温泉ガスからの水銀の放出

地熱帯や火山性温泉における噴気ガスは大気中に水銀を供給する発生源の1つである<sup>41)</sup>。これらの水銀は、①噴気ガス中の水銀濃度、及び②噴気ガスを室温まで冷却して得られた凝縮水中の水銀濃度、の2種類に分けて分析されることが多いが、ここでは①の値のみを文献から引用して示す。

福崎ほか(1983)<sup>42)</sup>は新潟県の妙高山南地獄谷における調査から、噴気ガスの水銀濃度(平均930 µg/m<sup>3</sup>)を報告した。中川(1984, 1985)<sup>43, 44)</sup>は全国の地熱地帯の噴気ガスや温泉ガス中の水銀濃度を調べ、北海道では3.2～1,828 µg/m<sup>3</sup>(幾何平均54 µg/m<sup>3</sup>)、東北から九州では0.096～1,020 µg/m<sup>3</sup>(平均75 µg/m<sup>3</sup>)の範囲であると報告した。坂元(2008)<sup>41)</sup>は鹿児島県の栗野岳温泉八幡地獄の噴気孔ガスから69.5 µg/m<sup>3</sup>の水銀濃度を報告し、水銀は金属水銀蒸気形で放出されていることを明らかにした。

以上から、地熱噴気や温泉ガス中の水銀濃度は場所により、また同じ場所でも時期によって大幅に変動する。そのため、特定の火山の噴気ガス中の水銀濃度をモニタリングし、噴気活動の予測に応用する試みさえもなされている。

## 4. 水圏における水銀

### 4.1 水銀分析値の信頼性

河川水や海水、温泉水中の水銀を分析した例は1960年代ははじめから数多く知られているが、いずれも数µg/Lオーダーを示していて、最近の分析値に比べると2～3ケタも高い濃度になっている。もしもそれらの値が正しければ、1971年環境庁告示の公共用水域における環境基準(0.0005 mg/L = 0.5 µg/L)を越えていたことになる。

そうした中、Matsunaga(1976)<sup>45)</sup>により、従来の分析方法はポリエチレン試料びんから溶出する水銀や種々の容器の壁に付着する水銀をも測っていたことが明らかになり、試料水採取には未使用のガラスびんを用い、さらに塩濃度を30%以上に保った酸性溶液として保存すればよいとの指摘がなされた。

一方、海水中の微量元素、特に水銀をはじめとする重金属の分析値についても公表されるたびに年々数字が小さくなり、確からしい分析値が得られるようになったのは1975年以降といわれている<sup>46)</sup>。

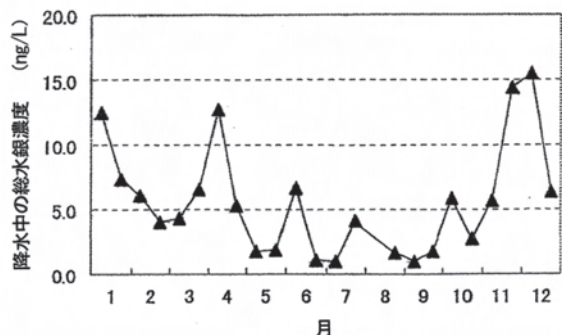


図-5 松江市における降水中の総水銀濃度の月別変化<sup>33)</sup>  
 Fig. 5 Monthly mean variation of total mercury concentrations in rain waters at Matsue City (Marumoto and Sakata, 2000) .

気象庁は海洋バックグラウンド汚染観測の一環として、水銀とカドミウム濃度の観測を1972年に開始したが、当初からこれらの分析値にバラツキが大きく、1990年代初頭まではその原因を特定できなかった。これは、海水中の微量元素の存在量あまりにも小さいうえに共存する化学物質が分析を妨害するためであり、また、採水・保存・分析の過程で容器や試薬及び環境からの汚染の混入の方が大きかったためである<sup>46, 47)</sup>。

近年の分析法の進歩と電子工学分野で開発されたクリーン技術によってこれらの問題は解決され、確かな分析値が報告されるようになった<sup>46)</sup>。したがって、以下に述べる水銀分析値の引用は、1976年以降に発表されたものに限定した。一方、固体試料についての水銀分析値はどれもppm (mg/kg) オーダーであって大きな違いはないので、比較的古い年代のものも引用した(5章参照)。

### 4.2 降水中の水銀

中川(1980)<sup>29)</sup>は千葉大学工学部屋上において雨水を約3ヶ月間に7回採取し、主要化学成分並びに水銀を分析した。その結果、水銀濃度は8~65 ng/L、平均23 ng/Lを示した。得られた分析値に対して、海水中的の水銀濃度を5 ng/Lとして濃縮係数を求めたところ、 $(\text{Hg}/\text{Cl}^-)_{\text{雨水}}/(\text{Hg}/\text{Cl}^-)_{\text{海水}} = 1 \times 10^3 \sim 3.6 \times 10^4$ となった。このことから、雨水中の水銀のほとんどは海水起源ではなく、主に大気中の水銀を溶かし込んだものであることが実証的に示された。

小林・渡辺(1984)<sup>48)</sup>は降水中の総水銀を迅速かつ精度良く定量するために、アルカリ性下で直接還元気化する方法を検討し、紫外線照射法に匹敵する良好な結果を得た。この方法で測定された兵庫県神戸市内での雨水の水銀濃度は1~140 ng/Lで、平均27 ng/Lを示した。

福崎(1986)<sup>49)</sup>は新潟市郊外の田園地帯で雨水を採取し、水銀濃度を求めた。結果は $7.0 \pm 4.2$  ng/L (n = 37)であった。これを雨水の降り始めの雨水(初期雨水)とその後の雨水(後続雨水)別に見ると、初期雨水中の水銀濃度は後続雨水の2倍程度高く、雨水は大

気中の水銀の洗浄効果があると考えられた。また、新潟県内11ヶ所で採取・分析された積雪における水銀濃度は平均4.5 ng/kgで、雨水の水銀濃度よりも低かったが、吉田・室住(1977)<sup>50)</sup>による北海道日高山系の積雪における測定値(2.8~6.7 ng/L)とほぼ同程度であった。

丸本ほか(2000)<sup>51)</sup>は松江市において降水中的の水銀濃度を測定し、総水銀濃度は1.0~15.5 ng/L(雨量加重平均濃度4.1 ng/L)を得た(図-5)。同じ年(1999年)に測定された東京都狛江市における降水中的の総水銀濃度は2.4~46.2 ng/L(雨量加重平均濃度16.6 ng/L)であり、松江市の方が狛江市や米国、スウェーデンの都市域及び非都市域における報告例に比べても低い値であった。

### 4.3 河川水及び湖沼水中の水銀

日本河川水質年鑑<sup>52)</sup>によると、2002年に全国の河川の853ヶ所における総水銀分析値が環境基準(0.5 μg/L = 500 ng/L)を超過した地点は皆無であった<sup>52)</sup>。一方、環境省は全国の公共水域(河川、湖沼、海域)における水銀濃度を調査し、基準値の達成状況を毎年発表している。平成16(2004)年~平成20(2008)年の調査結果を表-3に示したが、総水銀、アルキル水銀ともに超過を示した地点はない<sup>53)</sup>。

Matsunaga(1976)<sup>45)</sup>は全国15河川及び2つの湖における水銀濃度を報告した。それによると、1.0~5.1 ng/Lの範囲にあり、平均 $2.8 \pm 1.7$  ng/Lとなった。また、同時に測定された鉱山排水が流入している河川の水銀濃度は汚染のない河川よりも1ヶタ高い濃度であった。

松枝・森木(1986)<sup>54)</sup>は福岡県内の6河川について水銀濃度を測定した。その濃度は1.0~21.3 ng/Lの範囲を示し、平均値は6.1 ng/Lであった。測定値を工業・農業・商業・山間部等の地域別に分けて検討したが、明瞭な差は見られなかった。さらに、河川水中のコロイド状水銀と溶解性水銀に分けて定量したところ、前者は最高1.07 mg/L (=  $1.07 \times 10^6$  ng/L)を示し、後者の20万倍にも達することが判明した。河川水中の水銀の分析値を評価する際には、コロイド状水銀の濃度を考慮すべきであると指摘している。

坂田(2006)<sup>55)</sup>は東京湾に流入する多摩川、荒川、江戸川の河口付近で河川水の水銀濃度を求めた。その結果、3河川の平均水銀濃度は6.3 ng/Lを示したが、

表-3 全国の公共水域(河川、湖沼、海域)における水銀濃度基準達成状況<sup>53)</sup>

Table 3 Statistical evaluation of mercury concentrations exceeded water-quality limit in river, lake, and sea waters.

年 度	16	17	18	19	20	
総 水 銀	調査地点数	4,527	4,394	4,273	4,254	4,182
	超過地点数	0	0	0	0	0
アルキル水銀	調査地点数	1,412	1,307	1,154	1,070	1,049
	超過地点数	0	0	0	0	0

河川や採取時期により変動が大きかった。水銀と他の成分との相関関係を調べたところ、水銀はアルミニウムや鉄の濃度との間に正の相関を示したことから、河川水中の水銀は河川が運んだ土壌（土粒子）に由来していると考えられた。実際、台風襲来時の増水した多摩川の水銀濃度は平水時に比べ16～50倍増加したが、他の重金属濃度の増加率が小さかった。このことから、東京湾への水銀の負荷源として、増水時の河川水が大きく寄与していると結論した。

佐藤・佐藤（2007）<sup>56)</sup>は札幌市内において、産業廃棄物処分場付近の河川を中心に5ヶ所で採水し、河川水中の水銀濃度を求めた。その結果は0～18 ng/Lで、最高値でも環境基準の30分の1程度であった。

#### 4.4 地下水中の水銀

環境省は全国の地下水概況調査における水銀濃度の基準値達成状況を毎年発表している<sup>57)</sup>。平成16（2004）年～平成20（2008）年の調査結果を表-4に示した。総水銀は年に2～5地点で超過しているが、アルキル水銀の超過地点はない。この地下水概況調査は各自治体で行われているメッシュ調査であって、メッシュ内の任意の井戸についての水質検査結果である。汚染井戸が見つかったと、直ちに汚染範囲を確定するための周辺井戸調査等を行い自然由来か人為汚染かの調査検討がなされるので、超過地点数は超過地区数と読み換えることが出来る（9章参照）。

一方、わが国の水道統計（平成19年度版）を見ると、水道水の原水における水銀及びその化合物については国内5,307ヶ所で分析がなされ、濃度（平均値）が基準を超過したところは皆無である。ただし、原水から水銀が検出されたのは6ヶ所で、その内訳は地下水が3ヶ所、表流水が1ヶ所、その他が2ヶ所である<sup>58)</sup>。松枝・森木（1986）<sup>54)</sup>は福岡県内2ヶ所で地下水を採取し、水銀濃度は9.0～10.0 ng/Lと報告している。なお、自然由来の水銀汚染地下水の事例については後述（9章）する。

#### 4.5 海水中的水銀

日本近海における海水中的水銀濃度は、海面及び1,000 m深の海水について毎年4回測定されている。最新（2008年）の測定結果<sup>59)</sup>によると、季節ごとの水銀濃度はほとんどの観測点（104試料中89試料）で10 ng/L未満であったが、15測点（16試料）で10 ng/L以上の値が見られた。日本近海における全観測点の平均濃度は海面で6.1 ng/L、水深1,000 mで5.2 ng/Lとなっている。1995～2005年の平均値は日本海で $2.2 \pm 1.9$  ng/kg、本州南方では $3.2 \pm 3.9$  ng/Lであり、同レベルで推移している<sup>46)</sup>。したがって、海水中的の水銀濃度は海域、季節及び深度による違いが小さく、ほぼ均一と見なせる。

松本ほか（1983）<sup>60)</sup>は、東京湾内の海水中的の水銀濃度を測定し、総水銀は6.3～15.0 ng/Lで平均9.7 ng/L

表-4 全国の地下水概況調査における水銀濃度の基準超過数<sup>57)</sup>

Table 4 Statistical evaluation of mercury concentrations exceeded water-quality limit in ground waters.

年 度		16	17	18	19	20
総 水 銀	調査地点数	3,235	3,120	3,234	3,233	2,944
	超過地点数	5	3	3	5	2
アルキル水銀	調査地点数	933	1,008	762	683	545
	超過地点数	0	0	0	0	0

Lと報告した。外洋の総水銀にくらべ東京湾の値はほぼ2倍であること、また東京湾内水のイオン水銀（無機水銀）は総水銀の16～51%を占めることを指摘した。外洋水では総水銀のほとんどがイオン状であるのに比べ、湾内水では半分以下である。

Ando et al. (2010)<sup>61)</sup>は、鹿児島湾内北端部において、水深200 m及び海面で採取した海水について、ガラスフィルター（GF/C）を使って分けた口液と浮遊物ごとに水銀濃度を求めた。水深200 mでは、幾何平均でそれぞれ7.6及び65.0 ng/L、海面では1.2及び1.0 ng/Lを示した。この採水地点の海底付近には噴気孔があり、活発な噴気活動が続いているので、その影響で海底付近の水銀濃度が高くなっていると考えられる。

以上述べた日本近海や湾内における水銀濃度は、世界の海における平均値と比べるとやや高い。たとえば、Mason and Gill (2005)<sup>62)</sup>のレビューによると、北部太平洋 $1.2 \pm 0.9$  pM (=  $0.2 \pm 0.2$  ng/L)、赤道付近の太平洋 $0.5 \sim 4.0$  pM (=  $0.1 \sim 0.8$  ng/L)、北部大西洋 $2.4 \pm 1.6$  pM (=  $0.5 \pm 0.3$  ng/L)となっている。

#### 4.6 地熱水・温泉水中の水銀

Sakamoto et al. (1988)<sup>63)</sup>は全国の地熱地帯から得られた温泉水や地熱水（地熱井から得られた熱水）について総水銀量を分析した。それによると、松川を除いてほぼ同様な値（最頻値は0.010～0.015  $\mu\text{g/L}$ ）を示している。すなわち、有珠山銀沼火口0.090  $\mu\text{g/L}$ 、洞爺壮瞥温泉0.011  $\mu\text{g/L}$ 、登別温泉0.010  $\mu\text{g/L}$ 、恐山0.008～0.037  $\mu\text{g/L}$ 、玉川温泉大吹0.023  $\mu\text{g/L}$ 、大沼0.019  $\mu\text{g/L}$ 、葛根田0.015～0.043  $\mu\text{g/L}$ 、鬼首0.015～0.021  $\mu\text{g/L}$ 、箱根大涌谷0.066  $\mu\text{g/L}$ 、筋湯0.005～0.019  $\mu\text{g/L}$ 、八丁原0.005～0.032  $\mu\text{g/L}$ 、大岳0.015  $\mu\text{g/L}$ 、えびの0.005～0.014  $\mu\text{g/L}$ 、硫黄谷明ばん0.004～0.011  $\mu\text{g/L}$ 、丸尾3号泉0.008～0.073  $\mu\text{g/L}$ 、霧島手洗温泉0.008～0.066  $\mu\text{g/L}$ 、指宿0.012～0.016  $\mu\text{g/L}$ 、山川伏目0.004～0.028  $\mu\text{g/L}$ である。一方、松川地熱水は11.4～15.9  $\mu\text{g/L}$ と他の地域の地熱水と比べて3ヶタも高い水銀濃度を示す点で特異である。

中川（1982）<sup>64)</sup>は非火山性温泉水中の水銀濃度について報告している。調査した東北・関東地方の72源泉はpH 5.4～8.8の範囲にある塩化物泉、硫酸塩泉、単純泉であり、総水銀濃度は0.001以下～3.5  $\mu\text{g/L}$ であった。このうち、静岡県熱海温泉の間欠泉（3.5  $\mu\text{g/L}$ ）、福島県熱塩温泉（0.12  $\mu\text{g/L}$ ）、栃木県塩原温泉元湯（0.086  $\mu\text{g/L}$ ）の3源泉は総水銀濃度が比較的高



く、泉温も高かったが、その他の源泉はすべて 0.05  $\mu$ g/L 以下であった。塩化物濃度との間には相関性は認められなかった。松枝・森木 (1986)<sup>54)</sup> は福岡県内 4ヶ所の非火山性温泉水中の水銀濃度を測定し 0.006 ~ 0.069  $\mu$ g/L の値を得た。

野田 (2008)<sup>65)</sup> はわが国の温泉水 (地熱発電用の熱水は除く) 中の水銀濃度をヒストグラムにまとめている。それによると、0.5 ~ 1  $\mu$ g/L を中心にした濃度グループと 0.1  $\mu$ g/L 以下のグループに分かれる。

環境省の温泉利用基準<sup>66)</sup>によると、水銀を含有する温泉の 1日当たりの飲用利用量は、0.002/A  $\times$  1,000 mL と定められている。ここで A は当該温泉の 1 kg (= 1 リットル) 中の水銀の重量 (mg 単位) である。この基準に基づくと、1  $\mu$ g/L (= 0.001 mg/L) の水銀を含む温泉水の場合、大人の飲用利用量は 1日当たり 2リットル以下に制限される。したがって、わが国のほとんどの浴用温泉では水銀に関して飲用上の問題はないといえる。

#### 4.7 わが国の水圏における水銀濃度

以上述べてきた水圏における水銀濃度を大まかにまとめると表-5 のようになる。降水及び河川水、地下水のような陸水や海水の値はほぼ似かよった値をとっているといえる。

### 5. 地圏における水銀

#### 5.1 地殻における水銀の存在度

地殻中の水銀の存在度については数多くの研究がおこなわれている (表-6)<sup>67~75)</sup>。時代により分析方法や分析精度が異なるし、代表的な分析値の選定など不確実性を含んでいる。そのため、研究者によって値が大きく異なり 0.02 ~ 0.5 mg/kg の広い範囲を示している。したがって、一つの目安として取り扱うべき数値であって、水銀のクラーク数としては最も新しい提案である Rudnick and Gao (2004)<sup>75)</sup> の 0.05 mg/kg (= 50 ppb) をここでは採用することにする。

表-7 は Faure (1991)<sup>76)</sup> によって示された代表的な岩石及び堆積物の水銀全含有量の概略値である。以下、岩石及び堆積物の種類別に見てみる。

#### 5.2 堆積岩中の水銀の存在度

主にアメリカで分析された堆積岩中の水銀全含有量のデータ集<sup>77)</sup>をもとに算術平均を求めると、頁岩 0.40 mg/kg、砂岩 1.28 mg/kg、石灰岩 0.60 mg/kg である。一方、カナダ北部の先カンブリア紀の堆積岩についての水銀全含有量は、頁岩 0.437 mg/kg、砂岩 0.055 mg/kg、石灰岩 0.04 mg/kg となっている<sup>12)</sup>。同じ岩石でも産地や地質時代によって相違する。この違いは、地球内部からの脱ガスに伴って放出された水銀の堆積岩類への蓄積の程度によると考えられる<sup>4)</sup>。

表-5 わが国の水圏 (非汚染地域) における水銀濃度

Table 5 Average mercury concentrations in rain-, river-, ground-, sea- and geothermal-waters in Japan.

種類	水銀濃度 (ng/L)
降水	4~27
河川水	1~21
地下水	9~10
海水	2~6
温泉・地熱水	5~16,000
環境基準	500

表-6 地殻における水銀の存在度<sup>67~75)</sup>

Table 6 Abundance of mercury in the Earth's crust.

文献	Hg (mg/kg)	備考
Goldschmidt (1954)	0.5	氷綽粘土
Taylor (1964)	0.08	大陸地殻
Bowen (1979)	0.05	地殻
Krauskopf (1979)	0.02	地殻
Mason and Moore (1982)	0.08	地殻
Wedepohl (1995)	0.056	上部地殻
Krauskopf and Bird (1995)	0.08	地殻
Ivanov (1996)	0.04	上部地殻
Rudnick and Gao (2004)	0.05	上部地殻

表-7 代表的な岩石及び堆積物の水銀全含有量<sup>76)</sup>

Table 7 Average mercury contents in sediments and rocks by Faure (1991)

地質	Hg (mg/kg)
頁岩	0.4
深海底粘土	0.1
玄武岩	0.09
花こう岩	0.08
石灰岩	0.04
砂岩	0.03
超塩基性岩	0.01

#### 5.3 石炭・石油中の水銀の存在度

1960年代の分析によるロシア産石炭中の水銀全含有量のデータ集<sup>77)</sup>から、平均値を求めると 21.6 mg/kg になる。一方、アメリカ産の石炭 36種の水銀全含有量は 0.7 ~ 33 mg/kg (平均 3.3 mg/kg) である<sup>4)</sup>。木村 (1993)<sup>78)</sup> はアメリカの 3大産炭地における石炭中の微量元素組成を文献値から引用し、地球化学的課題について議論している。それによると、幾何平均値はアパラキア炭 0.17 mg/kg、イリノイ炭 0.16 mg/kg、西部炭 0.07 mg/kg となっている。Swaine (1995)<sup>79)</sup> は瀝青炭中の水銀全含有量を国別に比較している。それによると、南アフリカ 0.08 ~ 7.0 mg/kg、英国 0.03 ~ 2.0 mg/kg、米国 0.01 ~ 1.8 mg/kg、ドイツ 0.1 ~ 1.4 mg/kg、カナダ 0.02 ~ 1.3 mg/kg、オーストラリア 0.026 ~ 0.40 mg/kg の範囲を示した。Chu and Porcella (1995)<sup>80)</sup> は、アメリカの火力発電所で使用

されている石炭の水銀全含有量は 0.02 ~ 0.25 mg/kg (算術平均 0.085 ± 0.074 mg/kg), 石油は 0.002 ~ 0.008 mg/kg と報告し, これらから火力発電所からの水銀放出量を試算した (3.2 参照)。

日本炭についての水銀全含有量の報告値は, 石炭中の微量成分を詳細に記した木村 (1993)<sup>78)</sup> や竹田 (1981)<sup>81)</sup> にも見当たらない。守富 (2008)<sup>17)</sup> は国内の石炭火力発電施設で使用されている石炭 (輸入炭) 中の平均水銀全含有量を 0.050 mg/kg (0.010 ~ 0.190 mg/kg) と見なし, 大気への年間水銀排出量を 1.5 トンと推定している。

#### 5.4 火成岩中の水銀の存在度

1960年代までの火成岩中の水銀分析データ集<sup>77)</sup> から平均値を求めると, 玄武岩 0.056 mg/kg, 安山岩 0.046 mg/kg, デイサイト 0.047 mg/kg, 流紋岩 0.065 mg/kg, ハンレイ岩 0.091 mg/kg, 花こう岩類 0.082 mg/kg であり, いずれも似かよった値を示すが, 超塩基性岩になると 0.561 mg/kg と一桁高くなる。

#### 5.5 変成岩中の水銀の存在度

1960年代までの水銀分析データ集<sup>77)</sup> から, 変成岩についての全含有量平均値を求めると 0.138 mg/kg が得られる。

#### 5.6 底質中の水銀の存在度

古谷・箴島 (1966)<sup>82)</sup> は福岡市東部を流れる多々良川及び宇美川の底質に含まれる水銀全含有量を測定した。それによると, 多々良川では 0.130 ~ 0.455 mg/kg, 宇美川では 1.210 mg/kg であった。

環境庁が行った全国環境 (底質) 調査結果 (1973) が喜多村ほか (1976)<sup>12)</sup> に要約されている。それによると, 岩木川 (青森) から比謝川 (沖縄) までの水銀鉱山や工場が存在しない 15 河川における底質中の水銀全含有量は 0.03 ~ 0.78 mg/kg であった。

Sakamoto et al. (1995)<sup>83)</sup> は鹿児島湾, 水俣湾, 八代海 の海底堆積物について, 水銀の分別定量分析を行い, 硫化水銀, 水銀 (II) 酸化物, 有機水銀, そして残留水銀の 4 種の化学形態別に求めた。その結果, 3ヶ所ともに硫化水銀の占める割合が最も高く, 海底堆積物中では硫化水銀が化学種として最も優勢であることが判明した。例えば, 水俣湾での幾何平均値 (n = 3) は, HgS 28.5 mg/kg, HgO 0.40 mg/kg, 有機水銀 0.47 mg/kg, 残留水銀 2.30 mg/kg である。

江口・富安 (2002)<sup>84)</sup> は, 水銀の分別分析法 2 種類を比較検討して, 有機水銀をさらにメチル水銀と有機錯体形成水銀に分けて定量できることを明らかにし, 鹿児島湾及び水俣湾の底質中の水銀の化学形評価を行った。

#### 5.7 河川堆積物の水銀全含有量 (地球化学図)

河川堆積物は, その試料を採取した地点よりも上流

域に分布する岩石や堆積物, 土壌等を河川が流下するに際して削剥・混合して出来たものと考えられる。この考えに基づいて日本の地球化学図<sup>85)</sup> はつくられた。試料は全国各地から採取された河川堆積物であり, 試料総数 3,024 個について 53 元素の分析データが分布図とともに示されている。

水銀については, 加熱気化-冷原子吸光法によって全含有量値が求められ, 最大値 18.05 mg/kg, 最小値 0.0010 mg/kg 未満, 中央値 0.040 mg/kg を示した。次に, スミルノフ・グラブスの検定により異常値 (はずれ値) を除外して得られた平均値は 0.054 mg/kg, 標準偏差は 0.0468 mg/kg であった。この平均値は 5.1 章で述べたクラーク数 (0.05 mg/kg) と良い一致を示している。

なお, 地球化学図の 52 頁には日本地図上に水銀の全含有量別分布図が色分けして示されているが, 全含有量が高い地区の分布は水銀鉱床の分布 (図 -6) と比較的良い一致を示している。

### 6. 水銀鉱物と水銀鉱床

#### 6.1 水銀を含む主な鉱物

水銀を含む鉱物は現在およそ 100 種<sup>86)</sup> が知られている。主な水銀鉱物を表 -8 に示したが, そのなかで自然水銀と辰砂の 2 種が代表的な水銀鉱物である。

自然水銀 銀白色を呈し滴状で産する。クイックシルバー (quicksilver) ともいう。化学組成はほぼ水銀 (Hg) 100 % からなるが, 少量の金や銀を含むことがある。イトムカ (北海道) 鉱山に多く産した。第三紀中新世の佐世保層群相ノ浦層の砂岩・頁岩互層中には節理が発達するが, その節理に沿って自然水銀 (粒径 1 mm) が認められた。その写真が地質ニュース 1981 年 2 月号 (通巻 318 号) の表紙を飾っている。1939 年の土木工事のときに, この地層から発見された自然水銀はサイダー瓶 3 本もあったという<sup>87)</sup>。

辰砂 (しんしゃ) 硫化水銀 (HgS) からなる鉱物で, 六方晶系, 硬度 2 ~ 2.5, 比重 8.1 を示す。濃紅色の透明結晶あるいは朱ないし赤橙色の不透明結晶として産する。その鮮やかな色調から朱砂 (しゅしゃ) あるいは丹砂 (たんしゃ), 水銀朱 (すいぎんしゅ) とも呼ばれてきた。水に不溶でしかも比重が大きいため, 水流

表 -8 水銀を含む主な鉱物

Table 8 Representative mercury minerals.

鉱物名	英語名	化学式	Hg wt%
自然水銀	native mercury	Hg	100
モントロイ石	montroydite	HgO	93
辰砂	cinnabar	HgS	86
黒辰砂	metacinnabar	HgS	86
ハイパー辰砂	hypercinnabar	HgS	86
角水銀鉱	calomel	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	85
コロラド石	coloradoite	HgTe	61
リビングストーン石	livingstonite	HgSb <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	21
水銀安四面銅鉱	schwazite	Cu <sub>10</sub> Hg <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	21

による淘汰作用により砂礫層の下部に濃集して堆積し、砂鉱床（さこうしょう、漂砂（ひょうしゃ）鉱床ともいう）をつくる。中国湖南省辰州溪谷の砂鉱床は著名で、辰砂という名称はこの産地名にちなむ<sup>12)</sup>。融点は580℃。無酸素の状態でもこの温度で昇華し、水銀ガスとなる<sup>88)</sup>。

スペインのアルマデン（Almaden）は世界最大の水銀鉱山であり、鉱床は主に辰砂からなり、わずかに自然水銀を伴っていた<sup>89)</sup>。開発は紀元前4世紀からであり、長い歴史を誇ったこの鉱山は2003年に閉山したが、その総生産量は水銀量にして22万トンに及んだ<sup>90)</sup>。

### 6.2 日本における水銀鉱床分布

日本における水銀鉱床の分布を図-6に示した。この図は、日本の金・銀・アンチモン・水銀・ヒ素鉱床分布図<sup>91)</sup>から引用したものである。いずれの鉱床もかつて水銀を採掘した記録がある鉱山跡であって、現在稼行されているところはない。代表的なものは、北海道の大雪山を取り巻く鉱床群（イトムカ、竜昇殿（りゅうしょうでん）、置戸など）、北海道の中軸を南北に貫く帯状の鉱床群（北海、天塩、幌加内、三石など）、愛知県から大分県まで中央構造線に沿う鉱床群（津具、丹生（にゅう）、神生（かみお）、大和（やまと）水銀、千早、今市、佐伯など）である。各鉱床についての詳しい記載は、日本鉱産誌<sup>13)</sup>、本邦の水銀鉱床<sup>92)</sup>、北海道金属非金属鉱床総覧<sup>93)</sup>、日本地方鉱床誌・近畿地方<sup>94)</sup>等にある。

わが国最古の水銀鉱山は大和水銀鉱山<sup>95)</sup>といわれ、奈良県宇陀郡（うだぐん）菟田野町（うたのちょう）大沢（現在の宇陀市菟田野区）にあった。この鉱山の鉱床は、中生代の黒雲母花こう岩類中の割目に胚胎した鉱脈鉱床で、主に辰砂からなり、自然水銀、黄鉄鉱、白鉄鉱、輝安鉱を随伴した。特に断層破碎帯が交差する付近に発達することから、繰り返し上昇してきた熱水から沈殿した割目充填型の鉱床と考えられている<sup>96)</sup>。鉱脈群の走向延長は40～440 m、脈幅0.3～0.5 m、品位0.51～0.60% Hgであった。水銀645トンを生産した<sup>10)</sup>。水銀をもたらした鉱化作用は新第三紀鮮新世の石英安山岩によると考えられている<sup>97)</sup>。

国内最大の産出量を誇ったのはイトムカ鉱山である。イトムカとはアイヌ語で「光輝く水」の意味である。北海道常呂郡留辺蘂（るべしべ）町（現在は北見市留辺蘂町）富士見に位置していた。1936年に風倒木の下から辰砂の塊が発見され、1939年に鉱山開発がはじまった。1944年には国内水銀総生産量の80%を占めた<sup>14)</sup>。戦後は一時停滞したが、1950年代になって探鉱が進み、1954年には年産260トンのピークに達したが、その後は減産の一途をたどり、1973年に閉山となった。水銀の総生産量は3,358トンである<sup>10)</sup>。

鉱床は新第三紀中新世の輝石安山岩（プロピライト）中の東西系の平行した割目を充たした鉱脈群からなる。粗鉱品位はHg 0.35%程度で、鉱石は自然水銀、辰

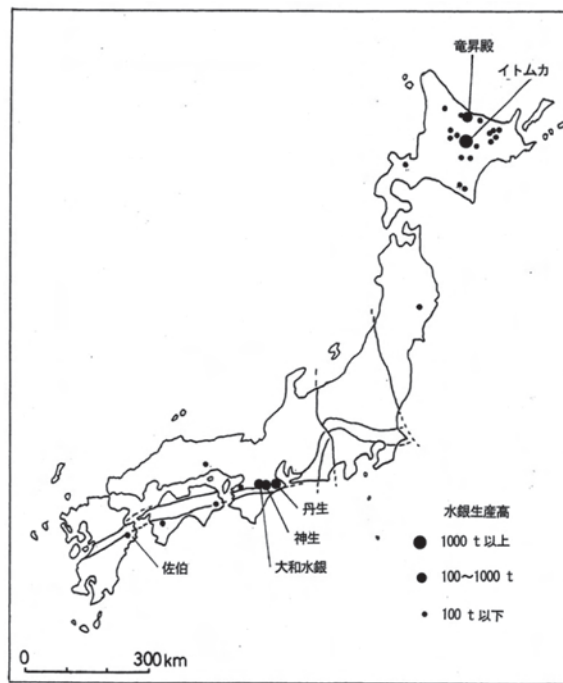


図-6 水銀鉱床分布図<sup>91)</sup>

Fig. 6 Distribution of mercury deposits in Japan. (Geol. Surv. Japan. 1979).

砂からなり、石英、方解石、黄鉄鉱などを伴った。自然水銀と辰砂と産出量比が7：3で、自然水銀の産出が多いのがこの鉱床の特徴である<sup>13, 98)</sup>。閉山直後から、鉱山の選鉱・製錬施設のみを残して水銀含有廃棄物の処理事業がはじまり、現在では国内唯一の水銀リサイクル事業所となっている<sup>99)</sup>。

佐伯鉱山（大分県）は江戸時代から1945年まで辰砂が採掘された鉱山である。最近、この旧鉱山跡が麻生ほか（2007）<sup>100)</sup>によって詳しく調査された。佐伯水銀鉱山の採掘跡は、佐伯市鶴見から南西へ約8 kmにわたって点在し、12ヶ所の採掘跡、35の坑道及び坑口が確認された。水銀鉱床は、四万十帯北帯の砂岩層中に発達した走向断層及び地層と斜交する断層に沿って形成され、厚さは1 m以下、まれに肥大化して厚さ4 mに及ぶところもあった。鉱石は辰砂からなり、石英、蛋白石、方解石を伴う。品位は0.2%以下であり、鉱量は種々の記録から水銀量にして18トンと見込まれた。

### 6.3 水銀を指示元素とする鉱床の探査

アンチモン鉱脈や含金銀石英脈は地下深部から上昇してきた熱水が地殻表層付近の割目中に沈殿したもので、浅熱水性鉱床と呼ばれる。

アンチモン鉱脈はほとんどが輝安鉱（ $Sb_2S_3$ ）からなり、微細なエレクトラム（金と銀の合金組成をもつ鉱物）を伴うが、同時に鉱脈の周辺の岩石（母岩）中には微細な水銀・ヒ素鉱物が拡散して点在している場合が少なくない。図-7はその産状を示した模式図であ



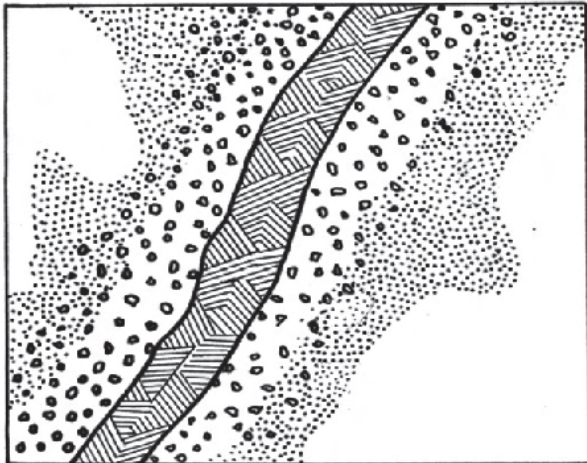


図-7 鉱脈の周りの母岩中に認められるヒ素、水銀の拡散<sup>101)</sup> a: 輝安鉱脈、b: 水銀(辰砂)拡散ゾーン、c: ヒ素(鶏冠石)拡散ゾーン

Fig. 7 Schematic diagram showing the zonal arrangement of Hg and As developed around an Sb vein. a: Sb (stibnite) vein, b: Hg (cinnabar) zone, c: As (realgar) zone (Smirnov et al, 1976).

る<sup>101)</sup>。一般にこのような規則性が認められる場合が多いので、新たに鉱脈を探すにはヒ素や水銀の分布に注目することになる。たとえば、土壤試料を基盤の目のように等間隔に採取して水銀全含有量を分析し、等値線図を描いて高含有量ヶ所(アノマリー)が得られれば、その直下付近に未知の金を含んだアンチモン鉱脈が見つかる可能性がある。

九州には多くの浅熱水性含金銀石英脈があり、かつては多数の鉱山によって開発された。その脈は大部分が石英からなり、カリ長石を含み、微細なエレクトラムや黄鉄鉱や輝安鉱、辰砂等を伴っていた。鉱脈の周りには熱水活動によってもたらされた水銀が母岩中に拡散しているとの仮説をもとに、その範囲を特定するための調査が大口鉱山<sup>102,103)</sup>、鯛生鉱山<sup>104)</sup>、磯部鉱山<sup>105)</sup>の鉱脈上部の地表一帯で行われた。試料はグリッド状に設けた各測点において、地表から約80 cm下部の土壤を採取し、風乾、粉碎した粉末試料の水銀全含有量を湿式比色法により分析された。結果は、水銀全含有量の高まり(アノマリー)が既存の鉱脈上部や周辺で見出され、一定の成果をあげたが、それ以外の方解石脈、珪化帯、変質粘土帯、帽岩、断層割目等でもアノマリーが認められた。また、試料採取並びに前処理に多大の労力と時間があること、当時の土壤中の水銀分析法が複雑で精度にも問題があったため、探査手法としての課題を残した。

一方、Taguchi and Koga (1990)<sup>106)</sup>は布計鉱山(鹿児島県)の坑道で系統的に岩石を採取し、試料を砕いて粉末にして水銀を定量分析した。その結果、水銀全含有量分布について図-8のような規則性を見出した。水銀は鉱脈周辺では全含有量が低くやや離れたところ

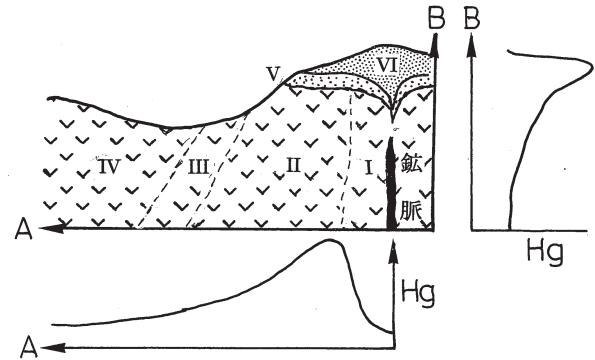


図-8 金銀鉱脈の周りの変質岩中に認められる水銀全含有量の変化<sup>106)</sup>(I~VIの熱水変質分帯名は省略)

Fig. 8 Variation of mercury concentrations in wall rocks around a gold-silver vein, Fuke mine, Kagoshima Prefecture (Taguchi and Koga, 1990).

にアノマリーが形成されていた。これは、鉱脈(含金銀石英脈)を形成した熱水が200℃前後と高い温度であったため、水銀は鉱脈のすぐ近くでは揮発したためと考えられた<sup>106)</sup>。

金、銀、アンチモン等の浅熱水性鉱脈を探査するに当たって、その鉱脈の周りの母岩中に拡散する微量の水銀に注目する方法は、地熱探査分野で実用化された金線アマルガム法<sup>107,108)</sup>を使えば現地で簡単に検知できるので、最近では優れた地球化学探査法の一つになっている。土壤中にオーガー等で穴をあけ、金線をたらしおいて一定期間後にそれを回収し、現地の簡易ラボ(野外キャンプなど)に設置した分析装置で金線に吸収された水銀蒸気量を分析すればよい(9章参照)。分析装置が無くても金線の電気抵抗を測る<sup>109)</sup>だけでも分かる。その際、金線は電気炉で800℃に加熱して水銀を完全に除去すれば何度でも使える。

## 7. 水銀による環境汚染

### 7.1 水田土壌における残留農薬水銀

有機水銀農薬は殺菌剤として、種子の消毒、イモチ病(稲)、モンガレ病(稲)、ナエタチガレ病(タバコ、トマト、ウリ類)、ユキグサレ病(麦)等の防除に効果があることから、わが国では1952年から水田に散布して使用されはじめた<sup>110, 111)</sup>。水田における使用は1968年まで続いたが、その後は水銀を含まない殺菌剤が使われるようになり<sup>111)</sup>、1974年に有機水銀農薬は全面使用禁止となった<sup>112)</sup>。しかし、このように長期間にわたって多量の農薬水銀が広範囲に使用された例は極めて特異で、外国にはない<sup>113)</sup>。

古谷・箴島(1965)<sup>110, 114)</sup>は水田土壌の水銀全含有量とその水田からとれたコメの水銀全含有量との関係を調査し、残留農薬水銀と産米の間には密接な関係があることを指摘した。有機水銀農薬無散布の水田(乾土1 kg中に0.332 mgの水銀を含む)の産米には0.300 mg/kgの水銀が含まれ、一方、多量の水銀

(1.360 mg/kg 乾土) を含む水田でとれた産米の水銀全含有量は 0.810 mg/kg と高かった。しかし、小麦は米に比べて水銀全含有量はきわめて低く、水銀 (0.300 ~ 0.470 mg/kg 乾土) を含む耕地に栽培された場合でも 0.010 ~ 0.015 mg/kg に過ぎなかった。

農薬水銀の主要なものは酢酸フェニル水銀 (PMA) であり、これをマウスに経口投与すると中枢神経等の障害を起こした<sup>115)</sup>。そのことから、農薬として散布した水銀が地下へと浸透し、さらに地下水汚染にまで及ぶことが懸念された。石倉 (1964)<sup>115)</sup> は種々のモデル実験を行なった結果、水田に散布した PMA の一部は紫外線により分解され、大部分は水田土壌の表面に吸着されることが分かり、地下水への浸透は生じないと述べている。

有機水銀農薬を散布した場合、6 か月で約 90% が無機化し、地下に浸透しにくい状態で表層に集まり、その 40% がガス化して大気中に揮発するという報告がある<sup>12)</sup>。中川ほか (1991)<sup>112)</sup> は新潟県内の水田土壌 203 試料中の水銀全含有量を測定し、その範囲は 0.012 ~ 0.66 mg/kg (平均 0.15 mg/kg) で、未耕地土壌の 2 ~ 3 倍量であることを示した。このことから、有機水銀農薬の使用が中止されて長年たっても経年変化せずに水田土壌中に残留水銀が存在すると判断されたので、その大部分は難溶性の硫化物の形態をとっていると考えられた。

## 7.2 水俣病とその原因

熊本県水俣湾周辺の漁村で多発した水俣病は昭和 28 (1953) 年頃から始まったとされている<sup>12)</sup>。原因調査の結果、まず水俣湾の魚介類に有機水銀が、また同湾の海底泥土中に多量の無機水銀化合物 (酸化水銀、硫化水銀) が含まれていることが明らかになった。次に、湾に隣接する新日本窒素肥料株式会社水俣工場では塩化ビニールの製造に塩化第二水銀を、またアセトアルデヒドの製造に硫酸水銀を、それぞれ触媒として使用していたことが判明した。

最終的には、硫酸水銀とアセトアルデヒドの反応によって塩化メチル水銀 ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ) が同工場内で副次的に生成していることが実験的に証明され、この塩化メチル水銀を含んだ廃水を水俣湾に垂れ流していたことが水俣病の原因と判明した<sup>116)</sup>。

一方、昭和 39 (1964) 年には、新潟県阿賀野川流域にも水俣病と類似した症状を示す患者が発生した。阿賀野川の川魚がメチル水銀によって汚染されていることが明らかになり、またメチル水銀の発生源としてアセトアルデヒド製造する昭和電工鹿瀬工場が特定され、第二の水俣病あるいは新潟水俣病と呼ばれた<sup>22)</sup>。

水俣病とは、“工場廃液に混在し、持続的に流出する微量のメチル水銀を蓄積、有毒化した魚介類を反復大量に摂取したことにより発生したメチル水銀中毒症”をいうのであり、単なる低級アルキル水銀中毒症を指すのではないと定義されている<sup>12)</sup>。

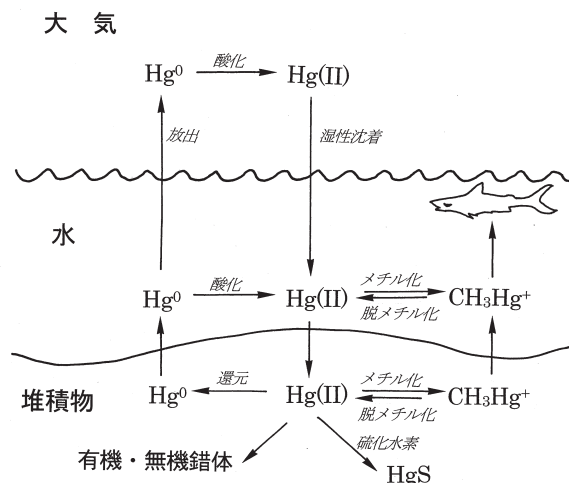


図-9 金属水銀のメチル化と生物蓄積<sup>117)</sup>

Fig. 9 Mercury methylation and accumulation in organisms (Bradl, 2005).

## 7.3 食物連鎖による水銀の生物濃縮

環境中の水銀は食物連鎖を通じて生物 (生体) に濃縮される。このような濃縮を行う海棲生物や陸棲生物を我々は食糧として摂取している<sup>15)</sup>。日本における主な食品からは微量ながら全てから水銀が検出される。一般に植物性食品は水銀全含有量が非常に少なく 0.02 mg/kg 以下である。ただし、海藻類の中でワカメ (乾燥) のみが若干高い (0.26 mg/kg)。動物性食品では畜肉類の含有量は少ないが、魚介類にはかなり多く含まれる。海産生物の中では食物連鎖の上位のものほど水銀全含有量が高い。植物や動物プランクトンでは 0.01 mg/kg オーダーであるが、カジキ、マグロ、サメ等の大型回遊魚では 0.5 ~ 1.0 mg/kg と 2 ケタ高くなる。ヒトの水銀暴露の 94% は魚介類摂取に由来すると考えられる<sup>15)</sup>。図-9 には、生物 (魚類) に摂取されるまでの水銀の化学形態の変化の様子を示した<sup>117)</sup>。

## 7.4 海底堆積物に保持された水銀汚染の歴史トレンド

海底堆積物中の水銀は、過去の水銀汚染の歴史を保持していると考えられる。その良い例が東京湾や新潟沿岸、トリエステ湾における海底堆積物についての調査事例である。

松本ほか (1983)<sup>60)</sup> 及び坂田 (2006)<sup>55)</sup> は東京湾内で採取した柱状堆積物について水銀全含有量を測定し、水銀汚染の歴史トレンドを明らかにした。堆積物の深さ方向の年代軸は鉛-210法で求められた。測定結果 (図-10) をみると、1900 年以前から増え続けてきた水銀全含有量は 1950 年以降に急激に上昇し、1970 年代前半にピーク (1,150  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) に達して、それ以降急速に減少するが、1980 年以降はそれほど低下していない。1970 年代は、農薬水銀の生産及び使用が全面的に禁止され、排水規制等の公害対策が本格化した時期と一致している。近年 (2004 年) の湾内表層堆積物 (深さ 5 cm) の水銀全含有量の平均は 540 ~ 430  $\mu\text{g}/\text{kg}$  で、東京湾堆積物の水銀のバックグランドレベ

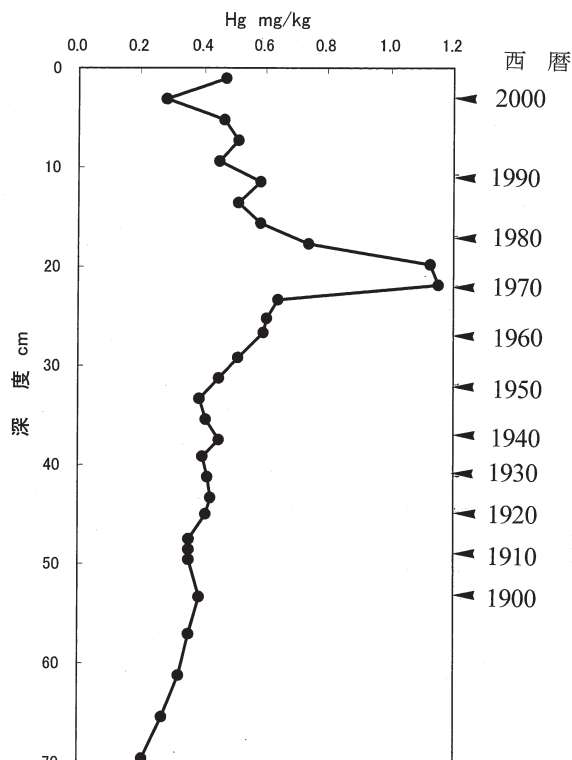


図-10 東京湾内堆積物（底質）中の水銀全含有量の垂直変化とPb-210法による堆積年代<sup>55)</sup>

Fig. 10 Vertical distribution of mercury contents in sediments from Tokyo Bay, with deposition ages determined by the Pb-210 method (Sakata, 2006).

ル（1900年の堆積物の値<sup>60)</sup>）の約5倍に相当している<sup>55)</sup>。

寺島ほか（1995）<sup>118)</sup>は新潟沿岸130地点で海底堆積物を採取し、水銀全含有量を明らかにした。その結果、佐渡の北西沿岸域と阿賀野川河口付近の堆積物に限って高い数値が検出された。前者は佐渡金山で明治初期から昭和にかけて金銀鉱石の精錬に水銀を使ったため、その期間に水銀を含む鉱山排水が海域に放流されたことによると考えられた。

また後者は、阿賀野川上流の水銀触媒を使ったアセトアルデヒド合成工場からの排水に由来すると結論された。

イタリア半島の東側の海はアドリア海である。その最北奥にあるトリエステ湾の海底堆積物は水銀全含有量が高く、湾に流入する河川の上流にあったスロベニア国イドリア水銀鉱山がその起源であると考えられていた。この鉱山は16世紀初頭から開発され、辰砂を採掘し、現地で焙焼して金属水銀を生産した。かつてはアルマデン鉱山（7.1参照）につぐ世界第二位の規模を誇ったが、1975年閉山となった。

Covelli et al. (2001)<sup>119)</sup>は湾内80ヶ所で表層堆積物を採取し、水銀の平面的分布と全含有量、堆積物の粒度、そして鉛直コア試料における堆積年代（鉛-210法による）と水銀全含有量変化との関係を調査・検討した。その結果、水銀汚染の歴史トレンドが詳細に解

明された。水銀の湾内への流入は1730年から始まり、1910年に最大量に達し、それ以降は減少しながら閉山時まで続いたことが分かった。こうして得られた水銀流入・沈殿の歴史トレンドは、鉱山における採掘量や金属水銀の生産量の変遷と良い一致を示した。

## 7.5 金採掘に伴う水銀汚染

水銀は金や銀などの金属と速やかに反応し、アマルガム（合金）をつくる性質がある（2.1参照）。天然の金は金鉱脈や砂金として産することが多いが、その場合もほかの鉱物（石英、長石、硫化鉱物等）中に数ppm程度（1トンの岩石中に数g）しか含まれない。そのため、採掘し粉碎した粉末状のものから金だけを出来るだけ効率的に抽出することが求められる。その方法のひとつに水銀を用いる精錬法がある。

現在でも、世界中の小規模な金採掘現場ではこの方法で金が抽出されていることは、世界の水銀の大気排出インベントリー（3.2参照）から明らかである。この精錬法は、日本には江戸時代にヨーロッパから伝わり、混汞（こんこう）法と呼ばれ、実際に佐渡金山で行われていた（7.4参照）。

筆者がチリで鉱山調査をしていた頃（1990年代）、コピアポ郊外で見た光景はもっと小規模で、一人で行うものであった（図-11）。まず、硫化物の鉱脈（幅数cm程度）が露出する崖で硫化物（鉱石）をスコップを使って掘りだし、それを小袋に詰め、地主に代金を払う。次に、石臼屋のところに行って臼を借り、自ら鉱石を粉末になるまで砕く。そして、大きなブリキ製のお椀を借りて、水中でゆすりながら重たい粒子をより分ける（椀かけ、またはパンニングという）。最後に、小瓶で持参した水銀をたらすと黒色を帯びたペーストができる。それを布に包み、手で揉んで脱水させ、径1cm程の黒い団子を作るのである。あとは自宅に持ち帰って、加熱すれば金だけが手元に残る。中南米の金鉱床地帯では、今でも大勢の人々がこのような方法で家内鉱業として金採掘を行っているので、必然的に水銀による河川や大気汚染を招いている。

## 8. 土壌中の水銀

### 8.1 土壌中の水銀全含有量

土壌中の水銀全含有量は岩石に比べると1ケタ高い。それは土壌中の粘土鉱物や有機物に水銀が吸着されやすいからであり、また人為的な汚染を受けているのが原因だと考えられる。我が国における土壌中の平均的な水銀全含有量は0.15～0.27 mg/kgと見なされている<sup>12)</sup>。

Gotoh et al. (1978)<sup>120)</sup>は九州の土壌中の水銀全含有量を調査した。それによると、花こう岩質土壌の場合、水田土壌で0.011～0.459 mg/kg、高地や森林土壌で0.005～0.205 mg/kgを、安山岩質土壌の場合、水田土壌で0.030～0.201 mg/kg、高地や森林土壌で



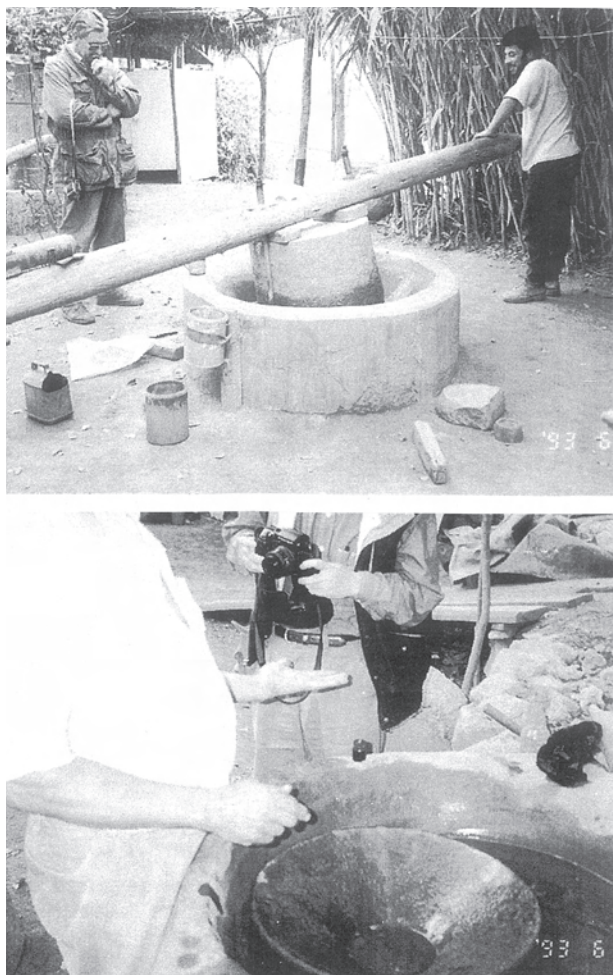


図-11 金鉱石から水銀を使って金を抽出する様子（チリ国コピアポ近郊）

Fig. 11 Photographs showing the private gold extraction procedure at Copiapo, Chile.

0.008 ~ 0.235 mg/kg を、玄武岩質土壌の場合、水田土壌で 0.026 ~ 0.130 mg/kg, 高地や森林土壌で 0.036 ~ 0.229 mg/kg を示した。

広本ほか（1997）<sup>121)</sup> は都市地域公園土壌及び大学キャンパスの土壌について調査し、土壌中の水銀全含有量は 0.029 ~ 1.27 mg/kg, 平均 0.30 mg/kg の値を得た。また、その累積度数分布から、0.25 mg/kg 以上の場合は人為汚染の残留水銀であると考えた。さらに、中川ほか（2000）<sup>122)</sup> は都市環境における土壌中の残留水銀について、熱分解法により分別分析をおこない、土壌中の水銀は主に塩化水銀、有機物質結合水銀及び硫化水銀であることを明らかにした。金属水銀は検出されなかった。これらのことから、一旦土壌中に吸着された水銀は化学的に安定な残留水銀種（水銀化合物）になるが、その消失は大気への揮発が唯一の経路であると考えた。このような消失過程について久保・三浦（2005）<sup>123)</sup> は、土壌に吸着された水銀化合物は、土壌環境によっては土の間隙水中に溶解してイオン状態になり、さらに還元されて金属水銀へと変化するため、非常に揮発しやすくなるからと説明している。

一方、地熱地帯の土壌は、熱水変質を受けているた

めに水銀全含有量は比較的高い。野田（2008）<sup>65)</sup> によると、検出限界以下から 49 mg/kg までの広い範囲を示し、平均はおよそ 1 mg/kg だという。青森県恐山では 1,000 mg/kg を越えるとの報告もある<sup>12)</sup>。地熱活動は火山活動と同様に長期にわたるので、地熱活動の活発化に伴って土壌が再加熱されると吸着されていた水銀は大気へと遊離する。

## 8.2 土壌中の水銀のバックグラウンドレベル

土壌中の水銀のバックグラウンド値は、経験的には原野または人為的水銀汚染のない農耕地における土壌中の水銀全含有量で代表される。

牧ほか（1973）<sup>124)</sup> が長野県全域で行った調査では、水銀全含有量は山林・原野地帯より耕作地帯の方が 1.2 ~ 1.3 倍も高かった。この調査当時はまだ農薬水銀が広く用いられていた頃であり、水田、畑、果樹園等の耕作地帯では農薬水銀が残留・蓄積していたためである。つぎに、土壌の深度別に見てみると、土壌中の水銀全含有量は上層部（深さ 0 ~ 10 cm）が下層部（深さ 30 ~ 40 cm）に比べて 1.7 ~ 2.3 倍か高い値が山林・原野地帯でも耕作地帯でも認められた。

ところで、データの分布が正規性をとるかどうかのチェック法として正規確率プロット（lognormal probability plot）がある。正規確率紙の上にデータをとると、それらが一直線上に並ぶ場合は正規分布にしたがっているといえる<sup>125)</sup>。

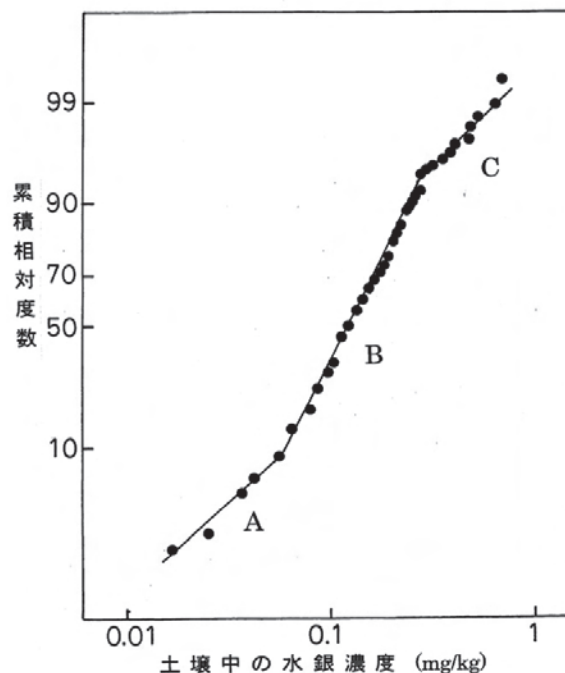


図-12 土壌中の水銀全含有量の正規確率プロット<sup>126)</sup>。(A: 土壌母材に依存する範囲, B: 自然界の循環による増加を示す範囲, C: 人為的な汚染レベル)

Fig. 12 Lognormal probability plot of mercury concentrations in soil after Gotoh (1986). (A: background, B: aureole, C: anomalous populations)

そこで、土壌中の水銀全含有量データを正規確率紙にプロットすると、すべてのデータは一直線には並ばず、2つの変曲点を挟んで見かけ上3本の折れ線になることが多い(図-12)。このことは、ヒストグラムを描くと山が3つ、すなわちトリモーダル分布を示すことを意味する。この事実注目した後藤(1986)<sup>126)</sup>は、土壌の水銀全含有量分布として、土壌母材に依存する範囲(A)、自然界の循環による増加を示す範囲(B)、及び人為的な汚染レベル(C)の3部分に分けて解析できることを示した。この手法は、Klusman and Landress(1978)<sup>127)</sup>がカリフォルニアの地熱地帯において、土壌水銀データに適用して水銀の起源解析に成功した方法と同じである。後藤(1986)<sup>126)</sup>は九州の各種土壌282試料について水銀全含有量を求め、その範囲は0.003～0.473 mg/kgであり、累積度数分布から3部分の幾何平均値は(A)0.025 mg/kg、(B)0.072 mg/kg、(C)0.212 mg/kgであると報告した。その後、岩佐ほか(1986)<sup>128)</sup>、中川ほか(1991)<sup>112)</sup>、Murray(1997)<sup>129)</sup>も同じ手法を用いてほぼ同様な解析を行っている。

一般に土壌中の水銀は下層よりも上層に集積する傾向があるが、これは水銀が土壌によって保持されているからで、土壌中の水銀の形態及び濃度、粘土や有機物の質と量、いくつかのイオン種の存在に依存している<sup>113)</sup>。この集積部分が上記の自然界の循環による増加を示す範囲(B)に相当する。上述した長野県の山林・原野地帯の土壌中の水銀の場合は、下層部が(A)に上層部が(B)に相当するのであろう。中川ほか(1999)<sup>130)</sup>は千葉県内の土壌中の水銀全含有量を系統的に測定した。県内45市町村の公園、学校の校庭、非農耕地に限定して、139地点で試料が採取された。その結果、土壌中の水銀全含有量は0.007～0.82 mg/kgの範囲で、平均は0.116 mg/kgであった。データを正規確率紙上にプロットしたところ、分布は複数の変曲点のゆがみを示したが、市街地と非市街地に分けるなどして総合的に判断した結果、土壌母材だけによる地球化学的バックグラウンド(A)は0.03 mg/kgと結論した。さらに、中川(2008)<sup>131)</sup>は対象地点を千葉県を中心に18都道府県の883地点にまで広げて、同様の調査を実施した。その結果、土壌中の水銀全含有量の範囲は0.002～78.6 mg/kgとなったが、土壌母材だけによる地球化学的バックグラウンド(A)は地域に関係なく0.03 mg/kgを示した。

上述の報告値を概観すると、人為汚染を受けていない土壌における地球化学的なバックグラウンドレベルは、土壌下層部すなわち土壌母材に依存する範囲(A)で0.025～0.030 mg/kg、土壌上層部すなわち自然界の循環による増加を示す範囲(B)で0.072 mg/kg程度が妥当な値といえる。

### 8.3 土壌や底質における水銀の挙動

Kishi and Watanabe(1989)<sup>132)</sup>は河川、沼、湖の底

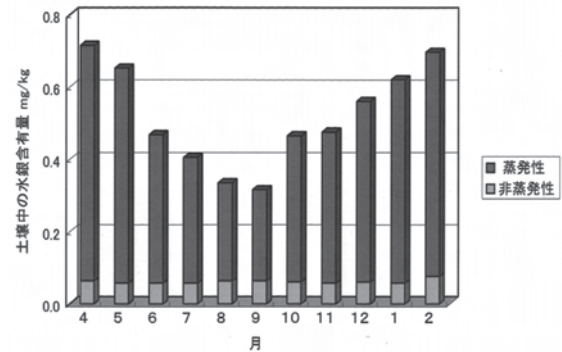


図-13 土壌中の蒸発性水銀及び非蒸発性水銀の月別含有量変化<sup>134)</sup>

Fig. 13 Monthly mean variation of volatile and non-volatile mercury concentrations in soil at Tokyo, measured through April 1985 to February 1986 (Yoshizumi, 1991).

質を採取し、それに無機水銀( $Hg^{2+}$ )を加え30日間培養実験を行った。その結果から、水銀は底質に含まれる腐植酸と反応して不溶性の錯体をつくることを明らかにした。

高柳(1979)<sup>133)</sup>はアロフェンを多く含む火山灰土壌と水銀溶液との混合・浸透実験を行った。用いた火山灰土壌は立川ロームであり、粘土鉱物はアロフェン80%、ハロイサイト20%からなる。カラム法による浸透実験の結果、pH 4～8のときに99%以上の水銀( $Hg^{2+}$ )は土壌に吸着されているが、pH 2～3では96～51%へと吸着量は減少した。

土壌中の水銀全含有量は気象条件と密接に関連している。芳住(1991)<sup>134)</sup>は特定の場所の土壌を毎月1回晴天時に採取し、それに含まれる水銀全含有量を測定した。まず全水銀全含有量を測定し、次に試料を100℃で120分加熱したものについて残留水銀量を測定して、蒸発性水銀含有量と非蒸発性水銀含有量を求めた。こうして得られた1年間のデータをプロットしたのが図-13である。蒸発性水銀含有量は夏期に低く冬に高いことから、金属水銀として存在するものと考えられる。この傾向は大気中の水銀濃度が夏期に高く冬期に低いのと調和的である。一方、非蒸発性水銀含有量は年間を通じて少量でほぼ一定であることから、硫化水銀として存在していると考えられた。

岩佐ほか(1986)<sup>128)</sup>は花こう岩質土壌の水銀全含有量と採取地点の年平均気温の関係を検討した。それによると、平均気温が高いほど土壌の水銀全含有量は低い傾向を示した。

中川(2008)<sup>131)</sup>は、一般都市環境下にある土壌中の水銀は、水銀化合物を多量に使用していた時代に揮発した金属水銀が大気中を移動し、降雨などによって地表に降下し再吸収されたものであり、一旦、土壌に吸着された水銀(残留水銀)は水銀塩化物、有機物結合水銀、硫化水銀に変化し、降雨などでは溶脱しない安定なコロイド状態にある水銀種になると推測している。さらに、土壌中の残留水銀は太陽熱による大気への揮散が唯一の消失経路であるが、消失には長い年月



が必要であると解析している。

## 9. 自然由来の水銀による地下水汚染事例

### 9.1 福岡県の事例

#### 1) 福岡市博多区・大野城市の事例

福岡市が1996年10月に行った地下水概況調査の結果、博多区金隈地区の1井戸から地下水の環境基準を越えて水銀（無機水銀）が初めて検出された。これを受けて福岡県が、博多区に隣接する大野城市において井戸水の水質調査を実施したところ、同様に水銀が検出された。そこで、同年11月、福岡県、福岡市及び大野城市からなる合同の地下水水銀汚染対策検討委員会が設置され、原因究明調査が開始された。

得られた調査結果<sup>135, 136)</sup>は次のようである。①博多区内及び大野城市内で調査した317井戸のうちで、基準を超過した水銀汚染井戸は30井戸（最高0.026 mg/L、環境基準の52倍）であり、その分布は極めて広い範囲（約2×1 km）に及ぶ。②汚染井戸は深井戸（30～40 m）に多い。③汚染、未汚染井戸にかかわらず、地下水の水質はCa-HCO<sub>3</sub>型を示し、Zn, As, Sb, Pb, Mo, Cr等の微量成分についても何ら水質的な特異性は示さない。

汚染地区の地質は、深度10 m程度までが沖積層でそれ以深は基盤の花こう岩からなっている。既存ボーリング18本のコア試料98検体について水銀全含有量及び溶出量試験を実施した。その結果、2本のボーリングコアの風化花こう岩の一部から異常に高い水銀全含有量（2.8及び1.1 mg/kg）が得られた。さらに強熱減量を求めたところ、水銀全含有量との間に正の相関が認められ、水銀を吸着しやすい粘土分との関係が明瞭になった。一方、表層土壌中の水銀全含有量は、水田土壌で0.064～0.255 mg/kg、果樹園土壌で0.007～0.048 mg/kgを示した。この結果は長野県の事例<sup>124)</sup>に比べても低い値であった。

これらのことから、最終的には基盤の花こう岩の断

層破碎帯中の割れ目に沿って、地下深所から水銀蒸気が上昇していて、それが地下水に混入・汚染していると考えられた<sup>135, 136)</sup>。

その後この地区において、島田ほか（2000）<sup>137)</sup>は金線アマルガム法（図-14）による土壌空気中の水銀量調査を行い、水銀蒸気を検出して地質由来説を裏付けた<sup>138)</sup>。

#### 2) 福岡市南区の事例

1992年3月及び1993年6月に実施した地下水概況調査で、南区の長丘地区、屋形原地区の地下水の水銀汚染が判明した。また、1992年12月に住民が実施した井戸水の自主検査等で老司・鶴田地区での水銀汚染が判明した。これに対して、福岡市地下水浄化対策検討会は自然由来以外は考えられないと結論したが、原因を特定するには至らず、その後も定期的にモニタリングを実施することとした<sup>139)</sup>。

一方、博多区南部の地下水の水銀汚染（上記）が地質由来であると結論づけられたことから、当該地域の地下水水銀汚染についても同様に自然由来による広域的な汚染の可能性が考えられ、新たに原因究明のための調査が再開された<sup>140)</sup>。調査・分析した井戸は113本であり、そのうち基準を超過した汚染井戸は25本で、最高検出水銀濃度は0.018 mg/Lであった。これら4地区の井戸水はいずれも黒雲母花こう岩（白亜紀）中に帯水した裂か水であることから、自然界の水銀の溶出が考えられた。そのために、地下水の水質調査、水銀の存在形態（溶存態）の調査、表層土壌、ボーリングによるコア試料、及びため池の底泥についての水銀含有量試験、そしてさらに土壌空気中の水銀量調査が行われた。

調査結果は次のように要約された。①井戸の深さは不明なものが多いが、判明したものは4～50 mを示す。②地下水の水質はすべてNa-Ca-HCO<sub>3</sub>型で、水銀の検出・未検出による水質の差は認められない。③水銀含有量は表層土壌で0.02未満～0.059 mg/kgを、ため池の底泥で0.12～0.15 mg/kgを示した。またボーリングコア（風化花こう岩）は0.005未満～0.054 mg/kgの範囲であったが、1試料だけ0.150 mg/kgの高い値を示した。④ボーリングコアの水銀含有量は強熱減量と危険率1%有意で相関することから、水銀はコア中の粘土鉱物量と正の相関を示すことが明らかになった。⑤土壌空気中の水銀量調査の結果、水銀蒸気の高い濃度アノマリーの存在が地下水水銀汚染地区の近傍に存在することが明らかになった。

以上のことから、当該地域の水銀汚染地下水は断層規制型の上昇無機水銀蒸気によるものと考えられ、自然由来と結論された<sup>140, 141)</sup>。なお、ここで行われた金線アマルガム法による土壌空気中水銀量調査は従来から地熱探査に用いられてきた方法<sup>107, 108)</sup>であるが、地下水水銀汚染調査では初めて実施されたものである。地下から上昇している水銀蒸気の捕捉には簡便で、しかも確実に有効な方法であることが再認識された（図-14）。

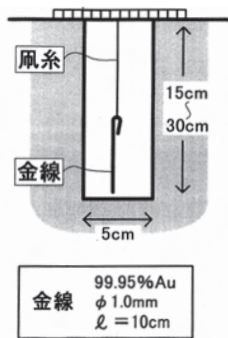


図-14 金線アマルガム法による土壌水銀蒸気量の測定<sup>140)</sup>

Fig. 14 Setting up a gold wire in a pit to detect the mercury vapor concentration (Fukuoka City Report, 1998)



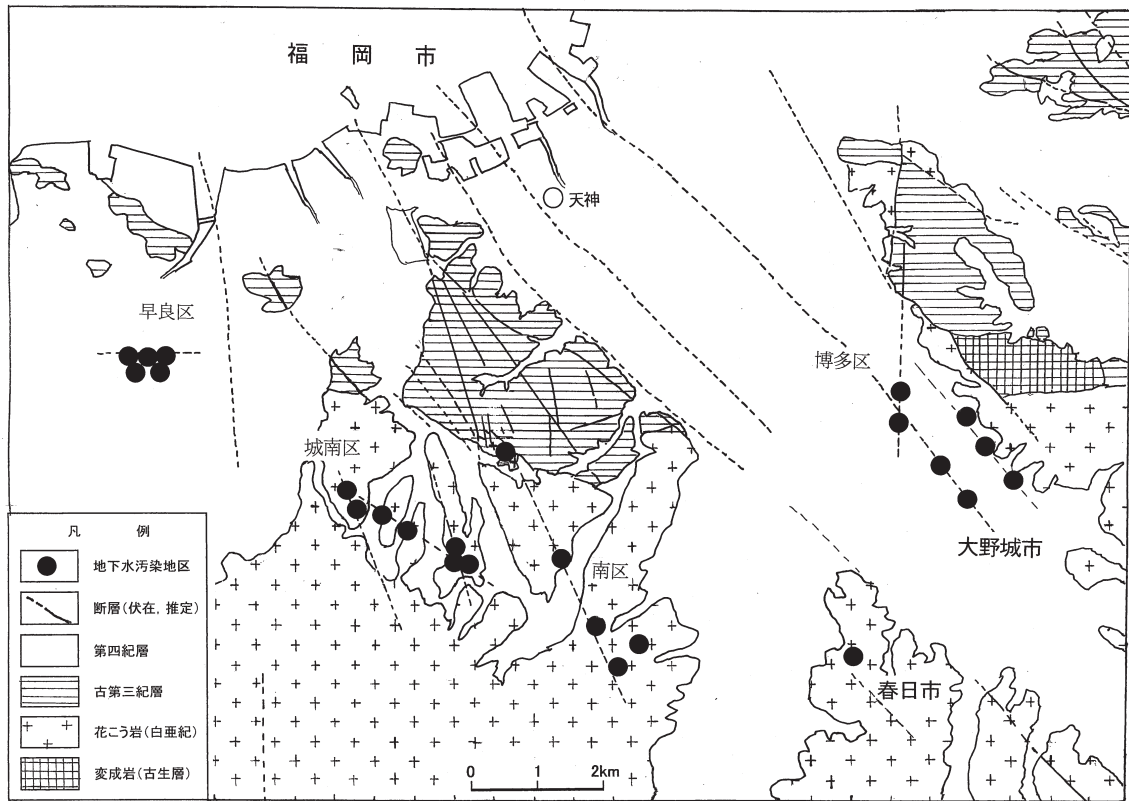


図-15 福岡市における地下水水銀汚染地区の分布

Fig. 15 Distribution of mercury-contaminated groundwater spots in Fukuoka City, in relation to inferred and concealed faults.

### 3) その他の事例

2001年7月、福岡市早良区小田部地区の地下水が水銀で汚染されているとの自主分析による通報が住民よりなされた。原因究明調査の結果、当該地区の123本の井戸のうちで30本の井戸水から基準を越える水銀が検出され、最高0.020 mg/Lを示したが、地区周縁の井戸からは水銀は検出されなかった。井戸の深度調査、水質分析、地質調査、さらに金アマルガム法による土壌空気中の水銀量調査が行われた。その結果、当該地区の直下の基盤を構成する花こう岩中には東西性の伏在断層<sup>142)</sup>が存在し、それに伴う割目に沿って地下深部から水銀蒸気が上昇していて、それが地下水に混入しているとの結論に達した<sup>143, 144)</sup>。

一方、2004年11月、福岡市城南区において、都市高速道路建設工事の影響による地下水汚染を懸念する住民から井戸水の持込による検査依頼があり、分析したところ水銀が検出された。調査の結果、183井戸のうちで9井戸の地下水から基準を超過する水銀が検出された。上記(早良区小田部)と同様なさまざまな調査に加えて、金アマルガム法による土壌空気中の水銀量調査が行われた。その結果、この場合も花こう岩中の断層割れ目に沿って地下深部から水銀蒸気が上昇していて、それが地下水に混入しているものと考えられた<sup>145, 146)</sup>(図-15)。

## 9.2 山口県岩国市の事例

岩国市平田2丁目の井戸から、1993年に水道水の基

準をこえる水銀(0.0018 mg/L)が検出された。近くに存在する不燃物一般廃棄物最終処分場との因果関係を中心に、調査検討がなされた。その結果、調査地一帯には玖珂層群とそれに貫入する白亜紀花こう岩が分布し、調査地内では、両者は南北性の断層で境し、その断層の東方約70mに水銀検出井戸が位置していた。水銀検出井戸の深さは約13 mで、水位はGL-7 m付近にあり、地下水は風化花こう岩中に帯水する。水質はNa-Cl型でpH 5.9～6.1を示す。1985年から年1回の頻度で定期的な水質調査がなされてきたが、1992年までは水銀は検出されていない。水銀が検出されてからもイオン分析結果は従前と同じ傾向であることが確認されている。問題の井戸における水銀濃度は、その後半年間に0.0005～0.0019 mg/Lの範囲を示した。また、周辺の42ヶ所の井戸について水銀濃度を測定したところ、いずれも基準以下であったが、0.00010 mg/Lが1ヶ所、0.00005 mg/Lが4ヶ所であった。

ボーリングを含む地質調査及び水文・水質調査から次のような見解を導いている。①水銀は地質境界部の断層沿いに、もともと他よりも高い濃集が認められる。②濃集していた水銀は地下水により拡散し、また花こう岩風化岩中の粘土鉱物に吸着された。③そのため広範囲な水銀の拡散はおこらず、断層周辺にとどまっている。④花こう岩中の地下水の流向は北東方向であり、不燃物処分場から地下水が浸透していると考えられるのは逆の方向である。

これらのことから、水銀の検出原因はとしては、近

傍の不燃物最終処分場との因果関係は全く認められず、自然的な地形・地質によるものと結論した<sup>147)</sup>。

### 9.3 愛知県の事例

#### 1) 名古屋市の事例

1984年11月、名古屋市緑区のA地区で飲料用地下水から水銀が検出(0.0001 mg/L以上)されたが、その後、さらに約3 km離れたB地区でも検出された<sup>148)</sup>。両地区の水質は、弱酸性(pH 5.1~5.7)のNa-Cl型である。水銀濃度範囲は0.0001~0.0133 mg/Lを示し、うち水道水質基準を上回っていたのは12井戸であった。水銀は溶存態の無機水銀であって、金属水銀や有機態水銀は検出されていない。原因調査については、付近一帯の環境調査を合わせて行ったにもかかわらず不明のままで終わっている。

検出地点分布図<sup>148)</sup>を改めて見てみる、A、B両地区の間にも少量ながらも検出井戸が点在している。したがって、水銀検出井戸(計52井戸)は概ね北東-南西方向に配列しているように見える。この方向は、猿投 境川活断層<sup>149)</sup>の走向方向に平行していて、雁行配列するこの活断層群の南西端部に位置する。また、A地区は大高-大府活断層<sup>149)</sup>の中心部に当たる。したがって、これらの活断層に伴う割目に規制されて自然由来の水銀蒸気が上昇し、地下水に混入している可能性があるかもしれない。今後の検証が望まれる。

#### 2) 豊田市西中山町事例

1987年8月、豊田市西中山町(旧藤岡町)の南部簡易水道源の井戸5本のうちの2本の井戸水から水銀が基準を越えて検出され、最高0.0009 mg/Lを示した。有機水銀は両井戸水からは検出されなかった。その後、1988年1月までに両井戸の周辺の井戸水72検体について調査した結果、1工場、1事業所の計4本の井戸水から水銀が検出され、最高値は事業場の0.0030 mg/Lであった。

1987年12月、問題の井戸周辺の32井戸について水質分析が実施された。その結果、平均でpHは5.4、電気伝導度は55  $\mu$ S/cmを示し、水質はNa-HCO<sub>3</sub>ないしNa-Cl型で主要イオン濃度がかかなり低いということが分かった。基準を越える水銀を含む地下水は陸水被圧型(Na-HCO<sub>3</sub>型)に属し、地表からの汚染を受けていないものと判断された。

当地域の地質は、中生代の花こう岩を基盤とし、その上に鮮新世の砂礫層や亜炭を含む粘土層、そして沖積世の砂礫・粘土層からなる。水銀含有量は、表層粘土(0.02 mg/kg)、沖積層の粘土混じり砂(0.03 mg/kg)、鮮新世の粘土層(0.04 mg/kg)、同礫混じり粘土層(0.04 mg/kg)でいずれも低い値であった。一方、鮮新世の亜炭層は0.09及び0.36 mg/kgを示した。

以上の結果から、この地域の水銀による地下水汚染は、当該水源の東部丘陵付近の地下に認められる亜炭を含む地層の影響を受けたものではないかと推定された<sup>150)</sup>。なお、東海地方に特有な亜炭田は瑞浪層群(中

新世前期)や東海層群(鮮新-更新世)中に広く分布し、第2次大戦中及び戦後の燃料不足時代に盛んに採掘された<sup>151)</sup>。

### 9.4 滋賀県草津市の事例

1976年5月、滋賀県衛生環境センターが地下水の水銀濃度を分析した結果、5検体中3検体で水銀が検出された。そこで、滋賀県は全県での地下水調査を実施した。その結果、124検体中19検体で飲料水基準(当時は0.001 mg/L)を越え、最高は0.00996 mg/Lであった。仮に現在の基準(0.0005 mg/L)をあてはめると、基準超過は24検体となる。原因は不明とされた。

以後、監視調査が断続的に実施されていて、総水銀の最高値は0.0014 mg/L(2004年)、0.0029 mg/L(2005年)、0.0029 mg/L(2006年)となっている<sup>152, 153)</sup>。

草津市では周辺の工場などの排水調査を実施したが、水銀は検出されなかった。このため原因については、「水銀を吸収しにくい特殊な地層による自然現象」と説明、さらに水銀を検出(0.0005 mg/L以上)した井戸(南笠町19地点、野路町6地点)の分布を地図に示している<sup>154)</sup>。この図を見ると、汚染井戸は東西方向にほぼ直線状に並んで分布しているように見える。当地域は琵琶湖の南東側に位置し、表層地質は第四紀沖積層または低位段丘からなっていて活断層の存在は知られていない<sup>155)</sup>が、汚染井戸の線状分布から、基盤に生じた断層割目にそって水銀蒸気が上昇し浅層地下水に混入しているとも考えることもできる。基盤に伏在断層が存在するかもしれないので、今後の検証が望まれる。

### 9.5 沖縄県の事例

#### 1) 石川市の事例

1997年10月、石川市嘉手苅地区の井戸水から総水銀が基準を越えて検出された。地質は下位から琉球石灰岩、国頭礫層からなり、表層には粘土層が分布していて、地下水の帯水層は琉球石灰岩層であり、井戸の深さは約10 mがほとんどである。27井戸、湧水7地点、生活排水溝1地点について調査した結果、2井戸でのみ総水銀が基準を超過、最高0.0042 mg/Lであった。

当地区は住宅地や耕作地からなり、周辺に水銀を使用する事業所等は存在しないことから、自然由来の可能性が高く、水銀蒸気が地下水に溶け込んでいる可能性が想定された。その確認のために、上述の福岡県の事例を参考に金線アマルガム法による調査が行われた。その結果、地区南部の断層とほぼ平行および直交する方向に線状の水銀蒸気高濃度ゾーンが分布し、汚染井戸もそのゾーン内または近傍に位置するが判明した。この調査結果から、汚染地下水の水銀は自然由来であると結論された<sup>156)</sup>。

#### 2) 沖縄市の事例

1982年、沖縄県企業局による井戸水質検査において、沖縄市内の井戸から総水銀が基準を越える濃度で

検出された。その後の調査により、沖縄市内において総水銀が基準を越えて検出された地点は延べ27地点にのぼり、広範囲で確認された。継続して観測したところ、いずれも基準をわずかに超えるかそれ未満かであり、またアルキル水銀は全く検出されず、無機水銀によるものと判断された。地下水は琉球石灰岩を帯水層にしており、水質はCa-HCO<sub>3</sub>型で一般的な浅層地下水の特徴を示した。年中変わらない安定した水質を示し、総水銀濃度との間に関係は認められなかった。

当該地域には米軍基地や廃棄物処分場が存在し、当初から人為的汚染の可能性が疑われてきた。そのため多くのボーリング調査をはじめ種々の分析等が行われてきたが、原因究明については困難を極めた。

2004年になって、上記の石川市の事例を参考に、130地点において地表土壌(粘土層)中に径約8 cm、深さ約30 cmの穴(ピット)を掘り、金線アマルガム法による調査が実施された。その結果、東西2 km、南北2.5 kmの広い範囲内で土壌空気中に水銀蒸気が検出され、地下水が広範囲に汚染されていることが判明した。この水銀蒸気分布域には明瞭な断層は見出されなかったが、当地区の水銀による地下水汚染は自然由来と判断された<sup>157)</sup>。

#### 9.6 自然由来の水銀による地下水汚染の特徴

福岡県内の水銀汚染4地区の事例には次のような共通点がある。①地下水は花こう岩中の裂か水である、②水質は汚染・非汚染にかかわらずCa-HCO<sub>3</sub>型である、③汚染井戸の分布が広域でしかもほぼ直線的に配列している、④水銀は有機水銀を含まないので、金属水銀か無機水銀である、⑤地下水中の水銀濃度分布と土壌空気中の水銀蒸気量分布との間に密接な関連が認められる、などである。図-15に4地区全部の水銀汚染井戸分布を地質図上にプロットして示した。いずれも同一花こう岩体(早良花こう岩)の断層割れ目に密接な関連を有する。この花こう岩体はモリブデン鉱脈(福岡水鉛鉱床)を伴っている<sup>158)</sup>こと、また随所で熱水変質を受けていて<sup>159)</sup>、割れ目沿いに淡いピンク色を帯びた粘土変質部を伴う特徴があることから、水銀の起源はこの花こう岩マグマによる鉱化作用及び熱水変質作用に関連したものと考えられる。

山口県、愛知県及び滋賀県の事例は、いずれも古い事例であるために地下水帯水層の地質環境等がよくわからないが、水質はNa-ClないしNa-HCO<sub>3</sub>型であって深層地下水の汚染と思われる。汚染原因は不明、または人為汚染源が存在しないことから自然由来と考えられたが、山口県の事例では断層の近くであったこと、その他の事例は水銀汚染井戸の分布が帯状ないし直線状に配列している点は注目に値する。

沖縄県の2地区の事例は、琉球石灰岩中の地下水の水銀による汚染である。両地区では土壌空気中の水銀蒸気が比較的広い範囲にわたって捕捉されていて、これが浅層地下水を汚染していると結論された。

以上から、自然由来の水銀による地下水汚染はいずれも非火山・非地熱地帯で認められたもので、土壌空気中の水銀蒸気による地下水汚染が原因の場合がほとんどである。水銀蒸気は断層割れ目にそって地下深部から上昇してきたものであり、これは地下増温率に支配された温度を持つ深層地下水が母岩の水銀を選択的に溶解したためと考えられる。水銀を溶解した深層地下水は一種の非火山性の温泉水であり、そこから上昇する水銀蒸気は超微量であっても、浅層地下水に混入し、溶け込むというシナリオが描ける。

#### 9.7 自然由来と人為汚染のしきい値

Barnes and Langmuir (1978)<sup>160)</sup>は地下水中の微量元素組成を研究し、その分析値が対数正規分布を示すこと、また平均値+2σの値(97.7パーセントイル)はバックグラウンド(自然由来)と異常値(人為汚染)とのしきい値(threshold)と見なせると主張した。彼らのデータから地下水中の水銀のしきい値を引用すると、10<sup>-8.30</sup>モル(n=602)であり、これは1.0 μg/L(=0.001 mg/L)に相当する。この値は、米国の環境基準値の2分の1に相当する。

日本では、分析データから異常値をもとめるのに平均値+3σの値(99.85パーセントイル)を用いた事例が多いが、上記の場合は平均値+2σであり、どちらが妥当か今後の課題である。

#### 10. 土壌空気中の水銀蒸気と活断層との関係

板井・中川(2006)<sup>161)</sup>は土壌中の水銀全含有量を系統的に測定し、水銀全含有量等値線図の濃度コンターから推定されるアノマリー(高濃度域)の分布が、その後のトレンチ調査で確定された活断層の位置と一致することを見出した。この調査では、種々の基礎実験を踏まえて、まず採取した表層土壌を乾燥させ、その後加水してから、水銀全含有量を定量するという新しい手法が用いられた<sup>162)</sup>。これは乾燥時に水銀が土壌粒子に吸着され、降雨時に一気に大気に放出される特性(3.1参照)を利用したものである。これによって、断層からの水銀供給量以外の環境要素を排除したより厳密な水銀の検出を可能にしている。ここでの調査手法は、土壌空気中の水銀蒸気量を直接測定するかわりに、土壌自体の水銀吸着特性に注目した点が独創的といえる。

大阪府枚方市とその周辺では、人為的な汚染源が見当たらないにも関わらず、水銀を含有する地下水が発見されている。益田ほか(2010)<sup>163)</sup>は、その水銀検出井戸の分布が活断層である生駒断層系に偏在することに注目し、断層運動との関係を明らかにする目的で調査を行なった。まず、同地域で地下水の水質を分析し18ヶ所の井戸水から水銀を検出した。環境基準値を越えたのは1ヶ所であった。次に土壌空気中の水銀蒸気量調査を実施した。その結果、生駒断層系の活断層の



直上かそこから数百 m 以内で水銀蒸気が捕捉されたが、水銀未検出井戸の分布地区からは捕捉されなかった。このことから、断層の割目沿いに上昇してきた水銀が浅層地下水層に移動・混入していると結論した。

## 11. 水銀による人為汚染と汚染土の処理

### 11.1 人為汚染の事例

水銀を使用していた工場での土壌汚染事例は少ない。問題は、そのことが判明した時点で、自主的調査の内容を公表し、さらに汚染対策の方法を明らかにして、地元住民の理解と協力を得ることがなされているかである。

その意味では、愛知時計電機株式のホームページ<sup>164)</sup>による「弊社本社工場における土壌・地下水に関する自主調査結果の公表について」と題する公開説明文は、環境への積極的な取り組みとして大いに評価される。

この工場の敷地内68ヶ所で行った土壌調査において、8ヶ所で水銀溶出量が基準を超過、また2ヶ所で水銀含有量が超過を示した。この汚染場所は、かつて水銀差圧式流量計をメンテナンスのために解体した場所であり、汚染範囲もごく限られていることから、シートで覆う応急対策を行い、掘削除去する計画があること、また低濃度汚染範囲には地下水汚染が生じていないが今後も地下水モニタリングを継続する、と2006年8月に表明した。その後も同社のホームページには、掘削除去工事の様子や地下水モニタリングの結果が逐次掲載されている。

### 11.2 水銀汚染土の掘削処理法

重金属等による汚染土の処理方法として、掘削して処分場またはセメント工場へ搬出する方法があり、採用事例も少なくない。しかし、水銀汚染土の場合は特別な配慮が要求される。水銀は揮発しやすいことから、掘削中や運搬中、あるいは処分場で水銀が大気中に拡散して二次汚染を招くとともに、作業員が気化水銀を吸引して健康を害する恐れがあるからである<sup>123)</sup>。

水銀汚染土の掘削時の環境対策としては、次の3つの方法が提案されている<sup>123)</sup>。①掘削作業場を仮設建屋で密閉する方法、②水銀汚染土の露出面をビニールシートや気泡で被覆する方法、③掘削前に汚染土に水銀気化抑制剤を散布または混合する方法である。③は薬剤により、水銀を揮発・溶解しにくい硫化水銀に変えるのが基本であり、薬剤としては硫化ナトリウムや硫化アンモニウムなどが使用されている。

### 11.3 最終処分場における水銀の挙動

処分場に埋め立てられた土壌中の水銀はどのような挙動を示すのであろうか。かつて、水銀含有量が高い乾電池が多量に使用されてそのほとんど全てが埋立・処分されていた時期があったから、この問題は重要な検討課題である。高橋ほか(2005)<sup>165)</sup>は東京湾内に

設置された一般廃棄物用の最終処分場(中央防波堤外側処分場)において、この課題に関する調査・研究を行った。そして、各種乾電池中の水銀濃度をもとに、電池由来の水銀埋立量、さらに電池類を除く可燃ごみや不燃ごみによる水銀持込み量を算出すると同時に、処分場からの発生ガスや周辺大気中の水銀濃度の経年変化を明らかにした。その結果、処分場ガス抜き管から発生するガス及び埋立地の大気の水銀濃度は、それぞれ0.05～19 μg/m<sup>3</sup>、0.002～0.12 μg/m<sup>3</sup>であり、大気汚染防止法の指針を大幅に下回っていた。したがって、埋め立てられた水銀の大部分はそのまま埋立地に残存していると考えられた。

## 12. 水銀の基準超過における対応と課題

### 12.1 指定基準の設定根拠

水銀についての土壌含有量基準(15 mg/kg)はどのような根拠で設定されたのであろうか。その設定根拠は環境省のホームページに示されている。無機水銀については水質基準の0.0005 mg/L以下でなく、疫学上の基準値0.001 mg/L以下を用い、一日当たり2リットルの水を飲むとすると、摂取量は0.002 mg/日となる。一日当たりの土壌摂取量を大人100 mg(子供200 mg)として、水銀摂取量上限値を計算すると土壌1 kg中の水銀含有量は20 mg(子供では10 mg)となるので、安全率を加味して土壌1 kg当たり15 mg以下とした<sup>25)</sup>。

また、土壌溶出量基準についても同様に示されている。現行の基準値は、魚介類の食品としての暫定的規制値(総水銀0.4 ppm、メチル水銀0.3 ppm)を越えない環境濃度として設定。「水銀等有害物質に関する全国環境調査結果(昭和48年度)」により環境水質0.0005 mg/Lから0.001 mg/L程度であれば、十分な安全率を持って魚介類中の水銀全含有量が暫定的規制値以下にとどまること、また、わが国の非汚染水域の総水銀濃度が0.0001 mg/L程度であることを勧告し、総水銀の基準値は0.0005 mg/Lとした。アルキル水銀は、魚介類による生物濃縮を考慮すればできるだけ低いことが望ましく、「検出されないこと(検出限界0.0005 mg/L)」とした<sup>166)</sup>とある。

ただし、わが国の非汚染水域の総水銀濃度が0.0001 mg/L(=100 ng/L)程度であったとした根拠は示されていないが、上記で示したバックグラウンド値(表-5)からみると概ね妥当な設定といえるであろう。

### 12.2 指定基準の意味と対応

土壌溶出量基準は地下水基準、水道水質基準と同じレベルであるが、上記のように、この値の設定根拠は、毎日2リットルを生涯にわたって連続的に飲み続けても人の健康に害を及ぼさない水準を基にしているのである。したがって、水銀が一時的に基準値をある程度超えて検出されても、直ちに健康上の問題に結びつく

ものではない<sup>167)</sup>ので、このことを念頭においた冷静で総合的な判断と適切な対応が求められる。

基準を超過して水銀が検出されると、一般に原因究明のための迅速な調査が始まるが、その際には他の重金属等の汚染調査とは異なった特別な配慮がある。①汚染範囲を確定するために系統的な土壌サンプリングを行う必要があるが、この作業はほぼ似通った気象条件下で行うべきで、とくに雨上がり直後は避けるべきである。②土壌試料採取時の大気水銀（汚染源からの二次汚染）によるコンタミ、採取試料の運搬・保管時の温度管理には細心の注意が必要である。③化学分析では、検出された水銀の種類、特に有機水銀と無機水銀の割合を決めることは重要で、それによって毒性の判断や汚染原因の解析が進む。④無機水銀については、さらに分別定量分析を行うと汚染原因を特定する上で有効である。⑤土壌中の深度方向の濃度分布を解析する際には、一般に重金属類の場合、下方に向かって濃度が減少すれば上部（表層）のみが人為汚染と判断するが、水銀の場合は必ずしもそうはならないので、正規確率プロットを行って解析することが求められる。

### 12.3 土壌溶出量試験における課題

土壌溶出量試験における固液比、すなわち風乾土壌と蒸留水の比率は1:10である。この固液比を種々変化させて、土壌中の水銀について溶出量の変化を検討した研究事例が中川（2008）<sup>131)</sup>に示されている。それによると、固液比1:100の試行では1:10の場合の約1.5倍、1:1000の試行では1:10の場合の5倍のコロイド状水銀の溶出率であったと記載されている。

コロイド状水銀は通常電荷をもっているため、河川水中の浮遊物質（水酸化鉄や粘土鉱物）に吸着されて存在する。そのため、増水時の河川水では特に多く含まれるが、緩やかな流れや湖沼などでは底質として沈積する。したがって、たとえ土壌溶出量試験で水銀が溶出しても、4.3章に述べたようにすべてが溶解性水銀にならず、大部分はコロイドとして沈着・固定化される。このことに注目すれば有害性の評価は当然変わってくるはずである。

土壌溶出量試験は有害物質の地下水への溶出、そして移動・拡散を想定したものである。ところが、自然環境下での土粒子と水における反応は閉鎖された器の中で起こるのではなく、降雨や地下水が土壌中を浸透するような流動系（開放系）で起こる。開放系とは、明らかに固体に対する液体の比率が大きくなることを意味する。中川（2008）<sup>131)</sup>の試行実験は使用した試料などが限定されているので、より多様で系統的な基礎実験を行って固液比を見直し、溶解性水銀の挙動を十分把握できるような試験方法に改善すべきであろう。

### 13. あとがき

国内に多数あった水銀鉱山は、イトムカ鉱山の閉山（1973年）を最後にすべてが姿を消した。戦後、多量でしかも広範囲に水田で使用された有機水銀系農薬は1974年に全面使用禁止になった。したがって、その後の水銀に関する土壌汚染問題は、主に残留水銀農薬の分布及び存在状態等に関する監視に目が向けられてきた。

土壌汚染対策法の施行後に、土壌から水銀が基準を超過して検出された事例は、分布が局所的で、しかも調査地の地歴から人為汚染と結論される場合が大部分である。一方、地下水の水銀汚染事例は、分布が広範囲に及んでいて、自然由来と判断されるケースが多いといえる。

水銀濃度の分析は、試料の前処理技術の進歩や分析機器の発達によって、精度よくしかも迅速に測定できるようになった。しかし、課題はサンプリングの方法にある。汚染問題はバックグラウンドと人為汚染を区別することであるといえるので、特に水銀の場合は試料採取に細心の注意を払わなければならない。さもないと分析値自体が現実とかけ離れたものになる危険性がある。

大気中の水銀は場所（環境）によって、季節によって、時間帯によって大幅に変動する。降水・河川水・地下水についても採水時の大気中の水銀蒸気による影響、浮遊粒子にも注意を払う必要がある。

土壌の水銀含有量、溶出量に関しても同様で、サンプリングの時期・時間帯によって値が大きく異なる可能性がある。したがって、代表的な試料を得るにはどうすればよいか、再現性のある試験はどうあるべきかを考慮し、予備調査やクロスチェック試験を事前に行ってから、試料採取計画をつくることが望ましい。

身近な環境内における水銀の挙動は極めて複雑で、大気圏、水圏、地圏と生物圏との間を相互に移行しながら、環境条件によって水銀の物理的・化学的性状を敏感に変えながら平衡を保っている。特に注目されるのは、環境中の水銀の動態は生物活動によってコントロールされている点であろう。

### 謝辞

本総説作成に際し、九州大学大学院医学研究院環境医学分野の田中昭代講師には原稿の校閲をいただき、多くのご助言を賜った。同分野の平田美由紀医学博士には貴重な文献の提供をいただいた。記して謝意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) 島田允堯(2009):自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質:ヒ素. 応用地質技術年報, No. 29, 29-57.
- 2) 島田允堯(2011):自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質:フッ素. 応用地質技術年報, No. 30, 3-29.
- 3) 長倉三郎・井口洋夫・江沢 洋・岩村 秀・佐藤文隆・久保亮五(編)(1998):岩波理化学辞典. 第5版, 1854p., 岩波.
- 4) 日本化学会編(1977):水銀. 213p., 環境汚染物質シリーズ, 丸善.
- 5) 岸本文男(1983):中国史にみる水銀銻. 地質ニュース, 1983年11月号, 27-35.
- 6) 森 浩一(2010):「倭人伝」を読み直す(35) — 埋葬に朱を用いることはどこから始まったか. 西日本新聞(2010.3.11朝刊).
- 7) 産経ニュース(2009):「石室の大量の水銀朱は権力の象徴」桜井茶臼山古墳で確認.(2009.10.22).
- 8) ジョン・レニハン, 山越幸江訳(1991):証人席の微量元素. 258pp., 地人書館.
- 9) 山田敬一(1967):水銀のはなし①. 地質ニュース, 昭和42年4月号, 34-39.
- 10) 岸本文男(1975):伊勢の国 丹生の水銀. 地質ニュース, 昭和50年7月号, 24-33.
- 11) 中川良三(1999):解明される残留土壌水銀の実態とその影響. 高圧ガス, 36, (8), 732-733.
- 12) 喜田村正次・近藤雅臣・瀧澤行雄・藤井正美・藤木素士(1976):水銀. 425p., 講談社.
- 13) 地質調査所(1955):水銀銻. 日本銻産誌, I-a, 132-155.
- 14) 地質調査所銻床部金属課(1960):水銀. 地質ニュース, 昭和35年2月号, 8-13.
- 15) 中室克彦(2005):土壌・地下水汚染における環境リスクのとらえ方—鉛化合物および水銀化合物—. 地下水技術, 47, (9), 23-36.
- 16) Parsons, M. B. and Percival, J. B. (2005): A brief history of mercury and its environment impact. In Parsons, M. B. and J. B. Percival, eds., *Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effect*, Miner. Assoc. Canada, Short Course Ser., 34, 1-20.
- 17) 守富 寛(2008):石炭燃焼プロセスにおける水銀の挙動と抑制技術. 地球環境, 13, 193-201.
- 18) 吉村悦郎(2008):水銀の化学形態変化と生物活動. 地球環境, 13, 211-218.
- 19) 木村 優(1990):微量元素の世界. 190pp., 裳華房.
- 20) Brookins, D. G.(1988): *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. 176p., Springer -V.
- 21) Hylander, L. D. (2008):水銀の利用を続けるのか, それとも中止するのか, 水銀の功罪についての歴史的考察(訳, 佐竹研一・中津千恵子). 地球環境, 13, 151-166.
- 22) 上村 尚(2003):水銀及びその化合物. 東京都健康安全研究センター. <[http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/shokuhin/hyouka/files/031006cec2\\_3.pdf](http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/shokuhin/hyouka/files/031006cec2_3.pdf)> [accessed Aug. 3, 2009 ].
- 23) 日本水道協会(2002):上水試験方法, 解説編. 2001年版, 433-437.
- 24) 坂本峰至・赤木洋勝(2005):水銀の毒性と健康影響. 廃棄物学会誌, 16, (4), 185-190.
- 25) 環境省(2002):土壌汚染対策法に係る技術的事項について(答申) <[www.env.go.jp/council/toshin/t10h1407/05-3.pdf](http://www.env.go.jp/council/toshin/t10h1407/05-3.pdf)> [accessed Aug. 3, 2009 ].
- 26) Svensson, M., Duker, A. and Allard, B.(2006): Formation of cinnabar - estimation of favorable conditions in a proposed Swedish repository. *Jour. Hazardous Materials*, B136, 830-836.
- 27) 中央環境審議会(2003):今後の有害大気汚染物質対策のあり方について(第七次答申). 環境省ホームページ. <[www.env.go.jp/council/toshin/t07-h1503/t07-h1503.pdf](http://www.env.go.jp/council/toshin/t07-h1503/t07-h1503.pdf)> [accessed Aug. 13, 2010]
- 28) 中川良三(1983):大気中の水銀の挙動に関する研究. 千葉大学環境科学研報, 8, 35-38.
- 29) 中川良三(1980):大気中の水銀の挙動に関する研究—雨水中の水銀含量—. 千葉大環境科学研報, 5, 29-32.
- 30) 中川良三・立本英機(1982):都市大気中の水銀の挙動. 日本化学会誌, 1982, (4), 677-680.
- 31) 中川良三(1987):環境大気中の水銀発生源. 安全工学, 26, 70-78.
- 32) 中川良三(1989):環境汚染の指標元素としての水銀の挙動. 千葉大環境科学研報, 14, 33-36.
- 33) 丸本幸治・坂田昌弘(2000):大気中の水銀に関する研究の現状. 地球化学, 34, 59-75.
- 34) 福崎紀夫(2009):新潟県柏崎市における大気中ガス状及び粒子状水銀の濃度変動. 大気環境学会年会講演要旨集, (50), 419.
- 35) 福崎紀夫(2008):我が国における大気中総水銀濃度のモニタリング. 地球環境, 13, 181-191.
- 36) 山本浩平・清水香奈・東野 達(2009):東アジアにおける大気中水銀分布の推定. 大気環境学会年会講演要旨集, (50), 332.
- 37) Bonic, C., Blanchard, P., Dastoor, A., Hung, H., Steffan, A., Tordon, R., Poissant, L. and Wiens, B.(2005): Atmospheric distribution and long-range transport of mercury. In M. B. Parsons and J. B. Percival eds., *Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effects*, Miner. Assoc. Canada, Short Course Ser., 34, 157-177.
- 38) 貴田晶子・高橋史武(2008):日本と諸外国の水



- 銀の大気排出インベントリ。地球環境, **13**, 167-180.
- 39) USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2005) : <<http://www.epa.gov/air/mercuryrule/basic.htm>> [ accessed Dec. 31, 2009 ].
- 40) Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R. B., Friedli, H. R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A. B., Stracher, G. B., Streets, D. G. and Telmer, K.(2010) : Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 5951-5964.
- 41) 坂元隼雄(2008) : 水銀汚染と地球環境—火山起源の水銀—。地球環境, **13**, 237-244.
- 42) 福崎紀夫・富永泰子・貴船育英・田村良三・丸山隆雄・篠田佳実・堀井一雄(1983) : 妙高山南地獄谷の噴気活動に伴って放出される水銀とその影響。地球化学, **17**, 10-15.
- 43) 中川良三(1984) : 地熱地帯の噴気および温泉ガスによって大気中に放出される水銀量。日本化学会誌, **1984**, (5), 709-715.
- 44) 中川良三(1985) : 北海道の地熱地帯の噴気によって放出される水銀量。日本化学会誌, **1985**, (4), 703-708.
- 45) Matsunaga, K.(1976) : Mercury in Japanese river waters. *Japan J. Limnol.*, **37**, 131-134.
- 46) 坪田博行(1991) : 海水中の重金属は語る。日本海洋学会編, 海と地球環境—海洋学の最前線, 159-164, 東大出版会。
- 47) 気象庁(2006) : 海洋の健康診断表, 総合診断, 3.3 重金属。<<http://www.data.kishou.go.jp/kaiyou/shindan/sougou/html/3.3.html>> [ accessed Dec. 31, 2009 ].
- 48) 小林禱樹・渡辺 弘(1984) : 雨水中 ppt レベルの総水銀定量法。大気汚染学会誌, **19**, 203-208.
- 49) 福崎紀夫(1986) : 大気を通じた水銀の移動量の評価—新潟県の例—。日本化学会誌, **1986**, (5), 720-726.
- 50) 吉田由利子・室住正世(1977) : 原子吸光法による水銀の定量。分析化学, **26**, 789-794.
- 51) 丸本幸治・坂田昌弘・吉村友宏・奥村 稔(2000) : 大気及び降水中の水銀濃度の実態調査—日本海側における水銀濃度の季節変化—。電力中央研究所報告, T99026, 14p.
- 52) 日本河川協会編(2004) : 2002日本河川水質年鑑, 838p.
- 53) 環境省水・大気環境局(2009) : 平成20年度公共用水域水質測定結果。<<http://www.env.go.jp/water/suiiki/h20/full.pdf>>
- 54) 松枝隆彦・森木弘樹(1986) : 福岡県の河川水の水銀濃度。水処理技術, **27**, 109-115.
- 55) 坂田昌弘(2006) : 東京湾における水銀汚染の現状とその負荷源。日本海水学会誌, **60**, 147-151.
- 56) 佐藤昌泰・佐藤英助(2007) : 環境と健康(第32報) : 札幌市内における河川水中水銀濃度の測定。雪国環境研究, **13**, 21-24.
- 57) 環境省水・大気環境局(2009) : 平成20年度地下水水質測定結果。81p < <http://www.env.go.jp/water/report/h21-03/full.pdf> > [ accessed Dec.31, 2009 ]
- 58) 日本水道協会(2009) : 平成19年度水道統計, 水質分布表(原水) 平均値。<<http://www.jwwa.or.jp/mizu/list.html>> [ accessed Dec. 31, 2009 ].
- 59) 気象庁(2010) : 海洋汚染:水銀。大気・海洋環境観測報告, 第10号, p. 232.
- 60) 松本英二・加藤甲壬・松永勝彦(1983) : 東京湾における水銀の地球化学。地球化学, **17**, 48-52.
- 61) Ando, T., Yamamoto, M., Tomiyasu, T, Tsuji, M. and Akiba, S.(2010) : Mercury distribution in seawater of Kagoshima Bay near the active volcano, Mt. Sakurajima in Japan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **84**, 477-481.
- 62) Mason, R. P. and Gill, G. A.(2005) : Mercury in the marine environment. In M. B. Parsons and J. B. P. Percival eds., *Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effects*, Miner. Assoc. Canada, Short Course Series, **34**, 179-216.
- 63) Sakamoto, H., Kamada, M. and Yonehara, N.(1988) : The contents and distributions of arsenic, antimony, and mercury in geothermal waters. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, 3471-3477.
- 64) 中川良三(1982) : 温泉水中の水銀含量と塩化物イオンとの関連。日本化学会誌, **1982**, (12), 1909-1913.
- 65) 野田徹郎(2008) : 地熱系における水銀の挙動。地球環境, **13**, 227-236.
- 66) 環境省(2007) : 温泉利用基準。<[http://www.env.go.jp/nature/onsen/docs/kijun\\_inyo.pdf](http://www.env.go.jp/nature/onsen/docs/kijun_inyo.pdf)>
- 67) Goldschmidt, V. M.(1954) : *Geochemistry*, A. Muir(ed.) , 730 p., Clarendon Press.
- 68) Taylor, S. R.(1964) : Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.
- 69) Bowen, H. J. M.(1979) : *Environmental Chemistry of the Elements*. 333p., Acad. Press.
- 70) Krauskopf, K. B.(1979) : *Introduction to Geochemistry*, 617p., McGraw-Hill.
- 71) Mason, B. and Moore, C. B.(1982) : *Principles of Geochemistry*. 4<sup>th</sup> ed., 344 p., John Wiley & Sons.
- 72) Wedepohl, K. H.(1995) : The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1232.
- 73) Krauskopf, K. B. and Bird, D.K.(1995) :

- Introduction to Geochemistry*. 3rd ed., 647p., McGraw-Hill.
- 74) Ivanov, V. V.(1996) : In R. Salminen et al. eds. (2004) : *Geochemical Atlas of the Eastern Barents Region*. Elsevier, 548p.
- 75) Rudnick, R. L. and Gao, S.(2004) : Composition of the continental crust. In M. B. Parsons and J. B. P. Parcival eds., 2005, *Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effects*. p.5, Mineralogical Association of Canada.
- 76) Faure, G.(1991) : *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry*. 626p., MacMillan Pub.
- 77) USGS(United States Geological Survey) (1970) : *Mercury in the Environment*. USGS Professional Paper, 713, 67p.
- 78) 木村龍男(1993) : 石炭中の微量元素の地球化学. 資源地質, **43**, 187-204.
- 79) Swaine, D. J.(1995) : The contents and some related aspects of trace elements in coals. In D. J. Swaine and F. Goodarzi eds., *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, 5-23.
- 80) Chu, P. and Porcella, D. B.(1995) : Mercury stack emissions from U.S. electric utility power plants. *Water, Air, Soil Pollut.*, **80**, 135-144.
- 81) 竹田栄蔵(1981) : 本邦における石炭中の微量元素に関する研究. 地調月報, **32**, 583-682.
- 82) 古谷貞治・箴島 豊(1966) : 食品中に残留する農薬成分に関する研究 IV, 数種果実, 野菜および河水, 底質(多々良川) 等の水銀含量. 九大農学部学芸雑誌, **22**, 199-205.
- 83) Sakamoto, H., Tomiyasu, T. and Yonehara, N.(1995) : The contents and chemical forms of mercury in sediments from Kagoshima Bay, in comparison with Minamata Bay and Yatsushiro Sea, southwestern Japan. *Geochem. J.*, **29**, 97-105.
- 84) 江口朋美・富安卓滋(2002) : 分別抽出・還元気化冷原子吸光法による鹿児島湾及び水俣湾底質中の水銀の化学形評価. 分析化学, **51**, 859-864.
- 85) 今井 登・寺島 滋・太田充恒・御子柴(氏家) 真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井 豊・上岡 晃・谷口政碩(2004) : 日本の地球化学図. 209p., 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
- 86) Perroud, P.(2009) : *Athena Mineralogy*. Dep. Miner Fac. Earth Science, Univ. Geneva. <<http://un2sg4.unige.ch/athena/mineral/mineral.html>> [ accessed Dec. 31, 2009 ].
- 87) 山田敬一(1968) : 水銀のはなし③. 地質ニュース, 昭和43年2月号, 7-13.
- 88) 青木義和(1970) : 辰砂. 地学事典, 521-522, 平凡社.
- 89) 岸本文男(1969) : 水銀の話⑤. 地質ニュース, 昭和44年1月号, 15-21.
- 90) Esbri, J. M. and Higuera, P.(2005) : Mercury contents in waters from the Valdeazogues watershed(Almadén, Spain). *9<sup>th</sup> Intern. Mine Water Congress, Abstract*, 155-160.
- 91) 地質調査所(1979) : 日本の金・銀・アンチモン・水銀・ひ素鉱床分布図(1:2,000,000).
- 92) 堀 純郎(1953) : 本邦の水銀鉱床. 地質調査所報告, (154), 124p.
- 93) 地質調査所(1967) : 北海道金属非金属鉱床総覧. 575p.
- 94) 瀧本 清(1973) : 日本地方鉱床誌・近畿地方. 436p., 朝倉書店.
- 95) 村井一郎(1931) : 大和水銀鉱山. 日本鉱業会誌, **47**, (560), 1163-1175.
- 96) 塚田文男・及川 貢・大西 淳(1960) : 大和水銀鉱山の鉱床について. 鉱山地質, **10**, 1-7.
- 97) 日本鉱業協会編(1968) : 大和水銀鉱山. 日本の鉱床総覧, 下巻, 570-574.
- 98) 日本鉱業協会編(1968) : イトムカ鉱山. 日本の鉱床総覧, 下巻, 97-102.
- 99) 野村興産(株)ホームページ. <<http://www.nomurakohsan.co.jp>>[accessed July 31, 2010]
- 100) 麻生昭雄・酒井 博・野田雅之(2007) : 佐伯水銀鉱山について. 大分地質学会誌, (13), 21-30.
- 101) スミルノフ, ヴェー・イー・渡辺武男監訳・岸本文男訳(1976) : 鉱床地質学. 860p., ラテイス.
- 102) 岸本文男・加藤甲壬・高橋 清・東野徳夫・勝目一泰(1963) : 金銀鉱床に対する地化学探査法の研究. 鉱山地質, **13**, 243-252.
- 103) 岸本文男・加藤甲壬・高橋 清・永井 茂・窪木時雨郎・茅山芳夫・井上正文・佐々木雅一(1966) : 鹿児島県大分県大分山金銀脈周辺における水銀元素の分布について(その3). 地調月報, **17**, 1-17.
- 104) 岸本文男・高橋 清・加藤甲壬・永井 茂・窪木時雨郎・茅山芳夫・小村幸二郎・大竹茂吉(1966) : 大分県鯛生山金銀脈周辺における水銀の分布について. 地調月報, **17**, 393-409.
- 105) 岸本文男・永井 茂・高橋 清・加藤甲壬(1967) : 金銀脈周辺の水銀分布と地質鉱床との関係について—福岡県磯部星野山の場合—. 地調月報, **18**, 669-677.
- 106) Taguchi, S. and Koga, A.(1990) : Mercury distribution around the Fuke gold mine, South Kyushu, Japan. *Prof. Y. Urashima Commemoration Vol.*, 191-196.
- 107) 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. 日本地熱学会誌, **3**, 149-163.
- 108) 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**, 124-126.
- 109) Barnes, J. W.(1988) : *Ores and Minerals*,

- Introducing Economic Geology*. 90-91, Open Univ. Press.
- 110) 古谷貞治・箴島 豊(1965) : 食品中に残留する農薬成分に関する研究, II. 米の水銀含量について. 九大農学部学芸雑誌, **21**, 371-376.
- 111) Nose, K.(1977) : Mercury residues in paddy fields of Japan. *Japan. Agric. Res. Quart.*, **11**, 156-162.
- 112) 中川良三・加藤龍夫・朱 暁明(1991) : 水田土壌における残留農薬水銀の動態. 日本化学会誌, **1991**, (5), 470-477.
- 113) 後藤重義(1982) : 土壌環境と水銀. 日本土壌肥料学雑誌, **53**, 550-558.
- 114) 古谷貞治・箴島 豊(1965) : 食品中に残留する農薬成分に関する研究, III. 小麦, 数種野菜および水田土壌の水銀含量について. 九大農学部学芸雑誌, **22**, 45-48.
- 115) 石倉俊治(1964) : 農業用水銀剤の地下水汚染について. 衛生化学, **10**, 132-134.
- 116) 加藤甲壬(1970) : 水銀と公害. 地質ニュース, 昭和45年9月号, 1-7.
- 117) Bradle, H. B.(2005) : *Heavy Metals in the Environment*. 269p., Elsevier.
- 118) 寺島 滋・片山 肇・中嶋 健・池原 研(1995) : 新潟沿岸日本海堆積物における水銀の地球化学的挙動. 地球化学, **29**, 25-36.
- 119) Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M. and Brambati, A.(2001) : Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity(Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea) . *Applied Geochem.*, **16**, 541-558.
- 120) Gotoh, S., Tokudome, S. and Koga, H.(1978) : Mercury in soil derived from igneous rock in Northern Kyushu, Japan. *Soil Sci. Plant Nutrition*, **24**, 391-406.
- 121) 広本雅美・柴田 哲・中川良三(1997) : 都市土壌における総水銀の動態. 安全工学, **36**, 221-226.
- 122) 中川良三(2000) : 都市環境における土壌中の残留水銀の挙動. 安全工学, **39**, 12-18.
- 123) 久保 博・三浦俊彦(2005) : 水銀汚染土掘削時の環境対策技術. 基礎工, **2005-7**, 67-69.
- 124) 牧 幸男・長瀬叶彦・丸山正人・山崎 輝・関 久人・山浦源太郎(1973) : 土壌中の重金属について—長野県下における挙動—. 公害と対策, **9**, 473-478.
- 125) 牧野泰江・石村貞夫(2003) : Point 統計学. 211p., 東京図書.
- 126) 後藤重義(1986) : 肥料資材による土壌環境の水銀汚染とメチル水銀生成の可能性. 肥検回報, **38**, (4) , 1-16.
- 127) Klusman, R. W. and Landress, R. A.(1978) : Secondary controls on mercury in soils of geothermal areas. *Jour. Geochem. Explor.*, **9**, 75-91.
- 128) 岩佐 安・中島秀治・天野洋司(1986) : 各地の花こう岩に由来する未耕地土壌の水銀の分布. 農業環境技術研究所報告, (2), 1-17.
- 129) Murray, K. S.(1997) : The use of soil Hg to delineate zones of upwelling in low-to-moderate temperature geothermal systems. *Geothermics*, **26**, 193-202.
- 130) 中川良三・須永貴文・金田直樹・澁谷里美(1999) : 千葉県における環境土壌中の水銀の動態. 千葉大環境科学研報, **24**, 12-16.
- 131) 中川良三(2008) : 環境土壌中の残留水銀の形態および動態. 地球環境, **13**, 245-252.
- 132) Kishi, M. and Watanabe, N.(1989) : A consideration on the insolubility mechanism of mercury(II) by various soils and bottom soils. *Mem. Hokkaido Inst. Technology*, (17), 249-261.
- 133) 高柳建二(1979) : 重金属による地下水汚染に及ぼす土壌の性質の影響—特に水銀の吸着・溶脱について—. 日本地下水学会誌, **21**, 1-15.
- 134) 芳住邦雄(1991) : 土壌中の蒸発性および非蒸発性水銀濃度の季節変化. 日本化学会誌, **1991**, (5), 514-516.
- 135) 石黒靖尚・松原英隆・川原賢二・大石義也(1997) : 福岡県における地下水の水銀汚染事例. 日本地質学会第104年学術大会講演要旨, 89.
- 136) 福岡県・福岡市(1998) : 福岡市及び大野城市における地下水水銀汚染原因等調査報告書, 50p.
- 137) 島田允堯・久保田努・松原英隆(2000) : 花崗岩を帯水層とする地下水に含まれる水銀の起源とその地質学的意義—福岡県御笠川中流域における例—. 九大理研報, 地球惑星科学, **21**, 1-8.
- 138) 島田允堯(2001) : 地下水に含まれるヒ素, 水銀の起源と地質環境. 化学工業, **52**, 109-115.
- 139) 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.
- 140) 福岡市(1998) : 福岡市南区地下水水銀汚染原因究明等調査報告書. 本文37p., 参考資料3p.
- 141) 中牟田啓子・木下 誠・松原英隆・瓜生敏幸・大石義也(1998) : 金属水銀による地下水汚染機構の解明. 水環境学会誌, **21**, 875-878.
- 142) 向山 広・福岡地盤図作成グループ(1981) : 福岡地盤図. 九州地質調査業協会, 174p.
- 143) 福岡市地下水浄化対策検討会(2001) : 早良区小田部地区地下水水銀汚染原因究明等調査報告書, 24p.
- 144) 宮原正太郎・谷口千歳・廣田敏郎・木下 誠・吉武和人(2002) : 早良区小田部地区における地下水水銀汚染. 福岡市保健環境研究所報, (27), 61-65.
- 145) 福岡市地下水浄化対策検討会(2005) : 城南区地



- 地下水銀検出原因究明等調査報告書. 39p.
- 146) 上野佑子・竹中英之・中牟田啓子・井上朋子・石田眞滋 (2005) : 城南区における地下水水銀汚染事例. 福岡市保健環境研究所報, (30), 117-121.
- 147) 岩国市地下水水銀汚染調査委員会・広島県地区衛生組合連合会 (1994) : 岩国市地下水水銀汚染調査報告書, 62p.
- 148) 津山明宣 (1990) : 活性丹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.
- 149) 活断層研究会編 (1980) : 日本の活断層—分布図と資料. 東大出版会.
- 150) 愛知県地下水汚染調査検討会 (1988) : 藤岡町南部簡易水道水源における水銀の検出に係る原因究明調査結果について. 20p.
- 151) 川本眺万・O. Aydan (2009) : 負の遺産としての亜炭採掘跡空洞. 地盤工学会誌, **57-6**, 28-31.
- 152) 渡部和男 (2009) : 国内重金属関連ニュース2004-2006. <<http://www.maroon.dti.ne.jp/bandaikw/news/metal/japan/japanmetal2004.htm>> [accessed Aug. 3, 2009].
- 153) 佐貫典子・井上亜紀子・三和伸彦・卯田 隆・東善広・原 良平 (2006) : 滋賀県における地下水概況調査について (地質由来の砒素, 総水銀, ふっ素, ほう素の検出). 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター試験研究報告書, (3), 130-133.
- 154) 草津市 (1991) : 草津市における地下水の水銀汚染について. 草津市公表資料 (京都新聞, 平成3年4月13日).
- 155) 岡田篤正・東郷正美編 (2000) : 近畿の活断層. 東大出版会.
- 156) 吉田直史・普天間朝好・宮城俊彦・與儀喜真・嘉数江美子・下地武芳 (2005) : 石川市嘉手苺地区における地下水水銀汚染について. 沖縄県衛生環境研究所報, (39), 55-61.
- 157) 吉田直史・上地さおり・玉城不二美・渡口 輝・大城洋平・宮城俊彦・安里直和・上原 強 (2006) : 沖縄市における地下水水銀汚染について. 沖縄県衛生環境研究所報, (40), 59-63.
- 158) 木下亀城 (1961) : モリブデンの鉱床. 木下亀城編, 日本地方鉱床誌, **9**, 九州地方, 356-360, 朝倉書店.
- 159) 柚原雅樹・祐徳信武 (2005) : 那珂川上流, 五ヶ山地域の金探鉱跡周辺に認められる早良花崗岩の変質. 福岡大理学集報, **35**, 49-73.
- 160) Barnes, H. L. and Langmuir, D. (1978) : Geochemical prospecting handbook for metals and associated elements. In D. Langmuir, 1997, *Aqueous Environmental Geochemistry*, 304-308, Prentice Hall.
- 161) 板井秀展・中川康一 (2006) : 新しい水銀探査法の開発と活断層への適応. 日本地球惑星科学連合2006年大会講演要旨, S107-001.
- 162) 板井秀展 (2006) : 新しい水銀探査法の開発と活断層への適応. 大阪市立大博士論文, 61p.
- 163) 益田晴恵・松井敬介・岡林克樹・前田俊介・吉岡秀憲 (2010) : 大阪府北河内地区の水銀検出井戸と断層との関係. 日本地球化学会第57回年会講演要旨集, 1D13.
- 164) 愛知時計電機(株)ホームページ <<http://www.aichitokei.co.jp/environment/index.html>> [accessed Aug. 3, 2010]
- 165) 高橋昌史・中浦久雄・溝入 茂・庄司匡範 (2005) : 中防外側処分場における水銀の挙動. 東京都環境科学研究所年報, **2004**, 165-171.
- 166) 環境省 (2004) : 中央環境審議会水環境部会 (第10回) 議事要旨, 資料 (環境基準項目等の設定根拠等) <[www.env.go.jp/council/09water/y090-10/mat04\\_3.pdf](http://www.env.go.jp/council/09water/y090-10/mat04_3.pdf)> [accessed Aug. 4, 2009].
- 167) 厚生労働省 (2002) : 現行の水質基準の考え方について. 第2回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料, (4), 2. <<http://www.mhlw.go.jp/shingi/2002/09/s0904-4c1.html>> [accessed Apr. 1, 2009].