

# 環境土壌中の残留水銀の形態および動態

中川 良三

(千葉大学)

〒 240-0111 神奈川県三浦郡葉山町一色 1481-1

e-mail : nryozo@jcom.home.ne.jp

## 摘 要

環境保全を意図した対策には、水銀を多量に使用した時代に環境へ放散した土壌中の残留水銀含量、およびその形態と動態を把握しておく必要がある。本稿は、土壌中の残留水銀含量を把握する目的で、千葉県を中心に18都道府県の126地域において、一般的な生活環境地域の公園、学校、神社・寺、一般宅地など883地点の表面土壌(深さ5 cm以内)中の水銀含量を調査し、土壌中の水銀の地球化学的バックグラウンド濃度、残留水銀含量、およびその形態と動態について研究を行なった。

調査の結果、土壌中の水銀含量は $0.002 \sim 78.6 \text{ mg kg}^{-1}$ であったが、環境汚染のない地殻母岩由来の地球化学的水銀バックグラウンド値は地域に関係なく $0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ 以下であった。残留水銀の形態は、おもに水銀塩化物、有機物結合水銀および硫化水銀であった。土壌中の水銀種は溶液中ではイオンとして化学的には溶解されず、土壌微粒子に吸着されたコロイド状態を呈していると考察された。また、一旦、土壌へ吸着した残留水銀は溶脱されにくい水銀化合物を形成し、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された。

キーワード：地球化学的バックグラウンド濃度、土壌残留水銀、土壌水銀の形態、土壌水銀の動態

## 1. はじめに

1974年、わが国で水銀鉱山が閉鎖され、水銀農薬の使用が全面禁止されて以降、一般環境における水銀問題は解決したかのような様相を呈している。そのため、それ以後の環境の水銀に関連した研究は少なく、とくに、土壌に関しては大気汚染や水質汚濁と比べて皆無に等しい。

土壌中水銀の調査が健康管理の上からも重要視されている国外では、土壌中の微量水銀の形態<sup>1)</sup>、ヨーロッパの地中海地域の環境へ放散される水銀分布<sup>2)</sup>、農業土壌中の水銀分布とその動態<sup>3)</sup>、太陽光による土壌から放出される水銀の植物への影響<sup>4)</sup>など多数の研究がある。水銀は、おもに、火山地帯や温泉地域の熱水鉱床や鉱染鉱床から産出する。日本では、有史以来の歴史記録に丹生の名があるように、各地で水銀が豊富に産出したと考慮される。「続日本紀」の中にも、「文武天皇(698年)のころ、伊勢、常陸、備前、伊予、日向、豊後から水銀が産した」とあるように、中央構造線沿いの大和水銀鉱床群地域においては、飛鳥、奈良、平安時代の仏教文化の華々しい開花による仏像建立や社寺仏閣の金箔、朱塗りには水銀が使用されていた。

日本のような火山列島においては、表面土壌中水銀は地熱地帯の地殻のマグマから上昇して供給されたものと考察する研究者もいる<sup>5)</sup>。したがって、表面土壌中の水銀含量は地域によって異なるため、一

概には、地球化学的バックグラウンド濃度を一定の数値で推算することはできない。

日本における水銀需要は、水銀鉱山が閉鎖され、水銀農薬の使用が全面禁止された1974年までの20年間に、総量で25,000 tであった<sup>5)</sup>。当時、日本はアメリカ合衆国に次ぐ大量の水銀消費国であった。その後は、需要は逡減され、2001年には100 t以下にまで減少した<sup>6)</sup>。

現在、「農用地の土壌の汚染防止等に関する法律」では特定有害物質として、カドミウム、銅およびヒ素の3物質が指定されているが、水銀は調査対象外である。水田に散布された水銀農薬はおもにフェニル水銀であり、毒性は強いが急性中毒性が無いため、土壌中の水銀は中毒原因物質として特に問題とされていなかった。しかし、水銀は土壌中の微生物の活動を抑制し、土壌表面下が還元状態であれば溶解度の小さい硫化物として土壌中に残留する可能性がある<sup>1), 2)</sup>。また、大気を通して長距離輸送されるという説もあるが、そのほとんどは排出源周辺の一定局地域で揮散、沈降を繰り返す停滞性挙動をとることも明らかにされている<sup>2), 7)</sup>。

一方、地球化学的バックグラウンド値といえる程度の微量水銀が正確に測定できるようになったのは、原子吸光分析装置が普及した1970年代以降である。したがって、水銀使用量が明確ではなかった1950年代以前の環境土壌中水銀の正確なバックグラウンド濃度は知ることが出来ない。また、

1950年以降は環境全体に水銀が放散されていたことが明らかになったため、地球化学的バックグラウンド濃度の真の値を得ることも難しい。

日本では、田畑に関連した地域の水銀調査記録はあるが<sup>8),9)</sup>、一般の環境土壌に関する報告は皆無に等しい。また、土壌中の水銀含量が測定されても、その値が土壌母材によるものか、人為的汚染によるものかは全く不明である。

一般環境の土壌中水銀のバックグラウンドに関する過去の報告は、1986年に報告された日本全国の花こう岩を母材とする未耕地土壌中の水銀濃度調査<sup>10)</sup>がある。それによると、46試料の花こう岩残積・崩壊土壌の総水銀は0.015～0.21 mg kg<sup>-1</sup>、平均値は0.083 mg kg<sup>-1</sup>であった。この値が、これまで日本の未耕地土壌中の水銀バックグラウンド濃度の一目安となっている。

表1 環境表面土壌中の水銀含量.

都道府県名	採取地域の分類	試料数	水銀含量 mg kg <sup>-1</sup>	
			含量範囲	平均値
千葉県	千葉市市街地, 大学キャンパスを除く	100	0.014 - 0.179	0.091
	千葉市市街地, 旧軍事施設地域	43	0.132 - 2.41	0.441
	千葉市市街地, 大学キャンパス, 大学付属病院	136	0.014 - 78.06	1.14
	千葉市市街地, 国公立大病院周辺	18	0.544 - 6.05	1.87
	千葉市を除く千葉県下の市街地	90	0.052 - 0.455	0.162
	千葉市を除く千葉県下の非市街地域	99	0.004 - 0.083	0.030
東京都	上野公園, 不忍池周辺	5	0.081 - 0.393	0.255
	新宿区, 渋谷区の公園	24	0.046 - 0.268	0.110
	大学キャンパス, 文京区	4	0.105 - 2.02	1.57
	西八王子駅周辺	18	0.120 - 0.96	0.441
	小笠原母島	1		0.059
神奈川県	横浜市, 野毛山公園	17	0.014 - 0.628	0.163
	伊勢原市, 市街地	2	0.126 - 0.135	0.131
	三浦半島, 観音崎周辺	6	0.087 - 0.287	0.164
	葉山町一色, 一般住宅地	77	0.007 - 0.180	0.124
	葉山町廃棄物処理施設周辺, 風下地域	7	0.228 - 0.369	0.318
埼玉県	大宮市, 市街地	20	0.039 - 0.465	0.170
	草加市, 市街地	5	0.041 - 0.416	0.167
茨城県	取手市, 市街地	6	0.056 - 0.417	0.192
栃木県	小山市, 市街地	18	0.045 - 0.276	0.110
群馬県	高崎市, 市街地	20	0.022 - 0.129	0.053
長野県	霧が峰, 観光道路沿い	6	0.031 - 0.200	0.093
新潟県	新潟市, 五泉市, 北蒲原郡の住宅街の未耕地	10	0.050 - 0.150	0.083
京都府	精華町, けいはんな地域の新興住宅地	11	0.002 - 0.249	0.053
	嵐山, 観光地域	3	0.088 - 0.194	0.126
	宇治, 観光地域	5	0.145 - 0.785	0.448
	伏見, 観光地域	10	0.023 - 0.664	0.289
大阪府	大阪城公園周辺	8	0.086 - 0.947	0.255
奈良県	生駒山, 観光地域	2	0.029 - 0.054	0.042
	吉野山, 観光地域	3	0.184 - 0.207	0.198
	東大寺周辺	23	0.027 - 2.52	0.698
	若草山周辺	6	0.010 - 0.261	0.138
	吉野山, 観光地域	3	0.184 - 0.207	0.198
	平城京跡周辺	7	0.011 - 0.244	0.067
	橿原神宮周辺	9	0.049 - 0.957	0.256
	高松塚古墳周辺	5	0.027 - 0.192	0.096
和歌山県	橋本市, 中央構造線沿い	6	0.064 - 1.28	0.523
	和歌山城周辺	12	0.050 - 0.477	0.209
三重県	上野市, 市街地	3	0.035 - 0.070	0.047
滋賀県	日野市, 市街地	2	0.064 - 0.220	0.142
福岡県	北九州市, 市街地	16	0.026 - 0.795	0.176
熊本県	島原	1		0.107
	水俣市, 市街地	6	0.012 - 0.062	0.029
	水俣湾埋立地	6	0.037 - 0.200	0.114
	阿久根市駅前	1		0.035
北海道	大雪山観光道路沿い	3	0.092 - 0.144	0.135
		883		

## 2. 表面土壌中の水銀含量

### 2.1 表面土壌中の水銀含量

表1に、18都道府県で採取した表面土壌中の水銀含量を示す。分析試料は、主に1997年から2000年にわたって採取したものである。

### 2.2 千葉県における調査

千葉県における調査では、千葉市を含む千葉県下69市町村の486ヶ所で土壌試料を採取した。486ヶ所の水銀含量範囲は0.004～78.6 mg kg<sup>-1</sup>であった。そのうち、一般環境289ヶ所の平均値は0.080 mg kg<sup>-1</sup>、残留水銀が含有すると考察された197ヶ所の平均値は一般環境の10倍以上の1.01 mg kg<sup>-1</sup>であった。ただし、最近まで水銀試薬を使用していた大学や大病院地域の値を除く55ヶ所の平均値は0.416 mg kg<sup>-1</sup>であった。

### 2.3 千葉市における環境土壌中の水銀含量調査

千葉市の調査は千葉駅より北西約2 kmに位置する千葉大学西千葉キャンパスを中心に、297ヶ所で試料採取を行った。千葉市は現在、西千葉の千葉大学と千葉駅より南東約2 kmに位置する千葉大学医学部を中心とした2大学園地域を持つ、戦後の新興都市である。調査は一般環境を対象としたため、一般市民が利用する公共広場や施設に関連する公園、学校、グラウンド、神社・寺などで土壌試料採取を行った。

分析の結果、現在の環境状況から推察して残留水銀の存在が考えられない地区、たとえば、現在、水銀試薬などを使用しているとは考えられない小学校の校庭などで、しばしば高濃度の水銀が検出された。後述の水銀形態および溶出実験の結果から考察して、土壌中に吸着した水銀は短期間では消失せずに100年以上の単位で残留すると考察されたので、採取地点の明治時代末期からの土地利用歴の記録を調査した。その結果、次のようなことが判明した。すなわち、千葉大学西千葉キャンパスが位置する地区には、終戦(1945年)まで軍事産業技術者の養成を目的に設置された東京帝国大学第二工学部があった。その背後の轟町は、明治末期以降からすでに陸軍兵器補給の一大拠点であった。轟町を中心とした穴川、稲毛地域には終戦まで鉄道連隊、陸軍戦車学校、陸軍歩兵学校、陸軍高射学校、防空学校、陸軍病院、交通旅団司令部、工兵作業場、気球隊、練兵場、土木研究所などが存在した。これらの施設では水銀試薬や水銀気圧計、雷管(雷矛)などが多量に使用された記録があり、水銀が比較的高く検出される校庭などの場所と一致していた。

### 2.4 千葉市を除く、千葉県下における市町村の土壌中水銀含量

千葉市を除く、千葉県下80市町村のうち68市町村で189ヶ所の土壌を採取することができた。採取地点は、典型的な一般生活環境を代表する市街地や

郊外の小中高校、公園、神社・寺、大学などである。表1の非市街地域とは人家が少なく、ごみ処分場などもない地区の非耕地である。非市街地域土壌の平均水銀含量は0.03 mg kg<sup>-1</sup>であったが、市街地は0.129 mg kg<sup>-1</sup>であった。土壌採取地域を観察した限りでは水銀汚染がないと考えられる地点でも、分析の結果、高濃度水銀が検出されることがあった。そのため、同様に土地利用歴を調査した結果、房総半島の多くの丘陵地帯は戦時中に軍事施設があった場所であり、雷管などに使用された水銀が残留していると推察された。千葉市内の場合と同様に、旧陸軍軍事施設がかつてあった場所に建築された学校や、辰砂を使用していた朱塗り鳥居がある神社・寺などの境内の土壌中水銀含量は比較的高かった。

### 2.4 18都道府県における表面土壌中の水銀含量

千葉県を含めた18都道府県883ヶ所の環境土壌中の水銀含量は0.002～78.6 mg kg<sup>-1</sup>であったが、環境汚染のない地殻母岩由来の土壌地域は0.03 mg kg<sup>-1</sup>以下であった。また、人間活動による人為的水銀種が付加されていると考察された環境地域、大都市、地質中央構造線に沿った地域および丹生の名を持つ神社と共に文化の栄えた紀伊半島などにおいてはやや高めであり、その平均的な値は0.15 mg kg<sup>-1</sup>前後であった。しかし、千葉県の場合と同様に、化学的実験施設のある学園地区、大病院地区、旧軍事施設地区、大仏鑄造に金メッキを使用した地区、辰砂を顔料として使用した神社・寺などの建築物周辺では0.5 mg kg<sup>-1</sup>を超える水銀が検出された。

## 3. 表面土壌中水銀の地球化学的バックグラウンド濃度と残留水銀含量

### 3.1 地球化学的バックグラウンド濃度

地球化学的バックグラウンド濃度とは、人為的汚染の無い地域における、自然界から供給された水銀の土壌中含量である。残留水銀とは、分析した土壌中水銀含量から地球化学的バックグラウンド濃度を差し引いた値である。したがって、残留水銀含量とは人為的に供給された水銀量である。

土壌中水銀の土壌母材による地球化学的バックグラウンド濃度を推算する方法は、測定値の累積度数分布の対数確率紙による検定方法を用いることによって得ることができる<sup>11)</sup>。

千葉県下で採取した土壌のうち、水銀含量が1 mg kg<sup>-1</sup>以下の試料を用いて累積度数分布を表すと、図1のようになる。対数確率紙を用いた場合、濃度が正規分布をとるのであれば、きれいな曲線を描く。しかし、ゆがみがある場合、土壌母材以外からの影響が考察される。0.1 mg kg<sup>-1</sup>以下の分布には複数の変曲点のゆがみが観察される。これは、千葉県の地形を大きく分けて、上総丘陵地域、両総台地地域、九十九里沖積低地地域、南部丘陵地域の4



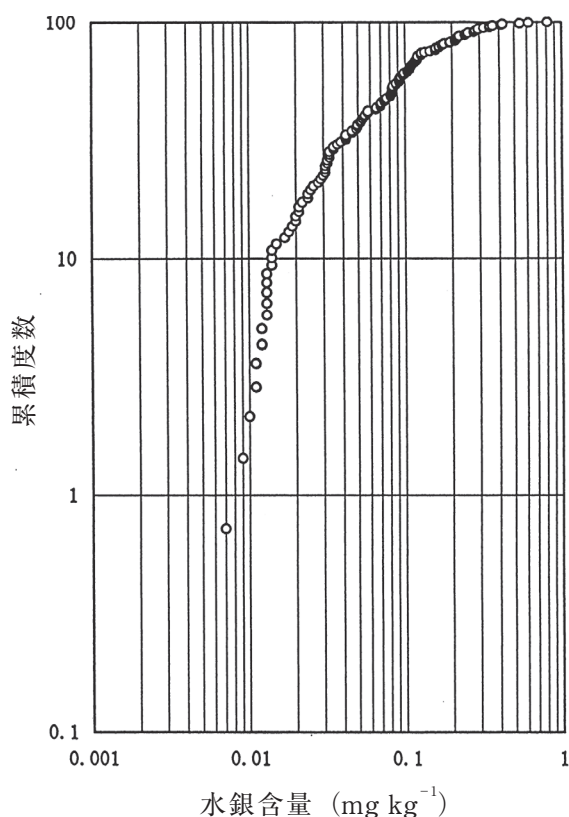


図1 表面土壌中の水銀含有量の累積度数分布。

つの区分に分類され、各地域の土壌母材が異なるためと思われる。また、水銀種の汚染は土壌中では移動し難く、分散されずに局所的分布をとること<sup>3)</sup>、また、千葉県は開発が盛んで各地域において他県からの客土が多量使用されていることなどから、一概に地球化学的バックグラウンド濃度は決められない。しかし、測定値の累積度数分布図のゆがみから考察して、平均的なバックグラウンド濃度を  $0.03 \text{ mg kg}^{-1}$  とみなすのが妥当な数値と推算される。したがって、土壌中の水銀含量が  $0.03 \text{ mg kg}^{-1}$  以下の水銀はおもに土壌母材だけによる地球化学的バックグラウンド値であり、 $0.03 \text{ mg kg}^{-1}$  以上の試料は人類活動によって添加された人為的残留水銀が蓄積していると考察するのが妥当である。

### 3.2 表面土壌中の残留水銀含量の把握

新潟県の水田土壌中の水銀調査では、1960年代までに、水銀換算で  $81 \text{ mg m}^{-2}$  ( $0.81 \text{ mg kg}^{-1}$ 、深さ  $10 \text{ cm}$  までの  $1 \text{ m}^3$  の水田土壌の乾燥重量は  $100 \text{ kg}^{12)}$  散布された農薬水銀が、1989年および1997年の調査では水田土壌中の水銀含量が共にほぼ平均的に一定の値  $0.15 \text{ mg kg}^{-1}$  を示した<sup>13)</sup>。田んぼの土壌は鋤きによる天地返しや遮水・流水などの物理的処理を受けるが、水銀濃度が9年間変化しないということは、これらの残留水銀は安定な水銀化合物として存在していると推察された。また、1972年に千葉大学キャンパスの定点表面土壌の水銀分析を行なったところ  $1.0 \text{ mg kg}^{-1}$  であったが、25年後の1997年に同定点を再測定したところ、水

銀含量には変化がなかった。すなわち、現況社会における一般環境の残留土壌水銀形態はほとんど揮発性がない水銀種であると推察される。

一方、水銀汚染時代に一般環境で使用された需要水銀量は  $25,000 \text{ t}$  であった。これら需要水銀が、結果的にはすべて平均的に生活環境に拡散したと仮定し、 $25,000 \text{ t}$  を日本国土面積で除すると  $68 \text{ mg m}^{-2}$  となる。農薬水銀はほぼ均一に散布されたと見なすことができるが、一般需要の水銀は局所的に使用されていたので、偏在して残留水銀が存在している可能性はある。したがって、水田土壌の結果から推察して一般環境で水銀汚染時代に平均的に人為的水銀汚染の影響を受けたとしても、現在の水銀量は  $0.15 \text{ mg kg}^{-1}$  を超えないと推測できる<sup>13)</sup>。また、バックグラウンド値が  $0.03 \text{ mg kg}^{-1}$  以下と仮定されることから、一般的に  $0.20 \text{ mg kg}^{-1}$  以上の水銀含量が検出される地区の土壌は、人為的水銀汚染の影響を受けた残留水銀が存在していると考察するのが妥当である。

## 4. 土壌中の残留水銀の形態

### 4.1 標準試料の加熱分解形態図

湿潤土壌中の水銀のうち  $100^\circ\text{C}$  まで加熱して気化する水銀化合物は蒸発性水銀種<sup>15)</sup>といわれているが、その水銀化合物の種類は明かにされていない。水銀塩化物、有機物質結合水銀、硫化水銀は  $100^\circ\text{C}$  以下ではほとんど気化しないため、 $100^\circ\text{C}$  以下で気化する水銀はおもに金属水銀と考えられる。採取した土壌のうち水銀含量が  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  以下の141試料について、 $100^\circ\text{C}$  までに気化する蒸発性水銀を測定した結果、総水銀含量の平均13%であった。また、日本における猛暑の気温を想定して、 $40^\circ\text{C}$  までに気化する水銀量を測定した結果は、平均2%であった。したがって、一般環境においては土壌中水銀の2%が気化しやすい蒸発性水銀種として存在すると推測される。その他の水銀化合物種は  $100^\circ\text{C}$  以上に加熱すると分解し、金属水銀として気化する。分解・気化速度は水銀種によって異なり、土壌水銀種は量的には微量のため定量分析は困難であるが、加熱分解法を応用して標準試料と比較同定し、水銀種の形態を把握することは可能である<sup>14)</sup>。

水銀化合物を直接放出したカセイソーダプラントや貯木所および鉱山などの跡地の土壌には残留水銀として、金属水銀(Hg)、塩化水銀( $\text{HgCl}_2$ )、硫化水銀( $\text{HgS}$ )などが存在すると報告されている<sup>1), 2)</sup>。しかし、一般都市環境の土壌中の残留水銀は、水銀化合物を多量に使用していた時代に気化した水銀が大気を移動し、降雨などによって地表に降下し再吸着蓄積されたものと推測される。図2に標準試料の加熱分解形態図を示す。水銀の形態を同定するために使用した標準試料は、市販の試薬を用いた。硫化水

銀の同定のため使用した標準試料は、工業技術院地質調査所地質標本館地質資料課から提供された天然辰砂(標本登録番号GSJ M9375, M30360, M30487)を用いた。なお、標準試料の希釈には、700℃に加熱して水銀を除去した一般土壌を用いて調整した。横軸に20℃ごとの加熱温度、縦軸には各温度で気化する水銀蒸気を波長253.7 nmで測定した総水銀量の吸光度を示した。水銀および塩化水銀の吸光曲線は純試薬製品によるものであり、それぞれ120℃および200℃を極大点とする曲線として描かれた。270℃付近にピークをもつmatrix-bound Hg<sup>1)</sup>と言われる有機物質結合水銀は、おもに腐植酸およびフルボ酸に堅牢に結合した水銀種(以下、本文では有機物質結合水銀と称す)とみなされているが、酸化鉄や粘土鉱物の表面に吸着した常温では脱着しない水銀種とも考えられており<sup>1)</sup>、その形態はまだ明らかではない。また、腐植物質と呼ぶ物質の基準

試料はなく、純粋な腐植物質を抽出した研究例<sup>16)</sup>もないため、有機物質結合水銀を抽出することは困難である。したがって、標準試薬としては存在しない。そのため、BiesterとScholzによって発表されたmatrix-bound Hgの吸光度図を引用した<sup>1)</sup>。硫化水銀は天然辰砂のため320℃付近の極大点のほか、200℃および280℃付近に小さなピークの重なりが検出されたが、風化による塩化水銀などの不純物混合のためと観察された。

#### 4.2 実試料の加熱分解形態図

図3に環境の異なる4地域の試料の加熱分解形態図を示す。すなわち、1)一般都市環境を代表する公園、2)近年、水銀汚染したと推測される理工系大学キャンパス、3)附属病院のある医学系大学キャンパス、4)古代に水銀汚染があったと推測される奈良市東大寺周辺地域の土壌である。試料の採取地域は水銀や水銀化合物を人為的に放出したという記録は

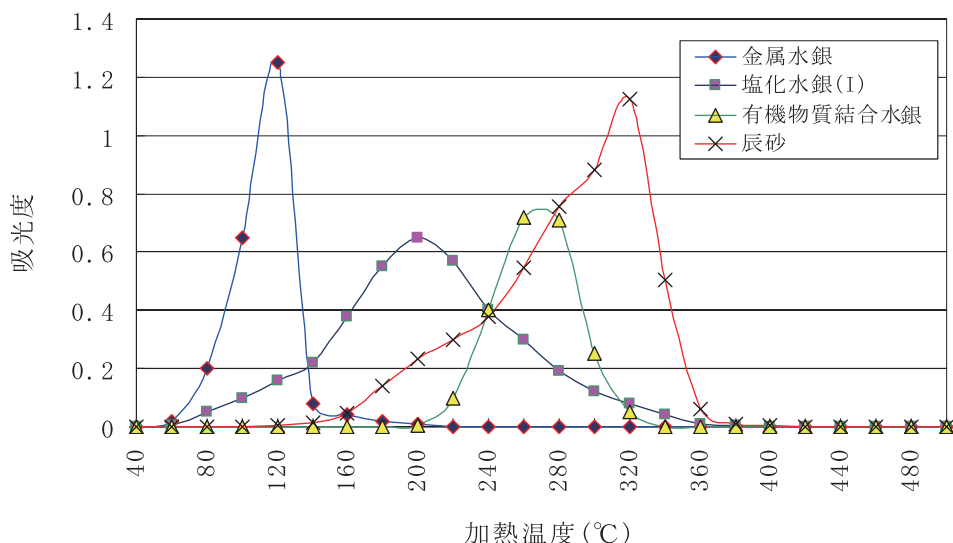


図2 水銀含有標準試料による加熱分解図。

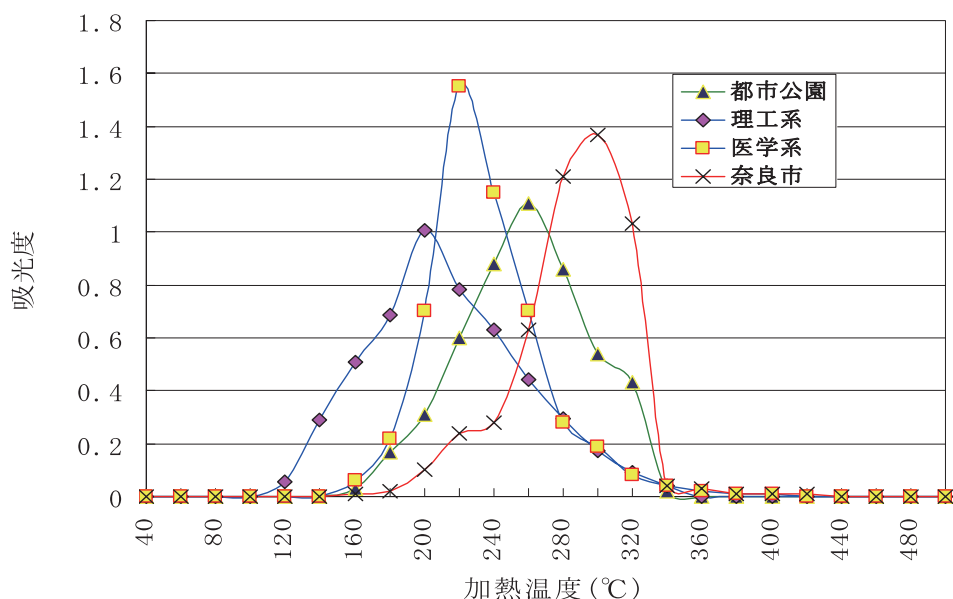


図3 環境の異なった4地域の表面土壌中水銀の加熱分解図。

なく、気化した水銀が降雨などで沈着・蓄積したと推測される土壌環境である。明らかに環境の異なる地域では、波長 253.7 nm で測定される水銀吸光度の加熱分解形態図型は異なり、土壌に水銀が吸着した時代のあることを物語っている。都市公園の土壌中水銀はおもに大気から降下した水銀の吸着蓄積作用によると考えられ、おもに有機物質結合水銀と硫化水銀である。一方、大学では 1970 年代後半に水銀含有試薬の使用および廃液排出規制が行なわれているが、理工系キャンパスでは現在でも微量ながら水銀試薬や水銀使用機器が使用されていることから、塩化水銀など比較的低温で気化されやすい水銀種が多く含まれていた。また、医学系では現在、水銀試薬などは使用されていないと報告されている地域の試料であるが、加熱分解形態図のピークはほとんどが有機物結合水銀であった。奈良市の場合、残留水銀のほとんどが 300°C 周辺にピークをもつ硫化物であることが分かる。すなわち、大気から降下し、土壌に吸着した水銀は金属水銀から塩化物、有機物質結合水銀、硫化物として経年変化し、土壌中では安定な残留水銀化合物として存在すると考察された。なお、すべての試料から金属水銀として判別できるピークは検出されなかった。

## 5. 土壌中の残留水銀の動態

### 5.1 残留水銀の溶脱

#### 5.1.1 海水による土壌からの水銀の溶出

海水中の水銀は、おもに塩化物錯体イオンの形で溶存していると報告されている<sup>17)</sup>。そのため、残留水銀が 5.56 mg kg<sup>-1</sup> 含まれる土壌が、海岸地域に投棄された場合を想定して、実際の海水を使用して溶出実験を行った。その結果、海水中の水銀含量は無ろ過海水で 2.8 ng L<sup>-1</sup> であったが、溶出液を 0.45 μm メンブランフィルターでろ過した海水中の水銀含量はほとんど変化がなく、土壌水銀からの溶出率は 0.02% ~ 0.04% 程度であった<sup>18)</sup>。

#### 5.1.2 酸性溶液による土壌からの水銀の溶出

千葉大学構内で採取した雨水中の水銀含量は 1 ~ 40 ng L<sup>-1</sup> である<sup>19)</sup>が、水銀含量が 0.40 mg kg<sup>-1</sup> 含まれるキャンパス土壌に雨水 (pH 4.4 ~ pH 6.8) を流し、0.45 μm のメンブランフィルターを通過する土壌からの水銀の溶出量を測定した。その結果、メンブランフィルターを通過した溶出液中の水銀量は、雨水中の水銀含量より減少していた。すなわち、雨水中水銀のほとんどが土壌に吸着されてしまい、土壌からの新たな水銀溶出は観測されなかった。

また、土壌に作用する各種の酸性汚水を想定して、弱酸性 (pH 2 ~ pH 4) の硫酸、硝酸および塩酸溶液を用いて土壌中水銀の溶出を調査した結果、3 種の酸溶液とも pH 2 の酸性液では水銀溶出率は 0.05% 以下であったが、pH 3 で 0.07%、pH 4 で 0.08%、

pH 5 ~ pH 7 で 0.1% とほぼ同じ傾向を示した。すなわち、一般環境に存在する土壌中残留水銀のうち酸性雨のような弱酸性水による溶出は 0.1% 以下であった<sup>18)</sup>。

#### 5.1.3 残留土壌から溶脱する水銀量

環境庁(当時)が平成 3 年に告示した「土壌の汚染に係る環境基準」によると、溶出法試験法は検体土壌量の 10 倍量の溶媒を用いて行なうと定められているが、検体土壌量と溶媒量との割合による溶出率を調査した結果、検体土壌量：溶媒量が 1：100 の試行では、1：10 の試行の約 1.5 倍、1：1000 の試行では 1：10 の 5 倍のコロイド状水銀の溶出率であった。これは溶媒量の割合が増加するほど、微細コロイド粒子が生成されるためである。このことから、環境庁の溶出試験法を用いて一般の水質による溶出量の最大溶出率を 0.1% と仮定すると、検液 1 L につき水銀が 0.0005 mg 溶出するということが、土壌 100 g に水銀が 0.5 mg、すなわち、5 mg kg<sup>-1</sup> の残留水銀が存在すれば環境庁の土壌の汚染に係る環境基準(検液 1 L につき 0.0005 mg 以下であること)に抵触することとなる。一般環境においては、2 mg kg<sup>-1</sup> を超える残留水銀汚染地域はほとんどないため<sup>14)</sup>、環境庁の土壌中水銀含有量参考値が 3 mg kg<sup>-1</sup>、東京都の汚染土壌処理基準が 2 mg kg<sup>-1</sup> となっているのは妥当な数値と考察された。

たとえば、降雨によって溶出する水銀量を考察するとき、仮に 5 mg kg<sup>-1</sup> の残留水銀を含む土壌が存在した場合、降雨によってどの程度の水銀が溶出するかを試算する。1 m<sup>2</sup> 中の土壌量は平均 100 kg であるが<sup>12)</sup>、降雨と土壌との接触を水銀の濃縮している表面土壌の深さ 1 cm (10 kg) までの溶出を対象とした場合、1 m<sup>2</sup> 中の残留土壌水銀は 50 mg となる。関東地方の平均的降雨量は約 1,800 mm である<sup>20)</sup>が、昨今の大雨などを考慮して 1 度に 100 mm 降る集中豪雨では 1 m<sup>2</sup> 中に 100 L の降雨があったことになる。すなわち、土壌量/溶媒量は 1/10 であり、0.1% の溶出があると仮定すると溶出量は 0.0005 mg L<sup>-1</sup> となる。したがって、通常の降雨では一般土壌からの水銀の溶出は検出できない程度であるが、残留水銀が 5 mg kg<sup>-1</sup> 以上の場合には集中降雨によって水質汚濁に係る環境基準以上の水銀が溶出する可能性があると推算される。しかし、集中豪雨などでは、溶出よりコロイド粒子に付着して移動する水銀種の方が多と思われる<sup>3)</sup>。

#### 5.1.4 メンブランフィルターによる土壌吸着水銀形態の推測

1998 年に改正告示された公害対策基本法第 9 条の規定に基づく「土壌汚染に係る環境基準」では、溶出実験には 0.45 μm のメンブランフィルターを用いて、ろ過するように提示している<sup>21)</sup>。水銀含有土壌からの水銀溶出に 0.45 μm のメンブランフィルターを使用した場合、通過するコロイド溶出水



中には水銀が検出されるが、0.20  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いた場合、通過する溶出試験水には水銀は検出されなかった<sup>18)</sup>。コロイド溶液とは0.001 ~ 1  $\mu\text{m}$  の粒子を含む溶液のことを示すので、土壌中水銀は比較的大きなコロイド粒子に付着した水銀化合物の形態をとっていることが判明した。

## 5.2 表面土壌中のガス状水銀

野外の宅地およびキャンパスにおいて、土壌ガス中の水銀捕集装置を用いて吸引による表面土壌からのガス状水銀と、同地点の地上高10 cmで同時に大気中水銀を捕集した実験結果を表2に示す。試料採取地域の残留水銀の形態によって土壌ガス中水銀と大気中水銀との比率は変化するため、一概には大気中水銀濃度が土壌ガス中の水銀含量に反映しているとはいえないが、調査地点の土壌ガス中の水銀は大気中水銀含量より高い結果を示した。すなわち、大気中水銀は採取した大気周辺地域の土壌残留水銀の形態、および土壌ガス中水銀含量に相関があると考察された。

## 5.3 土壌からの自然気化水銀量

土壌中の自然気化水銀量を調査するため、表面土壌の平均水銀含量が0.12  $\text{mg kg}^{-1}$  の野外(神奈川県葉山町一色)において塩化ビニル筒を5 cmまで埋め込み、自然に気化するガス状水銀量を測定した実験結果について論述する。すなわち、土壌から排出される土壌ガス中の炭酸ガス含量を最上部の細孔から測定し、大気の混入がないことを確認し、空気と土壌ガスとが完全に置換した時点で塩化ビニル筒の最上部に水銀捕集管をセットする。その後、1 ~ 4週間間隔で捕集管を交換し、土壌表面から自然に気化する水銀を1年間にわたり採取した。その結果、年間測定では土壌ガス中の水銀濃度は気象条件や季節によってかなりの変動を示すが、表面土壌から気化してくる年間の総水銀量は7.3  $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$ であった。

次に、土壌から大気への水銀放出の寄与率を試算してみると、土壌水銀含量0.12  $\text{mg kg}^{-1}$ を用いた場合、地表面から深さ5 cmまでに存在する土壌(50 kg)<sup>12)</sup>中の総水銀量は6.0  $\text{mg m}^{-2}$ となる。したがって、土壌ガスから気化する年間水銀量気化量7.3  $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$ は、土壌中の総水銀量の0.12%となる。また、大雨などによる多量の土壌流失や土壌

乾燥による粉じんの飛散、あるいは土壌を高温加熱することによる水銀気化などが無い限り、一旦、土壌へ吸着した残留水銀は溶脱されにくい水銀化合物を形成する。これらは多量に移動消失することはなく、水銀は気化するのには長時間かかることを物語っている。Pirroneら<sup>2)</sup>によると土壌中水銀の消失は数100年と見積もっている。

一方、大気から土壌への水銀降下量は湿性降下物の降水と乾性降下物の粉じんによるものである。日本の降水中的水銀量は1 ~ 40  $\text{ng L}^{-1}$ と報告されている<sup>19)</sup>が、気化水銀の調査地域における降水中的平均水銀量は1.5  $\text{ng L}^{-1}$ (大気中平均水銀含量4  $\text{ng m}^{-3}$ )であった。葉山町(神奈川県)の年間降水量を1,600 mmとすると<sup>20)</sup>、降水による水銀降下量は2.4  $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$ となる。また、自然降下粉じんによる水銀含量は1.2  $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$ であった。したがって、大気から土壌へ降下する水銀量は3.6  $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$ となる。一方、表面土壌から大気へ気化する水銀量は7.3  $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$ であるから、土壌から大気への水銀気化量の方が大きく、土壌からの供給量は差引き3.7  $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$ となる。現在、地球化学的バックグラウンド濃度以上の水銀を含有する地域では、土壌からの気化が大気水銀の発生源の大きな因子<sup>4)</sup>となっている。

## 5.4 大気中の水銀量

大気中水銀濃度から局所的な土壌汚染を考察した場合、一般都市環境では5  $\text{ng m}^{-3}$ 以下であるが、大学キャンパスやごみ埋立地跡など比較的新しい残留水銀が存在する地域では20  $\text{ng m}^{-3}$ 以上の値を示す<sup>22), 23)</sup>。しかし、奈良市(1998年)の測定では平均5.2  $\text{ng m}^{-3}$ であり、一般環境と変わらない値であった<sup>24)</sup>。このように、土壌中の水銀含量が高くても、土壌表面大気中の水銀含量が低い場合、土壌中残留水銀は硫化物など気化し難い安定な化合物形態で存在しているといえる。

## 6. まとめ

水銀は局地的汚染を起こすため、農業に使用された水銀散布のみに関心が持たれているが、未耕地の一般環境土壌に対しても工場からの揮散および化石燃料の燃焼や硫化鉱物の精錬・ばい焼から放出された水銀量が降下して付着し、平均的には農耕地と同

表2 土壌ガス、大気および表面土壌中の水銀含量。

測定場所	土壌ガス ( $\text{ng m}^{-3}$ )	大気 ( $\text{ng m}^{-3}$ )	表面土壌 ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
神奈川県, 一般住宅地	15.5	8.99	0.12
千葉市, 一般住宅地	12.3	7.33	0.11
千葉市, 一般住宅地	9.08	4.29	0.08
千葉市, 文系大学キャンパス	23.8	18.2	0.16
千葉市, 理系大学キャンパス	174	21.3	3.81
奈良市, 東大寺周辺道路沿い空き地	測定せず	5.20	2.40

程度の水銀が散布されたと考察される。しかし、環境に放出された金属水銀種は、当初は揮発性のため、短期間に気散し発生源から大気や水環境に移動するが、一旦、土壌に吸着されると経年的に塩化物、有機物質結合水銀、硫化物へと変化し、降雨などでは溶脱しない安定な水銀種になるものと推測される。すなわち、残留土壌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と解析された<sup>4), 14)</sup>。また、土壌中の残留水銀の含量および形態を調査することによって、その地域の履歴を知ることが出来るので、土壌中水銀に関連したデータは考古学関連分野にも応用することが可能である。一方、昨今、家電メーカーが白熱電球から電球型蛍光灯への転換を推し進めており、経済産業省・資源エネルギー庁も白熱電球の規制に向けて動き出している。したがって、蛍光灯に使用する水銀の需要量も増加すると考慮されるので、現時点における環境の水銀の実情を正確に把握しておく必要がある。

#### 引用文献

- 1) Biester, H. and C. Scholz (1997) Determination of mercury binding forms in contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 233-239.
- 2) Pirrone, N., P. Costa, J. M. Pacyna and R. Ferrara (2001) Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment*, 35, 2997-3006.
- 3) Sloan, J. J., R.H. Dowdy, S. J. Balogh and E. Nater (2001) Distribution of mercury in soil and its concentration in runoff from a biosoils-amended agricultural watershed. *Journal of Environmental Quality*, 30, 2173-2179.
- 4) Hadermota, U. S., P. V. Nguyen, M. J. Smalligan and A. Carpi (2004) The effect of trees (*Poplarnigra*) on soil mercury fluxes. *Materials and Geoenvironment*, 51, 897-900.
- 5) 喜田村政次・近藤雅臣・滝澤行雄・藤井正美・藤木素士 (1976) 水銀. 講談社, 7(16-17), 259.
- 6) 環境省・(財)日本環境衛生センター (2005) 製品中有害物質に起因する環境負荷の低減方策に関する調査検討報告書(案)資料 3-5, 2-15.
- 7) 中川良三 (1983) 大気中の水銀の挙動に関する研究 - 神奈川県葉山町における大気中の水銀について -. 千葉大学環境科学研究報告, 8, 35-38.
- 8) 中川良三・加藤龍夫 (1991) 新潟県阿賀野川流域の水銀調査 - 阿賀野川水銀中毒事件についての化学的一考察 -. 安全工学, 30(2), 99-108.
- 9) 中川良三・加藤龍夫・朱曉明 (1991) 水田土壌における残留農薬水銀の動態. 日化誌, 470-477.
- 10) 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. 農環研報, 2, 1-17.
- 11) 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(4), 221-226.
- 12) 小山雄生 (1990) 土の危機. 読売新聞社, 144p.
- 13) Nakagawa, R. and Y. Yumita (1998) Change and behavior of residual mercury in paddy soils and rice of Japan. *Chemosphere*, 37(8), 1483-1488.
- 14) 中川良三・金田直樹・早坂達哉・鈴木武史・長根範子 (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(1), 12-18.
- 15) 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. 日化誌, 5, 544-516.
- 16) 日本化学会編 (1989) 季刊化学総説 - 土の化学 -. 学会出版センター, 91p.
- 17) 西村雅吉 (1983) 海洋化学 - 化学で海を解く -. 産業図書, 54-56.
- 18) 早坂達哉・鈴木武史・中川良三 (2000) 都市環境における汚染土壌中の残留水銀の溶脱. 安全工学, 39(5), 304-309.
- 19) 中川良三・須永貴文・金田直樹・渋谷里美 (1999) 千葉県における環境土壌中の水銀の動態. 千葉大学環境科学研究報告, 24, 12-16.
- 20) 理科年表 (1996) 国立天文台(編). 丸善, 209p.
- 21) 環境六法 (1998) 環境庁告示 46 号 - 土壌の汚染に係る環境基準について -. 環境庁環境法令研究会編集, 861-864.
- 22) 中川良三 (1987) 環境大気中の水銀発生源. 安全工学, 26(2), 70-78.
- 23) 中川良三 (1989) 環境汚染の指標元素としての水銀の挙動 - 千葉県の大気中水銀濃度 -. 千葉大学環境科学研究報告, 14, 33-36.
- 24) 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), 40-41.

(受付 2007 年 9 月 3 日, 受理 2008 年 1 月 17 日)