

港湾における底質汚染

堀 口 孝 男*

1. 問題提起の周辺

港湾における重金属汚染のうち、最も顕著なものとして知られているのは、水銀による水質あるいは底質の汚染である。水銀による水質の汚染は水俣湾ではじめて検出されたもので、アセチレンからアセトアルデヒド合成の際に触媒として利用される水銀が、メチル基と化合してメチル水銀となり、工場排水に混入して流出したものであった。この排出量の大きい時期は昭和28～36年の頃である。その後水銀回収装置の設置、さらには水銀使用の廃止という措置により、水銀の流出は止まっている。しかしながら、底質にはメチル水銀を含む水銀が沈殿付着して、20数年前までもさかのぼる過去のありようが、現在の解決を迫りつつあるのである。図-1は環境庁の定めた底質調査法に基づく、水俣湾の底質表層における水銀濃度の分布である。数字は辺長200mの4個の格子

で底質汚染の処理をめぐって問題となるのは、水俣港、大牟田港、洞海湾、徳山湾、酒田港などである。

そもそも地球化学のうえからみて、重金属類の自然状態における濃度はいかなるものであるか。表-1は人体、地球外殻、海水に含まれる標準的な値で、このうち、鉄、亜鉛、銅、ヨード、バナジウム、マンガン、クロム、モリブデン、コバルト、セレンなどは通常 essential なものといわれているものである。さらに水銀について検討してみれば、表-2のような値が得られている。

いわゆる水俣病は、食物循環を通じて発生してくる有機水銀中毒症であるが、当初は汚染された魚介類を連日大量に摂取することによって発症してくる、急性もしくは亜急性の中毒症とみられていた。このため、食品基準でみる水銀濃度も1ppmとして、魚介類の安全性を判定していた。ところが昭和48年3月、熊本大学医学部が熊本県に報告した内容は、人体における蓄積のうち、中毒症の原因となる脳内蓄積の特別な性格、これにより微量水銀の摂取による慢性中毒症の危険と、老齢化による不顕性中毒症が顕性となる可能性を指摘して、従来の見解に大きな変革を与えたのである。

この報告書のなかで武内教授は次のように述べている。従来からの知見によれば、人間50kg体重のものが経口摂取で数カ月の間に1000mgの水銀をとれば、必ず水俣病になり得ると計算しており、その1/10の100mgが危険摂取量であるとみていた。また神戸大学の喜多村教授

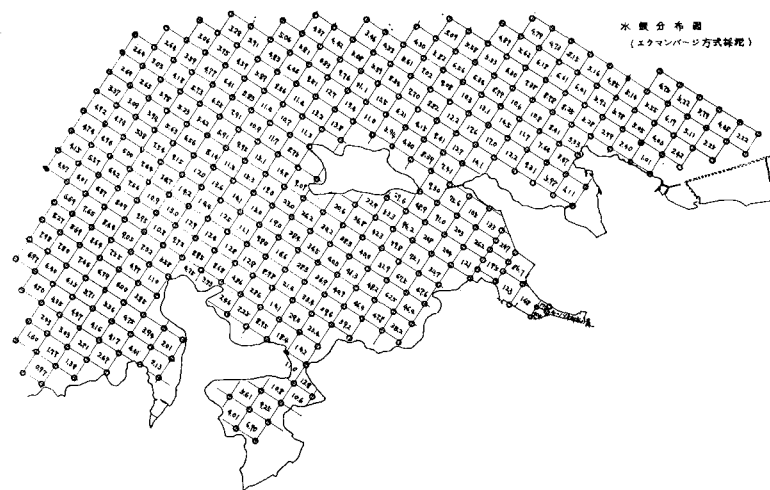


図-1 水俣湾の底質に含まれる水銀濃度 (単位 ppm)

点における平均濃度で、単位はdry baseで表示したppmである。いうまでもなく、チッソ工場排水路の近くで高濃度の汚染がみられ、値を低下しながら水俣湾に広がり、湾外では20ppm以下の薄い汚染層を形成している。

このような水銀の排出は、アセチレン合成の触媒として利用されたもののほか、塩化ビニールモノマー合成の際に用いられる水銀電極からの排出もあり、現在わが国

によれば、個体に100mg蓄積すると中毒発症があり、1000mgは致死の蓄積量とみている。それならば、蓄積量と各臓器との関係、その臓器組織のうける影響はどうであろうか。剖検人体例からみると腎臓にもっとも高く、肝臓がそれについている。その細胞組織をみると、実質細胞は急性～亜急性期にわずかに脂肪変性となるにすぎないという結果を得ている。しかし神経組織はそれらと異なり、大脳皮質、小脳深部皮質、末梢知覚神経な

* 正会員 運輸省港湾局防災課長

表一 元素の自然における存在状態

元 素	人 体 ppm	地球外殻 ppm	海 水 ppb
鉄 Fe	57	50 000	3.4
亜鉛 Zn	33	65	9~21
ルビジウム Rb	17	120	120
アルミニウム Al	1.4	81 000	3~2 400
銅 Cu	1.4	45	1~25
ヒ素 As	<1.4	2	1.6~5
アンチモン Sb	<1.3	0.2	0.2
鉛 Pb	1.1	15	4~5
ヨード I	0.43	0.3	50
錫 Sn	0.43	3	3
カドミウム Cd	0.43	0.2	0.23
バナジウム V	0.3	110	2.4~7
マンガン Mn	0.3	1 000	0.7~1
バリウム Ba	0.23	400	6
チタニウム Ti	<0.21	4 400	1~9
ニッケル Ni	<0.14	80	1.5~6
クローム Cr	<0.09	200	1~2.5
モリブデン Mo	<0.07	1	12~16
コバルト Co	<0.04	23	0.1
金 Au	<0.01	0.005	0.004
銀 Ag	<0.01	0.1	0.15
ウラン U	0.0003	2	3.3
セシウム Cs	<0.00014	1	2
水銀 Hg	P	0.5	0.03
リチウム Li	P	30	100
セレン Se	P	0.09	4
トリウム Th	?	10	0.001
ラジウム Ra	1.4×10 ⁻¹³	1×10 ⁻¹¹	0.3×10 ⁻¹⁰

P: 存在は明らかであるが量不明

表二 自然状態における水銀の濃度

	水 銀 の 濃 度
火 成 岩	0.08 ppm
頁 岩	0.4
砂 岩	0.03
石 灰 岩	0.04
天 然 水	0.00008
海 水	0.00003
大 気	Trace
土 壌	0.03~0.8
海洋植物	0.03
陸上植物	0.015
陸上動物	0.046 哺乳類

どは微量メチル水銀で容易に侵されやすい。いまメチル水銀を含めた総水銀で表示した場合、脳への水銀蓄積濃度が 1ppm 以上になると発病し得るし、5ppm 以上になると致死的であり得るという結果が得られた。

排泄つなどによる蓄積量の生物学的半減期をみると、腎、肝ともに70日前後であるのに対して、脳での半減期は著しく異なっている。脳では水銀摂取後、腎、肝におくれて蓄積し、最高に達するのに40日前後を要し、その後の2カ月間は減少しないか、またはわずかに減少するのみである。このように徐々に減少して半減するのに約230日、1年半を経過しても1/3前後にしか減らない。肝、腎では2年半の経過でほとんど正常値にもどるのに

対して、脳では依然として正常値より1桁以上の高値を示している。このような事例からすると、従来喜多村教授が算定した半減期を70日とみて、1日1mg水銀を摂取するとき100mg蓄積するのに465日を要するという考えは、脳組織を問題とするときあてはまらなくなり、1日1mg以下の摂取ならば中毒量の蓄積とならないという考え方も危うくなる。また逆に、メチル水銀の微量摂取が長期にわたる場合、肝、腎には高い蓄積をみなくとも、脳では中毒症となり得る蓄積が可能となる。

以上の論説は今後さらにいろいろな面から検討が加えられるであろうが、港湾の関係者にとって厄介な問題は、かかる事実からみて、水銀に汚染された底質をどの濃度まで除去処理すべきであるかということである。これは全く未知の話であり、結局は今までに得られた知識、経験の組合せを用いて、類推的なモデルの設定から推論を下すということになるであろう。現段階では compromisingな結果ということになるとしても、港湾関係者は港湾環境の保全という大きな目的のために、他の学問の成果に対する理解とすばやい反応をもち、steadyな努力を必要とされる状況にあるのである。以下に述べるのは、底質専門委員会あるいはその他の委員会などで議論された問題の一部を説明し、港湾関係者の参考に供しようとするものである。

2. 水銀を含む底質の除去基準をめぐる問題

ここで考慮されるべき要素は、

- (1) 魚介類における水銀の許容濃度、
- (2) 魚介類における水銀の濃縮係数、
- (3) Sediment-water exchange における水銀の溶出、
- (4) 海水中における水銀の拡散、
- (5) 安全率の表現、

などである。以下これらについて考察を進めよう。

(1) 魚介類における水銀の許容濃度

さきに述べたように、1日1mg以下の水銀摂取量で発症の恐れがないとはいえなくなったので、改めて基準を考えなければならない。日本人の場合、成人1人当りの1日の動物蛋白摂取量は200~300gで、このうち魚介類の占める量は平均すると約85gである。いま動物蛋白摂取量を250gとして、これをすべて魚介類でまかなうとすれば、1mg以下の摂取量にするための濃度は、

$$C = \frac{1 \times 10^{-3}}{250} = 4 \times 10^{-6} = 4 \text{ ppm}$$

これに10倍の安全性をみるならば C=0.4ppm となる。FAO, WHO が勧告している総水銀量は1週間に0.3mg以下、メチル水銀で0.2mg以下と定めているが、85gの摂取に対しては総水銀で C=0.5ppm 程度、メチル水銀で0.3ppm程度となる。FAOでは、蛋白源として魚介類に多く依存している国では、食用に供する量が不足

してしまう恐れもあるので、多少弾力的に考慮することを認めている。このようにみると、厚生省の定めた総水銀による暫定規制値 0.4 ppm は、現状ではまず妥当なところとみられるであろう。

(2) 魚介類における水銀の濃縮係数

濃縮係数は、魚介類の水銀濃度と環境水中の水銀濃度との比である。生物内で濃縮する水銀が水産生物に入る経路は、水および底質に含まれる水銀がエラまたは細胞膜を通して入る場合と、食物循環を通して入る場合が考えられる。この食物循環のうちでも、底質に含まれる有機物を直接食べるエビ、カニ、シャコ、ナマコ、ボラ、巻貝などの一枚貝類では、一時的に多量の水銀が入り、濃度が高くなる現象がある。その後、ある時間を経過すると平衡な状態に達する。

水銀の濃縮係数は魚種ごとに異なり、同一種でも差があり、また地域によっても異なる。したがって、人体に対する影響から考えるならば、各地域で魚種の摂取量に応じた weight をつけ、それら魚種の濃縮係数の加重平均を濃縮係数とすることが考えられる。しかしながら、魚種ごとの摂取量を明らかにするのはほとんど不可能で、各漁業組合の種別の漁獲量は判明しても、それがただちに摂取量の比率とはならないし、またそれ以上の資料も入手不能である。このため、地域性、種別ごとの値のちらばり、摂取量などを配慮するのは安全率で補うこととし、マクロの観点から係数を定めている。

表-1 からみるように、海水の自然状態における水銀濃度は 0.03 ppb である。いま汚染海域の水中での水銀濃度は検出されないとしても、一律に 0.15 ppb と想定する。これはなんらかの汚染があるものとして、Harris のいう非汚染との限界の値をとったものとも言える。一方、47 年度に行った生物汚染の全国調査の結果などからみると、魚介類の平均濃度は海域で 0.066~0.23 ppm の値を示している。これから濃縮係数を求めれば、 $i=0.044 \sim 1.5 \times 10^3$ の値となり、平均でみると 1.2×10^3 となる。したがって、マクロ的にみて $i=1 \times 10^3$ といえるであろう。

(3) 水銀溶出のメカニズム

海底土砂からの金属類の溶出現象は検討された例がみあたらないので、湖沼学で行われた研究が貴重な参考例を提供することになる。五大湖の北、カナダ領の Windermere 湖で Mortimer が行った研究によれば、Sediment と Water の間に生ずる化学的な交換現象は、電極電位 (Electrode potential)、いいかえれば酸化還元電位 (Redox potential) の変化する層内における分子スケールの拡散現象とみなされる。これは実験、観測からの speculation として論述しているわけであるが、Mortimer はきわめて慎重に湖底土砂の Electrode potential の観測を行い、図-2 に示すような、土砂と水との境界面からの距離に

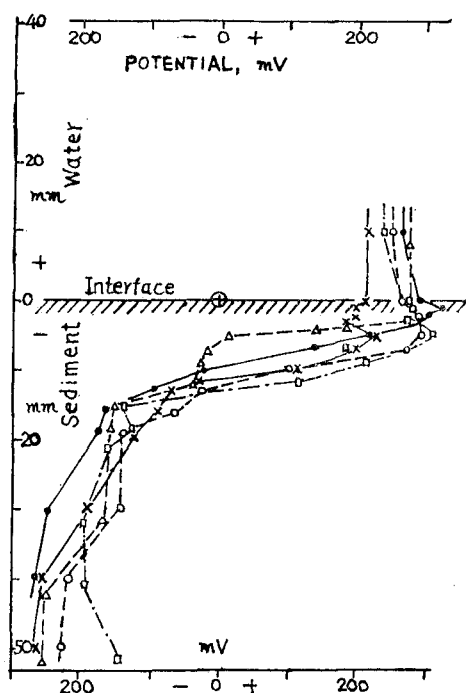


図-2 Electrode potential の分布

よって変化する電位のグラフを得ている。さらに、Oxidation あるいは Reduction 状態における現象を 152 日間の長期にわたって実験的に研究し、鉄、マンガン、シリカ、リンなどの溶出現象を観測している。境界層についていえば、酸素の供給状態のいかにかわらず、その厚さはあまり変化せず、図-2 からみるように 5 cm 程度の厚さである。

反応速度論にみられる拡散と類似の考え方をすれば、境界層中の拡散速度は Fick の第一法則より、

$$N_L = \frac{dm}{dt} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 D : 分子拡散係数
 m : 拡散する物質質量
 $\frac{\partial C}{\partial x}$: 濃度勾配

両辺を x で微分するとき、

$$\frac{\partial^2 m}{\partial t \partial x} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots \dots \dots (2)$$

x において m の拡散量、 $x+dx$ において $m+dm$ の拡散量とすれば、単位厚さで Δx 内における濃度は、

$-\frac{\Delta m}{\Delta x} = C$ となるから、式 (2) は変形されて

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots \dots \dots (3)$$

式 (3) は Fick の第二法則の表示である。

定常状態のとき, $\frac{\partial C}{\partial x} = \text{Constant}$ となり, 式 (1) より
溶出速度が定まる。

$$N_L = D \frac{C^* - C_0}{\Delta x} \dots\dots\dots (4)$$

ここに, C^* : 底質からの供給濃度
 C_0 : 水中の濃度
 Δx : 境界層の厚さ

ここで D は水中における分子拡散係数とすると, 金属では $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーで, 水銀では $D = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値である。底質からの供給濃度は, dry base の水銀濃度を C とするとき, 含水率を s とすれば, wet base での濃度は $C' = (1-s)C$ となる。いま溶出率を j とすれば, $C^* = (1-s) \cdot C \cdot j$ で表わされる。これらの値を用いれば, $C_0 = 0$ とするとき式 (4) は次のようになる。

$$N_L = \frac{2.5 \times 10^{-5} \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-2}} \times C(1-s)j \\ = 0.5 \times 10^{-7} \times C(1-s)j \dots\dots\dots (5)$$

(m-g-sec 単位)

以上は海域においても, 湖沼と同様な Sediment-water exchange が行われるものとして考察しているが, 海水に含まれる塩類の存在, 電極電位の差異, 底質の上部表層に対する攪乱の度合が, どのような影響を与えるかは検討を要することである。

わが国では底質に含まれる水銀は硫化物となる傾向が強く, この場合の溶出率は値が低く 10^{-4} のオーダーである。硫化物であっても, 強制的なばっ気にさらし, 好気性菌の作用のもとでは硫黄分が酸化して硫酸第二水銀に変化し, 溶出は大きくなる。これはメチル水銀生成に活性があり, 酢酸工場からの排水やメチル基を含む都市下水と作用して, メチル水銀ができる。この検討は, 水俣湾の海底土砂を用いて熊本大学医学部の藤本講師が行っており, 上述の論理を裏づけている。

(4) 海水中における水銀の拡散

一般に海水の乱れ拡散係数が大きいので, 模式的には, 溶出した水銀は海水に一樣に混合するものとして考える。また時間的にみて, 一潮せきの周期を基準時間とするのであるから, 混合もほぼ一樣化するものと考えられる。

水中の水銀濃度 $C_0 = 0$ として, 常に流出速度を一定とすることは, 溶出した水銀が, 1 tidal cycle の潮せきで流出される海水の中に混入して, 消失することを意味する。海水の交換速度を次のように表わす。

$$Q = \frac{H \cdot M}{12 \times 60 \times 60} \text{ m/sec} \dots\dots\dots (6)$$

H : 対象水域の平均水深
 M : 1 潮せきにおける海水の流出率

ここで M については, 模式的に次のように近似する。

$$M = \frac{K \times (1 \text{ 潮せきの移動量})}{\text{対象海域の容積}} = \frac{K \times (\text{干満の差})}{\text{平均水深}} \\ = \frac{K \cdot \Delta H}{H} \dots\dots\dots (7)$$

K : 交換率
 ΔH : 干満の差

式 (5), (6), (7) から, 流出される海水中的の水銀濃度は, これを C_2 と表わすとき,

$$C_2 = \frac{N_L}{Q} = 2.16 \times 10^{-8} \frac{C \cdot (1-s) \cdot j}{K \Delta H} \dots\dots\dots (8)$$

一方, 境界層内の分子拡散が長時間を要する現象であるのに対して, 上層の海水は比較的短時間の潮せき運動をすることから, 拡散を非定常現象として溶出速度を変化させ, さらに流出する海水へも残存する海水へも, ともに水銀が溶出するものとするとき, 次のような算定式が得られる。

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot A \cdot \frac{C_s - C_L}{L} \dots\dots\dots (9)$$

m : 拡散する物質質量
 A : 境界面の単位面積
 L : 境界層の厚さ
 C_s : 供給濃度
 C_L : 液中濃度

いま A に対応する海水の容積を V とするとき, 式 (9) の両辺を V で除せば, 左辺は海水の液中濃度の変動を示すことになる。すなわち,

$$\frac{dC_L}{dt} = D \cdot \frac{A}{V} \cdot \frac{C_s - C_L}{L} \dots\dots\dots (10)$$

式 (10) を積分すれば,

$$\ln \frac{C_s - C_0}{C_s - C_L} = \frac{D}{L} \cdot \frac{A}{V} t \dots\dots\dots (11)$$

C_0 : 液中の初期濃度
 $V/A = H$: 水深

式 (11) を変形すれば, 次式が得られる。

$$\frac{C_s - C_0}{C_s - C_L} = 10^{pt} \dots\dots\dots (12)$$

$$p = \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{D}{L} \cdot \frac{1}{H}$$

1 潮せきに要する時間を T , 海水の交換率を α とするとき, $t = T$ を経過した後の液中濃度は,

$$C_{L1} = C_s (10^{pT} - 1) \frac{1 - \alpha}{10^{pT}} \dots\dots\dots (13)$$

同様に $t = 2T$ 後のそれは

$$C_{L2} = C_s (10^{pT} - 1) \left\{ \frac{1 - \alpha}{10^{pT}} + \left(\frac{1 - \alpha}{10^{pT}} \right)^2 \right\} \dots\dots\dots (14)$$

これを繰返せば, 境界面 A の上に存在する海水中的の濃度は, $\frac{1 - \alpha}{10^{pT}} = q$ とするとき,

$$C_{Ln} = C_s(10^{nT} - 1)\{q + q^2 + \dots + q^n\} \dots\dots\dots(15)$$

となる。 $q < 1$ であるから、 $n \rightarrow \infty$ のとき、

$$C_{L\infty} = C_s(10^{nT} - 1) \frac{q}{1 - q} \dots\dots\dots(16)$$

という結果が得られる。式(16)は溶出する水銀の濃度蓄積を表現しており、式(8)が微分型の表現であるのに対し、積分型の表現を示したものである。

(5) 安全率の表現

人体の健康にかかわる環境汚染の問題では、危険限度に対して 10 倍の安全性、すなわち安全率 10 をとることが以前から行われてきている。

水銀を含む底質の除去基準を決める場合、まずすでに述べた濃縮係数に関しては不明な要素がいろいろとあり、これを安全率で補う必要がある。次に、溶出のメカニズムならびに水銀の海水中における拡散では、比較的単純な物理的モデルを用いており、多様な変化を示す生物学的あるいは化学的な現象は、現在のところ十分に明らかでないため、考慮の外に留めていた。このようなことから、安全率のなかで、溶出、拡散に関係する不明の要素も配慮することが必要となる。

以上のような考え方から、不明要素の相乗を考慮して、最高で 100、次が 50、最低で 10 の安全率をとることにしている。すなわち、

- (1) 港湾内などで、漁業が行われていない水域では 10。
- (2) 漁業が行われている水域で、底質および底質に付着している生物、有機物を摂取する魚介類の漁獲量の割合がおおむね 1/2 以下の場合 50。
- (3) 漁業が行われている水域で、底質および底質に付着している生物、有機物を摂取する魚介類の漁獲量の割合が 1/2 をこえる場合 100。

以上(1)から(5)まで述べた考察から、除去基準を定める算定式は次のように表わせる。

魚介類の水銀許容濃度を C_f 、濃縮係数を i 、環境水中の許容濃度を C_1 とするとき、式(8)から得られる C_2 は次式を満足しなければならない。安全率を F とするとき、

$$C_2 \leq \frac{1}{F} \cdot \frac{C_f}{i} = \frac{1}{F} C_1 \dots\dots\dots(17)$$

dry base の底質水銀濃度 C は、

$$C \leq 0.18 \frac{K \cdot \Delta H}{(1-s) \cdot j} \frac{1}{F} \text{ (ppm)} \dots\dots\dots(18)$$

式(18)で定まる値以上の底質が除去されることになる。ここで問題となるのは、日本海側のように ΔH が小さい場合で、これは副振動の振幅と周期で代用する方法を考えている。これについては、式(16)の適用において、交換率数%として算定することも考えられる。

3. 今後の問題

暫定的な除去基準は、上述のようにまがりなりにも求められたが、実際に現場で処理工事を実施するときは、再び面倒な問題にぶつかることになる。それは水銀の付着した底質が工事中に浮遊拡散すること、水銀が土砂粒子から分離して局所的な濃度の上昇をきたすことなどで、除去基準が底質の static な現象の解析に終始しているため、別途に考慮しなければならない種類のものである。したがって、次に要求されてくるのは、工事に伴う dynamic な現象に対する基準であって、港湾関係者は依然として、水銀を含む底質問題の検討を続けなければならない。

参 考 文 献

- 1) 熊本大学医学部 10 年後の水俣病研究班：10 年後の水俣病に関する疫学的、臨床医学的ならびに病理学的研究(第 2 年度)、昭 48 年 3 月。
- 2) 環境庁水質保全局：水銀を含む底質の暫定除去基準、昭 48 年 8 月。
- 3) Harris, R. C.: Mercury content of deep-sea manganese nodule, Nature, 219, 1968.
- 4) Mortimer, C. H.: Chemical exchanges between sediments and water in the great lakes—Speculations on probable regulatory mechanics, Limnology and Oceanography, March, V. 16(2), 1971.
- 5) 広田鋼蔵・桑田敬治：反応速度学、共立全書、昭 47 年 12 月。