

## (22) 底泥および魚介類の水銀汚染に関する研究

—徳山湾を対象にして—

山口大学工学部 ○中西 弘  
浮田 正夫

1. まえがき 工場排水によってもたらされた水銀による環境汚染は、水俣湾をはじめとして、今なお各地で深刻な後遺症を残している。徳山湾についても、2つのソーダ工場より排出された水銀により底泥や魚介類が汚染されており、現在汚染底泥の除去作業が進められているが、漁獲規制対象の汚染魚は依然として残っている。筆者らは、徳山湾の水銀汚染が問題となった昭和45年以降、この地域の水銀汚染対策に直接、または間接にたづさわってきたので、その間の経過、問題点および独自の調査結果をあわせて総合的に解析を試みた。以下その結果を報告する。

2. 工場よりの水銀排出量と湾内水銀堆積量 徳山湾内に排出された水銀の主要排出源は2つのソーダ工場であり、その排出量は表1であることが公表されている。昭和27年に水銀電解法による苛性ソーダの生産が開始されて以来、水銀消費量は508tであり、そのうち水域排出量は6.64tとなっている。残りの大部分は、配管堆積、塩水マッド移行、製品移行、大気蒸発などとなっているが、その後の通産省の発表で蒸発量は2.79tであり、そのうち10%が工場外に排出したとしている。すなわち、大気と水質とをあわせて9.43tが環境に排出されたこととなっている。また、環境庁の示した水銀に係る環境調査結果<sup>3)</sup>では、第2表が示され、徳山地先での水銀消費量は380.8tになっている。表2でみる限り、徳山地先が水銀消費量では全国最高であり、水域排水量では第2位となっている。また、苛性ソーダ1t生産するのに失われる水銀原単位の推移は第3表<sup>4)</sup>であり、最近では水銀法電解工場のクロード化により、原単位は9g以下、最優秀工場では2g以下となっている。すなわち、昭和31年当時に比較して水銀原単位は約 $\frac{1}{200}$ に減少しているが、徳山地域の水銀法による苛性ソーダの生産量からみて、現在なお年間810kgの水銀が消費されていることになる。もっとも排水は完全にクロード化されているので、直接に水域に排出されている水銀はない。

第1表 徳山湾沿岸2ソーダ工場の水銀消費量および水域排出量(会社発表)

	水銀消費量	排水中の総水量
昭和27年	1,548kg	100.5kg
28	2,488	171.9
29	3,622	199.6
30	4,838	250.7
31	10,740	579.0
32	11,338	573.7
33	9,210	562.0
34	12,820	806.3
35	17,184	679.1
36	22,452	930.4
37	24,982	127.5
38	30,494	131.1
39	36,803	191.0
40	36,169	213.5
41	48,487	225.8
42	55,502	302.1
43	46,601	258.5
44	40,624	171.0
45	45,946	136.8
46	36,511	20.5
47	32,907	14.5
合計	508,218kg	6,640.5kg

(徳山市および新南陽市公害対策委員会報告よりまとめ)

第2表 水銀汚染源と環境調査(環境庁、通産省)

汚染源および環境	徳山地先	新居浜地先	水島地先	水俣湾
水銀汚染源	徳山ソーダ 東洋ソーダ (水銀電解法 苛性ソーダ)	住友化学 (同左)	関東電化 菱日 岡山化成 (同左)	チッ素 (アセチレン法 アセトアルデ ヒド)
水銀使用量 累計(トン)	1261800	32900	612800	13173000
水銀消費量 (トン)	380.8	191.2	30.1	222.7
排水水銀量 (トン)	6.64	0.7	0.76	81.5
魚介類	●	○	○	●
水質	○	○	○	●
底質	●	○	○	●

○すべてが基準値を下回るもの、●すべてが基準値を上回るもの、

○一部が基準値を上回るもの。

第3表 苛性ソーダ1トン生産するに失われる水銀の量(水銀原単位)

	水銀原単位 kgHg/tonNaOH		水銀原単位 kgHg/tonNaOH
昭和31年	0.621	昭和40年	0.252
32	0.478	41	0.278
33	0.415	42	0.233
34	0.270	43	0.144
35	0.304	44	0.097
36	0.308	45	0.089
37	0.323	46	0.078
38	0.339	47	0.063
39	0.272	48	0.036
		50	0.002~0.003

一方、徳山湾に推積している水銀量を算定してみる。

筆者らの研究室において、昭和46年7月10ヶ所、8月46ヶ所、昭和48年3月19ヶ所の海底表層土(5~10cm)

の採集を行ない、重金属や栄養塩類などの調査を行ってきた。また、5ヶ所については柱状試料を採取し、その深さ方向の濃度分布をしらべた。それらの結果から徳山湾内の水銀堆積量は表層部40cmまでで14.2tと計算された。また昭和27年から47年までの浚せつ土量とその水銀濃度から試算すると、浚せつによって持ち去られた水銀量は2.4t推定され、結局、合計16.6tの水銀が確認できた。<sup>5)</sup>その後、昭和48年5月、第3水俣病問題が提起され、徳山湾地先においても、山口県によって大がかりな水銀汚染調査が行なわれた。底質についても上層416検体、中層(1m)353検体、下層(2m)214検体、合計416地点983検体の水銀濃度が測定された。その結果は昭和48年9月に発表されたが、底泥の含水率や比重などは明らかでない。そこで、これらの未知のデータを補い、堆積水銀量を計算した。それらの結果をまとめて第4表に示した。すなわち、表層に存在する水銀量では64検体の筆者らの調査からでは14.2t、その後の山口県による416検体の分析結果からでも13.1t<sup>2)</sup>であり、両者はほぼ一致した値となっている。また、下層2mまでに存在する水銀量は6.64tとなり、公表されている水銀水域排出量6.64tの5.5倍となっている。やはり実際に排出された水銀量は36.3tを上回ることが実証された。

### 3 底泥に存在する水銀の状態

第4表 徳山湾の底泥中の総水銀量の算定

水銀電解工場から排出された水銀は、金属水銀を主体とする無機水銀であるが、これらが徳山湾地先海域に放流された後の状態について検討を加えた。

まず、海水中的の水銀濃度であるが、山口県の調査結果<sup>6) 7)</sup>からみれば、昭和45年度の工場排水口周辺海域10地点、60検体の水銀濃度は、最高0.007ppm、平均0.001ppmとなっている。また、昭和46年度では、最高0.02ppmが検出され、0.01ppm2検体を除いてその他は0.005ppm

64検体、5柱状試料結果より (山口大調査、解析)	表層7.5cmまで	表層40cmまで	平均 表層7.5cmまで 9.6t
	9,995.5Kg (10.0t)	14,200Kg (14.2t)	
表層416検体の分析値より (山口県調査、山口大解析)	9,202.8Kg (9.2t)	13,068Kg (13.1t)	表層40cmまで 13.7t
表層416検体、中層353検体、 下層214検体の分析値より (山口県調査、山口大解析)	表層(7.5cm)に	中層(1m)に	下層(2m)に
	み存在する水域	存在する水域	存在する水域
	7,690Kg (7.7t)	21,315Kg (21.3t)	7,294Kg (7.3t)
	合計 36,299Kg (36.3t)		
通産省発表工場外排出量 (2ソーダ工場)	排水 6,640Kg	合計 9,430Kg (9.43t)	
行方不明水銀量	蒸発 2,790Kg	380,800Kg (380.8t)	

未満と報告されている。排水のクロード化の完了した時点の昭和48年度の調査では、すべてが0.05ppb以下である。<sup>3)</sup>なお、昭和49年2月の調査では、T工場排水口直前の沈澱池で0.04ppb、排水口周辺の海水で0.03ppbであり、定量の信頼限界値(0.03ppb)に近い。なお、自然海水については、さらに1桁低い0.005ppb前後である。<sup>9)</sup>

底泥中の水銀の堆積状態について筆者らの研究室で行なった5地点の柱状分布およびその後日本産業機械工業会で行なわれた6地点の柱状分布を第5表に示した。この表で見ると、水銀は表層20cmまでに集積していることが判る。これは第1表に示す水銀排出量の経年変化と対比して、底泥への水銀沈積状態の履歴を示すものと解釈される。その結果からでは、1年間の堆積深さは1cm程度と推定できる。しかしながら、山口県の調査で明らかのように中層1mや下層2mのところでもかなり高い水銀濃度を示す地点がみられる。このことに関して筆者らは、過去の浚せつや投錨、底引き漁などの人為的な乱れが主因であるが、多少は表層より下層への浸透拡散や表層への蓄積作用などの要素も考慮に入れる必要があると考えている。

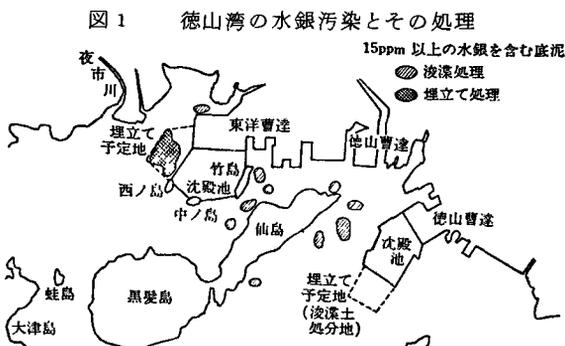


図1 徳山湾の水銀汚染とその処理

第6表に乱れの確率を示す。なお、工場沿岸湾奥部において乱れの生じる割合が多くなっている。

つぎに底泥の粒度と水銀濃度について調査した結果

第5表 柱状資料水銀分析値

を示す。徳山湾奥5地点の表層底泥を採集して試料とした。粒度は比重分析法(JIS A 1204)によったが、試料はA自然状態の底泥とB底泥を乾燥後、凝集している塊りを解きほぐした場合とに分けて測定した。比重分析によって粒度別に分離した試料について水銀濃度と強熱減量とを測定した。その結果、水銀濃度と強熱減量との間に強い相関がみられた。また、水銀濃度と粒径との間に図2の関係がみられ、何れの地点においても粒径50μ付近に水銀濃度の最底値がみられる。それより粒径が小さくなるにつれて水銀濃度が増し、5μ以下で最高値を示している。また、粒度の大きい300μ付近でも水銀濃度が高くなっている。この原因については粒度分析の結果からみて、高濃度の水銀を含む粒度の小さい粒子が凝集してみかけ上大きな粒子を構成しているためと推察された。

また、徳山湾表層泥の重金属イオン吸着特性について泊らの報告<sup>10</sup>があるが、一般に海底泥は重金属イオンをよく吸着する。吸着量は、平衡濃度0.04ppm付近でHg(II) > Cr(III) > Zn(II) > Cr(VI) > Cd(II)の順であり、最大はHg(II)で約8mg/g、最小はCr(II)の0.2mg/gとなっている。水銀については、硫化物を形成し、pHに関係なく底泥表面に共沈吸着され、その他の金属イオンはpHに関係して水酸化物を形成し、共沈吸着されるものと推定されている。したがって、水銀を含む徳山泥の溶出および吸着実験結果は第7表で示され、海水中では水銀は溶出するよりもむしろ吸着する性質のあることが認められている。<sup>8)</sup>徳山湾底泥中の水銀の形態についても報告されている<sup>8)</sup>が、その結果は第8表である。すなわち底泥には11~22ppmの水銀が含有

地点	表層平均の深さ	総水銀量(底泥)ppm	地点	表層平均の深さ	総水銀量(底泥)ppm	
1	3.5 cm	1.18	6	5 cm	18.0	
	7.5	0.16		10	21.2	
	11.5	0.12		15	21.5	
	15.5	0.21		20	16.6	
	19.5	0.12		50	0.52	
	2	23.5	0.67	7	5	9.55
		27.5	0.19		10	14.1
		31.5	0.20		15	20.8
		36.5	0.11		20	28.4
		5.0	13.92		50	1.73
3		10.0	6.36	8	5	5.69
		15.0	0.75		10	5.34
		20.0	0.23		15	7.20
		25.0	0.17		20	6.88
		30.0	0.14		50	0.57
	4	35.0	0.22	9	5	22.4
		3.5	3.01		10	30.5
		7.0	0.32		15	24.5
		10.5	0.16		20	6.49
		15.5	0.09		50	0.24
5		20.5	0.90	10	5	7.96
		25.5	0.07		10	7.05
		3.0	10.12		15	4.51
		6.0	15.25		20	2.70
		9.0	10.74		50	0.27
	6	14.0	4.05	11	5	16.8
		19.0	0.81		10	12.6
		24.0	0.22		15	14.7
		29.0	0.12		20	17.3
		34.0	0.33		50	12.3
7		3.5	0.71	No.1~5 山口大調査		
		7.0	0.13	No.6~11 日本産業機械工学会		
		12.0	0.11			
		17.0	0.09			
		22.0	0.11			
	27.0	0.23				

第6表 徳山湾における底泥水銀濃度の垂直構造の乱れ

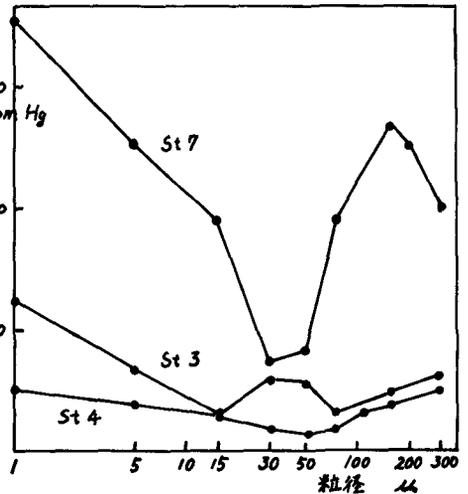
地区別	乱れのある確率
工場沿岸湾奥部	24/193 = 12%
工場沿岸西部	2/43 = 4.7%
湾口部	3/112 = 2.7%
湾外部	0/5 = 0%

されているが、その50~90%は硫化水銀であり、残りは表面に強く吸着された水銀イオンと金属水銀であると考えられている。アルキル水銀については検出されていない。また、代表的な表層土の成分はSiO<sub>2</sub> 60%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5%, MgO 3.5%, CaO 1%, 硫化物0.1%, 全炭素3%, 全窒素0.2%, 強熱減量17.5%となっており、表層から40~100cm程度まであまり変化はないようである。

4. 魚介類の水銀濃度と海水および底泥の水銀濃度との関係

第3図は、徳山湾における排水中の水銀量と魚介類の水銀量との関係をまとめたものである。昭和48年7月には排水のクロード化が完了し、それ以後には水銀は排出されていない。第3図をみると、昭和48年までは排水水銀量の減少に応じて魚介類の水銀量も減少しているが、それ以後は横ばいの状態である。アイナメ、ウミタナゴ、クロダイ、スズキ、メバルの5魚種に

第2図 粒度と水銀濃度との関係





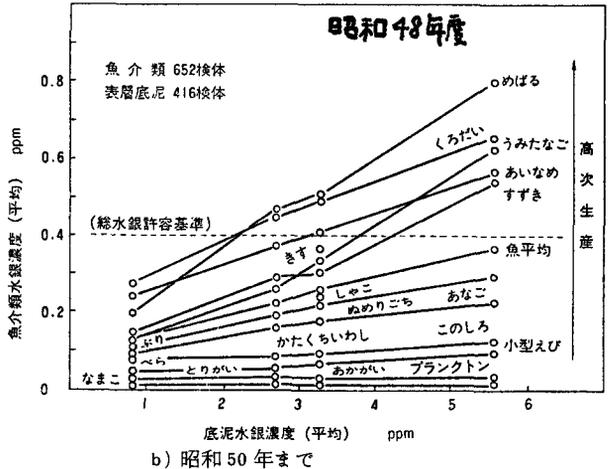
査結果(昭和48年度調査)であるが、水域ごとの魚介類種類別の平均総水銀濃度と対応する水域別の底泥平均総水銀濃度との関係をプロットした。この図においては、魚種別の魚介類水銀濃度と底泥水銀濃度との間に明瞭な関係がみられた。いずれも底泥水銀濃度の増加に応じて魚介類の水銀濃度が増加しているが、その増加こう配の大きいのが高次消費者とみられ、この図から魚介類の水銀濃度を0.4 ppm以下に抑えるには、底泥の平均水銀濃度を2.25 ppm以下にする必要があり、そのためには10 ppm以上の総水銀を含む底泥を除去する必要があるという計算結果となった。底泥の水銀濃度と魚介類の水銀濃度との関係については、その後も資料を集め、われわれの研究室でも水銀測定を継続中であるが、その結果を1部を第4図b)に示す。多少のデータにバラツキはあるが、底泥の水銀濃度の増加につれて魚介類の水銀濃度が増加する傾向は変わらない。ただし、魚介類の食性は複雑であり、回遊性の魚類と定着性の魚類によっても事情が異なるので、すべての水域でその関係が明瞭に出るとはいえないであろう。 第4図 a) 底泥水銀濃度と魚介類水銀濃度との関係

(4) 魚令と水銀濃度との関係：魚令が高いほど水銀蓄積量も増加することが予想される。このことに関してすでに<sup>14</sup> <sup>15</sup>山中や大矢らによっても報告され、魚令の代りに体長や体重と水銀濃度との関係が示されている。山中らは無機水銀汚染(自然汚染)のある北海道無加川のウグイについて、体長と水銀濃度との間に正の相関(0.59)があり、石狩川についても相関関係0.77という相関があることを認めている。なお、メチル水銀の人工汚染がある神通川水系熊野川においては相関関係はみられていない。また、大矢は東京湾のスズキ690検体について体長と魚肉中の総水銀濃度との関係を整理して、両者の間に

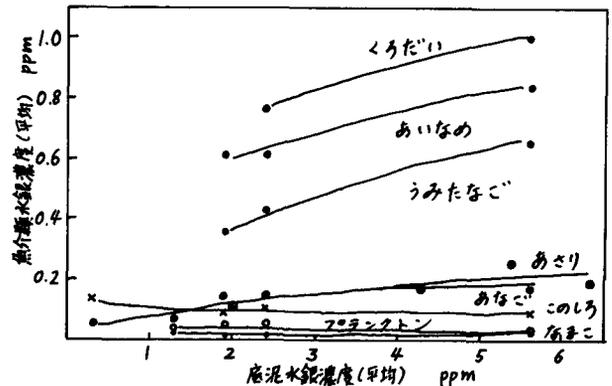
$100Y = AX^n$  なる指数関数の関係がみられ、その相関係数は水域によって異なり、0.6~0.84であると報告している。ここでYは魚肉中の総水銀濃度 ppm, Xは尾又長 (cm), Aは定数 ( $1.9 \sim 23 \times 10^{-4}$ ), nは指数 2.51~2.85である。なお、東京湾全体では  $100Y = (1.64/10^3)X^{2.37}$  となっている。徳山湾の魚介類についても筆者らはこの関係を調査した。すなわち第5図は、水銀汚染地帯の汀線の生物について調査したものである。アサリ、カキなどについては体重の

増加と水銀濃度の増加とに正の関係が認められる。しかし、ヤドカリではそのような関係はなかった。また、魚獲規制が行なわれているアイナメ、タナゴ、メバル、クロダロ、スズキの総計134検体の可食部の総水銀濃度と体長(尾又長)との関係を調査した最近の例でも<sup>16</sup>何れも体長の増加とともに総水銀濃度が増加している。そこでは総水銀濃度が0.4 ppmを越えるのは2年魚以上であることが認められる。以上のようにみると2,3の例外はあるが、一般的な傾向として魚令(体長)の増加に応じて総水銀濃度が増加するといえる。

(5) 無機水銀のメチル化：無機水銀の型で排出された水銀が生体内で蓄積されたとき、かなりの量の有機水銀に変っている事実に対して、種々の説明がなされている。第1は、自然環境下における微生物による無機水銀の有機化である。これは嫌気性でも好気性でも成立つが、海水では淡水に比較して有機水銀化は困難なようである。<sup>17</sup>第2は、魚介類の体内での有機水銀化である。これについては魚介類の体内での微生物活動に



b) 昭和50年まで

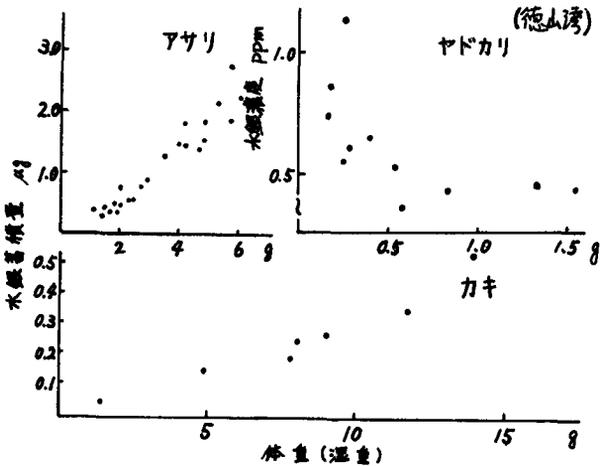


よるといふ見方が有力であるが、<sup>18, 19</sup>その量は僅かなようである。第3は、有機水銀の濃縮係数が無機水銀に比較して遙かに大きいことである。有機水銀の濃縮係数は無機水銀の $10^3 \sim 10^4$ 倍という値も与えられているが、<sup>11</sup>このような高い濃縮係数では環境水の有機水銀の濃度が検出限界(0.5 ppb)より遙かに低い濃度で問題になるのである。したがって単に有機水銀が検出されないといっても、それだけでは安心できない。徳山湾の例においても魚介類中の総水銀に対する有機水銀の比率は高い。第6図に野瀬らがまとめたメチル水銀比の推移を示すが、徳山湾での魚介類中のメチル水銀比は、他の水域と同様に年々増加している。一般に魚令の高いほど有機水銀の比率が高くなるのが指摘できるが、徳山湾の場合には昭和48年5月以降約3年間漁獲の自主規制を行ってきたので、その間に水銀汚染魚の平均魚令が増加していることが考えられ、これが水銀排水のクローズ化が完了している現在なお、規制値を上回る水銀汚染魚が存在している一因にもなっていると思われる。したがって、汚染魚の駆除は底泥の水銀除去とともに重要な対策である。

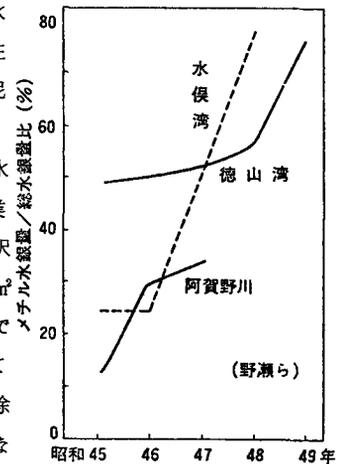
5. 水銀汚染底泥の処理 環境庁の算定式にもとづき、15 ppm 以上の総水銀を含む底泥を処理することとなり、現在その事業が進められている。事業概要は、処理面積 57 万  $m^2$ 、処理土量 57 万  $m^3$ (処理厚 1 m)である。その内訳は、封じ込め 23 万  $m^2$ 、浚せつ土量 34 万  $m^3$ であり、そのため 54 万  $m^2$ と 30 万  $m^3$ との2ヶ所、合計 84 万  $m^2$ が埋立てられる。84 万  $m^2$ は水銀底泥の処分だけでは過大な面積であるが、他に産業廃棄物や港湾事業浚せつ土の処分地としての役割が加算されている。ここで問題となるのは、1) 15 ppm の底泥水銀除去を基準値の妥当性 2) 埋立て処分地の位置 3) 埋立て処分地の容積などである 1)については、本文4で述べたように種々の疑問点を残している。2)についても必ずしも当を得ていない。3)では廃棄物処分の便乗埋立ての感じがなくはない。以上のような種々の問題を含みながら、とにかく工事は進行中である。浚せつ工事にともなう2次汚染、埋立て水密護岸構造、余水の処理、工事中の監視体制などについては、2次公害防止の見地から十分に検討したつもりであるが、これらの経過や結果については別の機会に報告する予定である。

6. むすび 徳山湾の水銀汚染問題について問題点や調査、研究結果について報告した。水銀汚染のメカニズムについてはまだ不明な点も多い。魚介類の水銀汚染は依然として続いており、徳山湾から汚染魚がなくなる日を正確に予測することは困難である。ただ1つの救いは疫学調査の結果から、この地域において水俣病患者が発見されていないことである。本研究の1部に関して文部省科研費の補助を受けたことを感謝します。

第5図 汀線生物の体重と水銀濃度との関係



第6図 魚介類における総水銀とメチル水銀比の推移 (野瀬らによる)



1) 徳山市および新南陽市公害対策委員会資料 昭486 2) 通産省発表 昭4811.9 3) 環境庁・通産省・水銀環境調査結果の概要と判定 昭4811  
 4) 中西弘;水銀汚染(津田覚編瀬戸内海116,大日本図書 昭49.11) 5) 中西弘,浮田正夫,前田恵子;水処理技術 14,9,23-33(1973) 6) 山口県;山口県の公害(46年版)165 7) 山口県;山口県の公害(47年版) 8) 泊康雄,堀良万,梅津智;安全工学 14,1,14,(1975) 9) 西村雅吉,松永勲彦;化学と工業 28,8,111,(1975) 10) 泊康雄,堀良万,村上芳男,坂野哲正;安全工学 15,2,83-87,1976 11) 早津彦哉編 生体濃縮 講談社 1-29 昭50.11  
 12) 藤田昌彦,橋爪健一郎,高島英伍,南部祥一;日本衛生学会誌30,5,562-573 昭50.12 13) 環境庁 水銀を含む底泥の暫定除去基準 昭48.10  
 14) 山中すみへ,上田憲一;日本衛生学会誌 28,6,574-581 昭48.2 15) 大久雅道;日本海洋学会春季大会講演要旨集93,昭51.4 16) 三好寿秋;中西への私信 未発表  
 17) 藤本素士,田島幹子;環境庁底質汚濁改善対策調査研究報告書 昭50.3 18) 山中すみへ,上田憲一,吉田多磨夫;日本衛生学会誌 29,3,359-364 昭49.8  
 19) 早津彦哉編 生体濃縮 講談社 59-61 20) 野瀬善勝,古野潤治,三好寿秋;いわゆる徳山水俣病に関する疫学的考察,山口産業医学年報 20,7-31(1975)