

水銀鉱床地域を流下する 宇陀川水系底質中の重金属*

兔本文昭¹⁾・市村國俊⁴⁾・溝渕膺彦⁷⁾
田中健²⁾・中岡壽子⁵⁾・池田憲広⁸⁾
笠野光夫³⁾・上田栄次⁶⁾・板野龍光⁹⁾

1. はじめに

奈良県の宇陀郡一帯は全国でも有数の水銀鉱床地帯で、特にその地域を流れる芳野川は底質中の総水銀濃度が高いことで注目されてきた。この地域は地質的には中央構造線の北側に位置しており、領家帯の深成岩類と圧砕岩類、それに新期の室生火山岩類などから成っており、水銀鉱床を形成している母岩は細粒黒雲母石英閃緑岩といわれている¹⁾。

さて、芳野川は下流で宇陀川と合流したのち、室生ダムを形成しているが、現在このダムは県営浄水場の取水水源となっており、微細底質の流入を考えた場合、上水道源への重金属汚染が充分考えられる。著者らはこのような点から、宇陀川水系の底質中重金属調査を行ったので、その結果を報告する。

2. 調査方法

2・1 調査期間および採泥流域

調査は昭和54年4月から昭和55年3月の間に行なった。調査流域近くには二つの主要な水銀鉱山(大和・神生)があったが、現在いずれも閉山されている。昭和49年に閉山された大和水銀の精錬所からの排水はかつては図1の矢印の地点から芳野川へ流されていたが、現在ではまったく排水されていない。

採泥は図1に示すように流域を8ブロック(I-VIII)に分けて行なった。すなわち、ブロックIは芳野川の三貫田橋より上流部(18ヶ所)、ブロックIIは宇賀志川水系(6ヶ所)、ブロックIIIは四郷川水系(17ヶ所)、ブロックIVは芳野川の三貫田橋から排水口まで(4ヶ所)、ブロックV, VIは排水口から三宮寺橋までを二分したもので、この両ブロックについては特に右岸, 中央, 左岸について採泥(計35ヶ所)した。ブロックVIIは三宮寺橋か

ら宇陀川との合流点まで(14ヶ所)、ブロックVIIIは合流点から室生ダムに致る流域(13ヶ所)。以上、計107ヶ所より採泥した。

採泥に際しては試料の偏在性を避けるため同一地点の3~4ヶ所から河床表面より2~3cmに堆積している底泥を採取し、充分混合してポリエチレン容器に入れて持ち帰り、風乾後、粒径2mm以上のものを除外して分析試料とした。

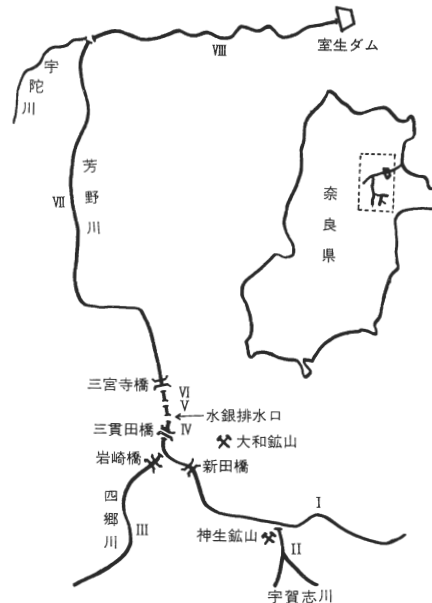


図1 調査流域

2・2 水分と強熱減量の測定

試料約1gを秤量瓶に取り、105℃で乾燥後秤量し、減量を水分量とした。また、磁製ルツボに試料約1gを

* Heavy Metals in Sediments of Uda River running through Mercury Ore Area

¹⁾Fumiaki UMOTO, ²⁾Takeshi TANAKA, ³⁾Mitsuo KASANO, ⁴⁾Kunitoshi ICHIMURA, ⁵⁾Hisako NAKAOKA, ⁶⁾Eiji UEDA, ⁷⁾Munehiko MIZOBUCHI, ⁸⁾Norihiro IKEDA, ⁹⁾Tatsumitsu ITANO (奈良県衛生研究所) Nara Prefectural Institute of Public Health

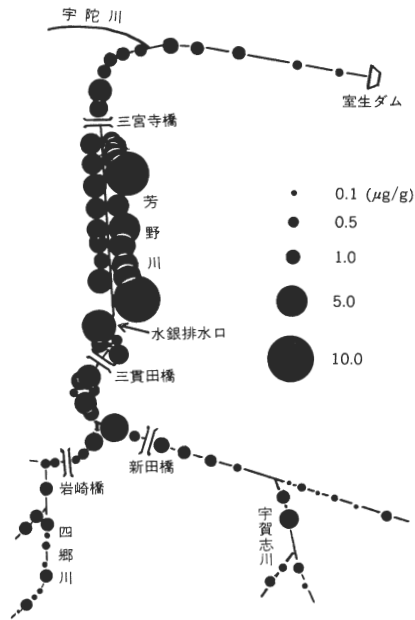


図2 総水銀

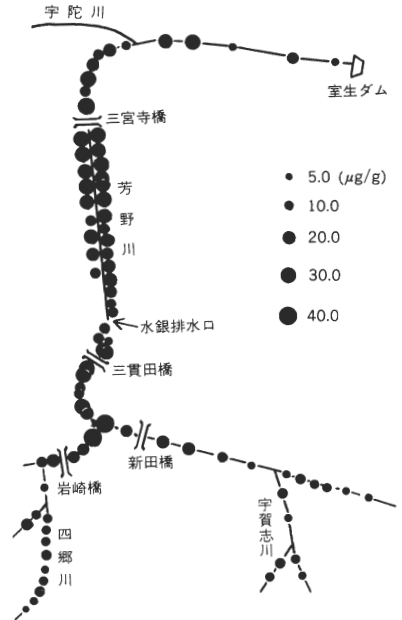


図4 鉛

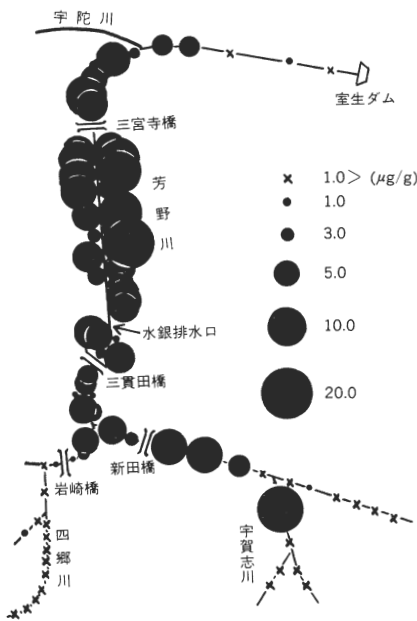


図3 砒素

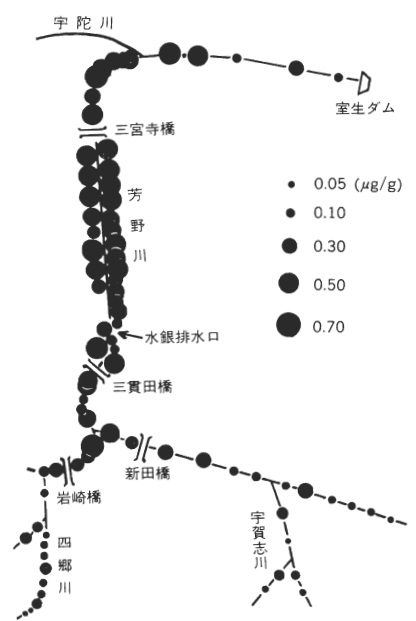


図5 カドミウム

取り、 $600 \pm 50^\circ\text{C}$ の電気炉中で強熱し減量を測定、これから水分量を差し引いて強熱減量とした。

2.3 重金属濃度の測定

総水銀については、試料約1gを磁製ボートに取り、石英管酸素燃焼・過マンガン酸カリウム溶液吸収法の前処理を行ない、ジチゾン抽出して島津水銀分析計UV-201を用い、加熱気化法によって測定した。

アルキル水銀については、試料約20gを用い、処理したベンゼン抽出液を日立製073型ECD付ガスクロマトグラフィーによって測定した。

砒素については、試料約5gに硫酸3ml、硝酸20mlを加えて加熱分解、硫酸白煙処理後、ガラスファイバーフィルターTYPE-GB-100Rでろ過し、50mlに定容した。このうちの適量をDDTC-Ag・プルシンクロロホルム

吸収液を用いて吸光度法によって測定した。

鉛、カドミウムについては、試料約5gに塩酸10ml、硝酸30mlを加えて加熱分解、上記のガラスファイバーフィルターでろ過し、50mlに定容、このうち40mlをDDTC-Na・酢酸nブチル10mlに抽出して、島津製AA-640原子吸光装置によって測定した。

以上によって得られた重金属濃度は水分量で補正して、以後のデータは乾燥単位重量当りの重金属量で表わした。

3. 結 果

3・1 流域による重金属濃度分布

表1は強熱減量、総水銀、アルキル水銀、砒素、鉛、カドミウムについての結果を8ブロックに分けてまとめたもので、各欄の数値は上より最小値、最大値、算術平均値を表わしている。

図2～5はそれぞれ総水銀、砒素、鉛、カドミウムについての流域による濃度分布を視覚的に表示したもので、特に排水口から三宮寺橋までについては右岸と左岸

表1 ブロック別河川底質中重金属

| ブロック | N | 強熱減量 (%) | 総水銀 (μg/g) | アルキル水銀 (μg/g) | 砒素 (μg/g) | 鉛 (μg/g) | カドミウム (μg/g) | |
|------|----|----------|------------|---------------|-----------|----------|--------------|-------|
| I | 18 | 2.36 | 0.09 | 0.0008 | N. D. | 6.34 | 0.040 | |
| | | 13.3 | 3.37 | 0.0146 | 14.4 | 35.2 | 0.457 | |
| | | 6.81 | 0.86 | 0.0049 | 5.28 | 16.6 | 0.209 | |
| II | 6 | 3.51 | 0.11 | 0.0039 | N. D. | 7.74 | 0.035 | |
| | | 6.57 | 1.48 | 0.0059 | 17.9 | 17.3 | 0.138 | |
| | | 4.85 | 0.54 | 0.0047 | 3.00 | 11.2 | 0.088 | |
| III | 17 | 2.76 | 0.04 | 0.0004 | N. D. | 5.51 | 0.034 | |
| | | 21.7 | 1.59 | 0.0069 | 10.5 | 36.9 | 0.630 | |
| | | 6.88 | 0.51 | 0.0046 | 1.28 | 12.3 | 0.148 | |
| IV | 4 | 2.20 | 0.23 | 0.0043 | 2.58 | 7.38 | 0.096 | |
| | | 14.4 | 1.96 | 0.0080 | 13.4 | 26.3 | 0.580 | |
| | | 8.35 | 1.01 | 0.0065 | 8.85 | 16.2 | 0.322 | |
| V | 右岸 | 14 | 2.49 | 1.61 | 0.0032 | 3.30 | 9.85 | 0.108 |
| | | | 17.0 | 11.7 | 0.0107 | 20.4 | 27.2 | 0.619 |
| | | | 8.87 | 4.36 | 0.0085 | 11.4 | 17.3 | 0.338 |
| | 中央 | 4 | 1.19 | 0.19 | 0.0058 | 0.116 | 5.25 | 0.062 |
| | | | 3.15 | 0.90 | 0.0133 | 3.47 | 9.42 | 0.172 |
| | | | 2.11 | 0.49 | 0.0117 | 1.70 | 7.38 | 0.098 |
| | 左岸 | 5 | 5.69 | 1.20 | 0.0064 | 1.05 | 13.0 | 0.207 |
| | | | 14.8 | 2.93 | 0.0245 | 12.4 | 28.8 | 0.503 |
| | | | 9.09 | 1.85 | 0.0123 | 7.41 | 20.1 | 0.360 |
| VI | 右岸 | 4 | 11.7 | 2.05 | 0.0075 | 7.37 | 23.1 | 0.445 |
| | | | 14.5 | 3.27 | 0.0256 | 18.7 | 31.9 | 0.516 |
| | | | 13.3 | 2.69 | 0.0117 | 14.2 | 27.9 | 0.487 |
| | 中央 | 4 | 1.24 | 0.20 | 0.0043 | 1.20 | 5.11 | 0.038 |
| | | | 1.55 | 0.78 | 0.0192 | 1.88 | 6.13 | 0.144 |
| | | | 1.40 | 0.37 | 0.0090 | 1.41 | 5.52 | 0.073 |
| | 左岸 | 4 | 14.2 | 2.06 | 0.0091 | 12.4 | 25.7 | 0.519 |
| | | | 16.4 | 2.53 | 0.0189 | 15.2 | 29.3 | 0.558 |
| | | | 15.2 | 2.22 | 0.0123 | 13.9 | 27.9 | 0.536 |
| VII | 14 | 5.18 | 0.68 | 0.0006 | 3.67 | 9.31 | 0.168 | |
| | | 25.7 | 2.96 | 0.0158 | 17.6 | 33.9 | 0.588 | |
| | | 11.9 | 1.64 | 0.0047 | 10.1 | 18.3 | 0.350 | |
| VIII | 13 | 1.91 | 0.19 | 0.0008 | 0.447 | 6.99 | 0.077 | |
| | | 15.1 | 2.05 | 0.0036 | 7.94 | 29.7 | 0.549 | |
| | | 7.26 | 1.01 | 0.0015 | 3.42 | 15.7 | 0.237 | |

最小値(上) 最大値(中) 算術平均値(下)

に分けて表した。

3・1・1 総水銀およびアルキル水銀

総水銀については、排水口直下の11.7 $\mu\text{g/g}$ を最高に、それより下流のブロック V では右岸の平均濃度が4.36 $\mu\text{g/g}$ で左岸の1.85 $\mu\text{g/g}$ の2倍以上の値を示した。しかしながら、下流のブロック VI では右岸2.69 $\mu\text{g/g}$ 、左岸2.22 $\mu\text{g/g}$ と均等化傾向がみられた。三宮寺橋からダムに到るブロック VII, VIII では、さらに漸減の傾向を示した。

一方、芳野川の上流では0.1 $\mu\text{g/g}$ 以下のところが多く、支川についても同様であったが、宇賀志川水系の一部で1.5 $\mu\text{g/g}$ と総水銀濃度の高い流域があった。

アルキル水銀については、上流部のブロック I, II, III および下流のブロック VII で平均濃度が0.004 $\mu\text{g/g}$ であったのに対して、排水口から三宮寺橋に到るブロック V, VI は2~3 倍高い平均濃度を示したが、総水銀にみられた右岸の高い傾向はなかった。

3・1・2 砒素

排水口から下流、ブロック V の右岸では最高値が20.4 $\mu\text{g/g}$ 、平均濃度が11.4 $\mu\text{g/g}$ であった。一方、左岸の平均濃度は7.41 $\mu\text{g/g}$ で、明らかに右岸の値が高くなっていたが、下流のブロック VI では右岸14.2 $\mu\text{g/g}$ 、左岸13.9 $\mu\text{g/g}$ と総水銀と同様に均等化がみられた。

三宮寺橋より下流では漸減傾向がみられ、ダム附近では1 $\mu\text{g/g}$ 以下となっており、芳野川の上流部および二つの支川でも同様に1 $\mu\text{g/g}$ 以下のところが多くなっていた。しかし、宇賀志川水系の一部と芳野川の新田橋附近で、14~18 $\mu\text{g/g}$ の高濃度の砒素が検出された。

3・1・3 鉛とカドミウム

水銀および砒素と異なり、鉛とカドミウムでは流域による濃度分布に著しい差がなかった。すなわち、鉛は5~40 $\mu\text{g/g}$ 、カドミウムは0.03~0.6 $\mu\text{g/g}$ の濃度範囲に分布し、岩崎・新田橋より下流では芳野川の上流や支川に比べてやや高くなっていた。

3・2 底質中重金属間の相関係数

表2は4種類の重金属および強熱減量(I.L.)間の相関係数を示したもので、いずれも1%有意であった。

表2 底質中重金属間の相関係数(N=105)

| | I.L. | T-Hg | As | Pb |
|------|---------|---------|---------|---------|
| T-Hg | 0.362** | | | |
| As | 0.716** | 0.628** | | |
| Pb | 0.816** | 0.446** | 0.751** | |
| Cd | 0.849** | 0.529** | 0.754** | 0.876** |

** P<0.01

I.L.については鉛およびカドミウムが高い相関を示したのに対して、総水銀は0.362と小さい相関係数であった。重金属間では鉛とカドミウムが高い相関で、また総水銀については砒素が鉛、カドミウムよりもやや相関係数が大きかった。

4. 考 察

宇陀川水系の底質中水銀に関しては、神戸大の喜田村ら²⁾、あるいは当衛生研究所の市村ら³⁾の調査報告があり、いずれもこの地区固有の地質学的特性に加え、水銀の採掘・精錬等の人為的活動による影響の大きかったことが指摘されている。すなわち大和鉱山は盛業時、たんに水銀の採鉱にとどまらず、国の内外から鉱石を搬入し大々的に水銀精錬を行ってきたが、その精錬排水は図1矢印の地点で芳野川に放流されていたのである。喜田村らは昭和46年2月の調査で、この鉱山排水口およびそれより下流の三宮寺橋の底質中総水銀濃度がそれぞれ17.6および54.9 $\mu\text{g/g}$ であったと報告している⁴⁾。その後、同鉱山の施設改善さらには閉山によって以上の値は大巾に低下したが、当衛生研究所の継続調査によれば、この両地点は今なお宇陀川水系の中で常に高い値を示している。

この水銀鉱染が県民の健康上の問題となるのは、三宮寺橋より下流約15kmに室生ダムの控えていることである。このダム湖水は県営水道の上水源として毎秒約1トンの割合で取水され、約10万人の飲料水となっている。したがって室生ダムの安全性を保証する意味からも、底質に含まれた水銀の移動⁵⁾を含め、その挙動を把握しておく必要がある。

今回の調査地域V, VIブロックは鉱山排水口から三宮寺橋までに相当し、特にこの両ブロックについては、鉱山排水の影響を明らかにするために、河川を右岸、中央、左岸の3帯に細分している。旧鉱山排水口はVブロック起始部の右岸に開口していたわけであるが、Vブロック右岸では総水銀が11.7 $\mu\text{g/g}$ と今回調査の最高値を記録、また右岸14地点の平均値も4.36 $\mu\text{g/g}$ と、他のブロックに比べ格段に高い(表1)。しかしながら左岸では最高値2.93 $\mu\text{g/g}$ 、平均値1.85 $\mu\text{g/g}$ と上流部よりも高いが、右岸に比べてはるかに低く、鉱山排水の影響が判然としている。VIブロックでは、右岸、左岸の平均値がそれぞれ2.69, 2.22 $\mu\text{g/g}$ とその差が少なくなり均等化してきているか、なお全体として高値を維持している。三宮寺橋以下宇陀川に合流するまでのVIIブロックでは、14地点の平均値が1.64 $\mu\text{g/g}$ と、上流のI, II, III, IVブロックよりやや高い。しかしこれも宇陀川合流後、室生ダムまでのVIIIブロックでは1.01 $\mu\text{g/g}$ と上流部に

表3 各河川底質中の重金属(ppm)

| | T-Hg | As | Pb | Cd | 備 考 |
|-----------------------|---------------------|-------------------|------------------|---------------------|----------------|
| 長良川(I) ⁷⁾ | 0.01-0.04 (0.02) | 1.4-24. (9.7) | 8.4-27. (17) | 0.19-0.55 (0.36) | 上流域 |
| 長良川(II) ⁷⁾ | 0.33-0.57 (0.18) | 1.5-11. (6.2) | 10.-180. (54) | 0.31-4.0 (1.2) | 都市域 |
| 広島県の河川 ⁸⁾ | 0.03-0.31 (0.11) | — | 6.0-120. (42) | 0.0-0.97 (0.42) | 対照値 |
| 大和川(奈良県) | 0.08-2.2 (0.54) | 0.0-11. (3.9) | 6.2-110. (32) | 0.06-1.9 (0.59) | 昭和54年度 調査平均 |
| 芳野川 | 0.04-11.7 (1.4) | 0.0-20.4 (6.4) | 5.1-36. (16) | 0.03-0.63 (0.26) | 著者らの 全平均 |

最小値-最大値 ()内は平均値

近似した値となり、かつて排出された水銀が下流に行くにしたがい漸減していることがわかる。

次に、砒素であるが、砒素は随伴鉱物として水銀鉱石に含まれていることが多く、表2で示したように総水銀と砒素との相関が鉛、カドミウムよりも高いことがうなづけよう。再び大和鉱山と関連したことになるが、昭和41年頃、チェコから輸入した水銀鉱石に砒素が多く含まれていたため、その精錬によって同鉱山周辺の樹木、農作物に著しい砒素煙害を生じている⁶⁾。図3に示したV、VIブロックでの砒素高値は、総水銀と同様、地域特性に鉱山活動の影響が付加されたものと解される。そして、宇賀志川一帯の水銀および砒素高値も、旧神生鉱山の活動に関係づけることができよう。

一方、鉛とカドミウムは水銀や砒素のような流域による著しい濃度差を示さず、他の河川に比べても大きな差がみられない。ただ上流より下流で若干高くなっているが、長良川を調査した高橋ら⁷⁾も、下流部で鉛、カドミウム濃度の上昇することを認めている(表3)。また、奈良県の場合でも、芳野川よりも都市型に近い大和川で高く、宇陀川水系の鉛、カドミウムは鉱山に関係のないものと結論される。

以上のように宇陀川水系なかでも芳野川は、水銀鉱床という地域特性から河川底質中の総水銀濃度が高く、鉱山とは無関係の上流部や支川においても0.5 μg/gを越す地点が少なくない。そして鉱山排水口以下三宮寺橋までは、旧鉱山の精錬排水の影響を受け、異常に高い値を示しているが、これも拡散され宇陀川に合流後はバックグランド値に近いものとなっている。すなわち、大量の底質中水銀が、いままぐ室生ダムに流入する危険性は考えられない。

人体危害の面から水銀を採上げるとなれば、水銀の存在形態^{9,10)}と食物連鎖¹¹⁾の二面を考慮する必要がある。底質中水銀の大部分は安定したHgSとして存在し、健康上問題となるメチル水銀は含まれている量もごくわず

かである。このメチル水銀は衆知のとおり主として微生物によって生成されたものであるが、一方では分解機構も存在し、両者相互作用の結果、メチル水銀の量はほぼ一定の状態にあるといわれている¹¹⁾。本調査でのメチル水銀量は、総水銀に対して平均1.2%と一般の報告に比べてやや高くなっているが、室生ダムに到る下流部ではほとんどが0.5%以下となっている。宇陀川水系に棲息する魚類等の水銀量測定は、水産庁の委託検査として当衛生研究所が昭和48年以降、継続実施している。フナ、オイカワ、カワムツ、ムギツク等の総水銀量は一般河川のそれよりも約1桁高く、昭和53年度の調査¹²⁾では、最高0.89 ppm、平均0.34 ppm、そのうち70~90%がメチル水銀である。しかしながら、以上は日常的な食用魚でなく、また摂取することのないよう県も警告している。そして食用に供される鮎については、放流かつ年魚ということから、総水銀量の平均は0.03~0.05 ppmと全国値と変わりなく、食物連鎖を通しての人体影響はまず無視してよいものであろう。

底質中の重金属は、河川の流れに従って徐々に移動する。溝洩ら¹³⁾は、底質粒子が小さくなるほど単位重量当りの水銀量が増し、粒径0.07mm以下では有機物の混入もあって水銀量が著しく増加すると述べている。現在著しい水銀汚染はV、VIブロックに限られているが、大雨後の増水や河川工事によって微細底泥が巻き上げられ、その量はともかく、河川水に混って急速にダムへ流入する可能性はあり得る。また、湖底における水銀の挙動はなお解明されぬ点が残されており、今後ともダム湖を含め宇陀川水系の追跡調査が必要と思われる。

5. ま と め

旧水銀鉱山地域を流れる芳野川を中心に河川底質中の重金属濃度分布調査を行ない、鉛・カドミウムについては一般河川底質の濃度領域に近似しており、また旧鉱山との関連性はみられなかった。

一方、総水銀・砒素については現在でも旧大和鉱山の精錬排水口から三宮寺橋にかけての流域で一桁以上高い濃度で検出された。しかしながら、それより下流の室生ダムに到る流域では漸減傾向を示し、ダム附近の河川底質では総水銀 $0.1 \mu\text{g/g}$ 、砒素 $1 \mu\text{g/g}$ 以下と旧鉱山の影響は認められなかった。

なお、本論文の要旨は第7回環境保全・公害防止研究発表会および第39回日本公衆衛生学会総会において発表した。

一引用文献一

- 1) 石垣参策他・「日本地方鉱床誌・近畿地方」, pp. 57~66, 朝倉書店, 東京, 1973.
- 2) 喜田村正次他・「水銀」, pp. 137~139, 講談社, 東京, 1976.
- 3) 市村国俊他・水銀鉱床による奈良県の環境汚染(第1報) 河川水および河川底質の水銀, 日本公衛誌, vol. 26, No. 5, pp. 263~269, 1979.
- 4) 宇陀川水系水銀調査報告書(第2回), 奈良県水道局, 1971.
- 5) 北尾高嶺他・底泥の移動にともなう水銀の輸送, 環境技術, Vol. 6, No. 6, pp. 446~449, 1977.
- 6) 辻元正他・水稲に対する砒素鉱害に関する調査研究, 奈良県農業試験場研究報告, No. 2, pp. 56~66, 1968.
- 7) 高橋寛, 加藤邦夫・河川底質中の重金属について(第2報) 長良川水域における重金属, 岐阜公研年報, No. 5, pp. 54~58, 1976.
- 8) 村上剛他・底質中の重金属に関する研究(第1報) 対照値の選択, 衛生化学, Vol. 21, No. 5, pp. 275~281, 1975.
- 9) R. Wollast et al. Behavior of Mercury in Natural Systems and Its Global Cycle, Environ. Sci. Res. No. 7, pp. 145~166, 1975.
- 10) 園田洋次他・土壌・作物系における重金属の挙動について(IV) 河川底質土における水銀の存在形態および形態変化, 岐阜農大研報, No. 38, pp. 135~142, 1975.
- 11) 山根靖弘他「環境汚染物質と毒性・無機物質篇」, pp. 59~69, 南江堂, 京都, 1980.
- 12) 山田耕一郎他・宇陀川水系, 大和川水系魚類の水銀・セレンについて(第2報), 奈良県衛生研究所年報, No. 13, pp. 115~122, 1978.
- 13) 溝渕脩彦他・粒径別による河川底質中の重金属の挙動, 全国公害研会誌, Vol. 5, No. 2, pp. 81~86, 1980.