

大阪湾海底堆積物の重金属汚染

陶 正史*・柴山信行*・峯 正之*・岩本孝二*・当重 弘*・松本敬三*

HEAVY METAL POLLUTION OF BOTTOM SEDIMENTS IN OSAKA BAY

Masashi Sue,* Nobuyuki Shibayama,* Masayuki Mine,* Koji Iwamoto*
Hiroshi Toju* and Keizo Matsumoto*

Received 1982 September 7

Abstract

The horizontal and vertical distributions of chromium, zinc, copper, lead and nickel in the sediments in Osaka Bay were determined. Judging from the results of the sedimentation rates determined by ^{210}Pb dating technique, the pollution of the sediments by these heavy metals seemed to have been occurring since about 1900-1930. The concentration of these heavy metals at each sampling station was constant in the deeper part of the vertical distribution. This constant value was taken as the background concentration at each station considering the sedimentation rate. The amounts of artificial accumulation of these heavy metals were estimated at each station by integrating the values which exceeded the background concentrations. These values were 0-1,800 for chromium, 0-12,000 for zinc, 0-2,100 for copper, 0-3,300 for lead, and 0-140 for nickel in units of $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ respectively. Moreover they were higher at the head part of the bay.

From the horizontal distribution of these values, the total amounts of artificial accumulation of the heavy metals in Osaka Bay were respectively found to be 4,400 tons for chromium, 30,000 for zinc, 5,900 for copper, 7,800 for lead, and 400 for nickel. These values were nearly equal to the values of Tokyo Bay, but were several times higher than the values of Ise Bay except the one for nickel.

Key words: Pollution, Heavy Metal, Osaka Bay, ^{210}Pb .

1. はじめに

大阪湾には沿岸部に大都市及び大規模工業地帯があり、また、地勢的にかなり閉鎖性の高い湾であるため、生活排水及び工場排水による大阪湾の海洋汚染は相当に進行しているものと思われる。海洋汚染の実態とその推移を定量的に把握し、更に将来予測に関する知見を得るためには、汚染物質の負荷及び海洋環境中におけるその物

* 海象課海洋汚染調査室 Marine pollution research laboratory, Oceanographic Division

理的・化学的・生物学的挙動を解明し、汚染物質の物質収支を明らかにすることが必要であるが、これまでのところこのような観点に立った調査研究は非常に少ない。特に海水中の重金属汚染については超微量重金属の分析方法が十分に確立していなかったこともあり、過去のデータは信頼のおけるものが少なく、海水汚染の推移を定量的に把握することはすぶる困難である。一方、内湾域における海底堆積物の重金属汚染については、比較的多数の調査研究がこれまでにに行われており、大阪湾についても城ほか(1974)、西村及び熊谷(1974)、Kawakami・Nishimura(1976)、地質調査所(1976)、及び水路部(1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981)の報告等の調査研究をみることができる。しかし、その大部分は表層堆積物の汚染の現況調査に関するものであり、汚染状態の推移を明らかにするような調査研究については、海水に関する調査と同様にほとんどみるべきものはない。

最近になって、松本及び横田(1976, 1977, 1978a, b)により、東京湾と大阪湾の海底堆積物の堆積速度及び海底堆積物中の重金属等の鉛直分布に関する研究が行われ、その結果、単位面積当たりの重金属の人為的堆積量として堆積物中の重金属汚染の推移を定量的に把握する方法が報告された。

著者らは松本ほかの方法を基にして、東京湾及び伊勢湾全域の単位面積当たりの重金属の人為的堆積量を求め、これらの値から湾内全域に堆積した重金属の総量を報告したが(陶ほか1981, 1982)、本報告は大阪湾について海底堆積物の堆積速度を求め、重金属の鉛直分布から過去の汚染状態の時間的推移を推測するとともに、大阪湾全域に堆積した重金属の総量を推算した結果をとりまとめ、合わせて東京湾、伊勢湾及び大阪湾の三湾について汚染度の比較を行ったものである。

2. 試料及び分析方法

(1) 試料採取

試料の採取は、昭和56年2月、測量船「拓洋」で行い、25点の表層堆積物試料及び13点の柱状堆積物試料を採取した。試料採取点を第1図に示す。表層堆積物の採取はスミスマッキンタイヤ採泥器を使用し、堆積物の表層0～1cmを分析用試料とした。また、柱状堆積物の採取には内径9.5cmのプラスチック製内管付の重力式柱状採泥器を用い、採取後、直ちに所定の各深さで1cmの厚さに切断し、分析用試料とした。

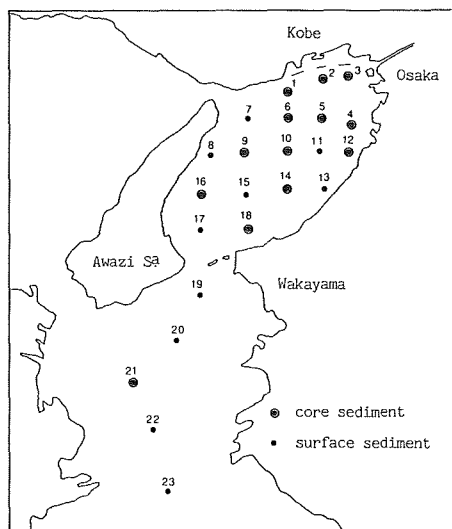


Figure 1 Sampling station in Osaka Bay

(2) 分析方法

堆積物試料は含水量を求めた後、110°Cで乾燥し、振動ボールミル（タングステンカーバイド製ポット）で粒径0.05mm以下に粉碎した。これをアルミリング法により30ton/cm²の圧力で成型し、重金属分析用試料とした。重金属の定量は蛍光X線分析装置（理学電機工業製 Geigerflex3064）を用い、クロム・亜鉛・銅・鉛及びニッケルについて分析を行った。堆積物試料の組成の違いに基づくマトリックス効果の補正は、バックグラウンド・ピーク比を用いた検量線法により行った。

また、²¹⁰Pbの分析は松本及び横田（1978a）の方法に従い、鉛を分離・精製の後、娘核種の²¹⁰Biのβ線を低バックグラウンドガスフローカウンタ（ALOKA製LBC-451型）により測定して求めた。

3. 結果及び考察

(1) 重金属の水平分布

堆積物の表層0～1cmにおける重金属濃度の水平分布を第2（a～e）図に示す。いずれの重金属についても湾奥部で高く、友ヶ島水道以南では概して低い値がみられた。この傾向は海洋汚染調査報告第5号（水路部1979）に報告された昭和52年調査結果における脂肪族炭化水素、PCB、水銀及びカドミウムの分布と同様であった。

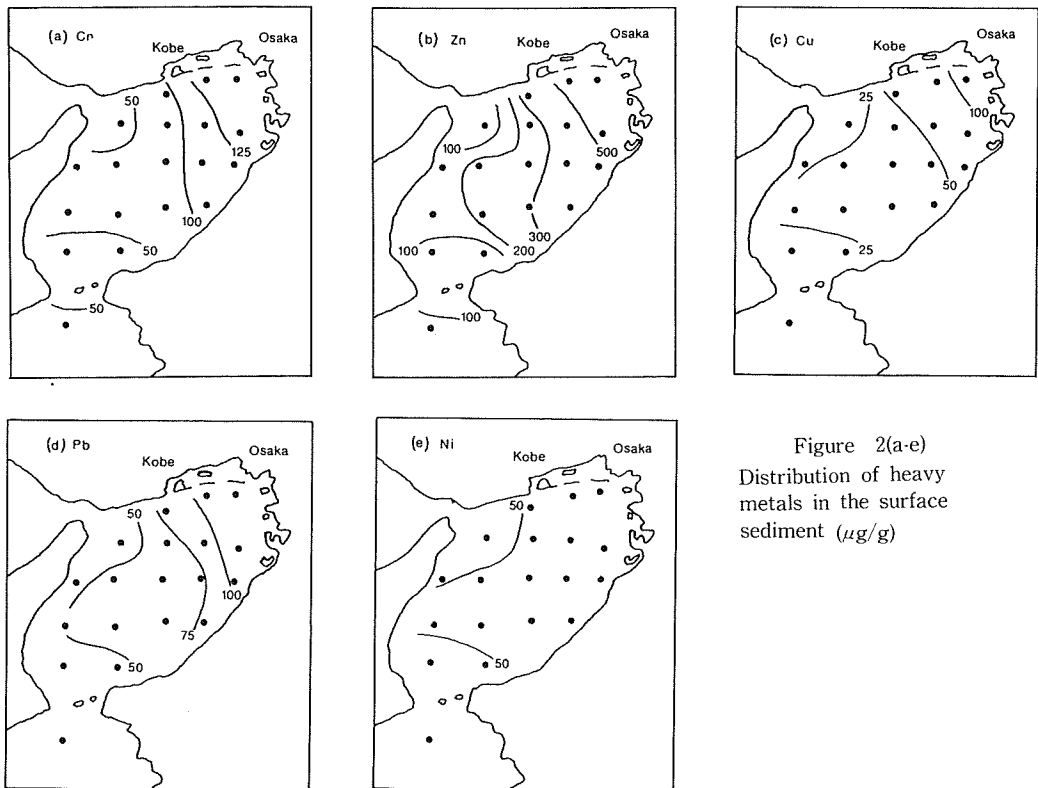


Figure 2(a-e)
Distribution of heavy
metals in the surface
sediment ($\mu\text{g/g}$)

(2) 堆積速度

沿岸海域の海底堆積物には海洋環境に負荷された重金属のかなりの部分が沈積しており、もし、浚渫、投棄及び波浪による堆積物の攪乱、海潮流による堆積物の再移動、ベントスによる混合・攪拌等の堆積層の乱れが

なければ、堆積物中には重金属の鉛直分布の形で過去の汚染の歴史が記録されているはずである。従って、海底堆積物の堆積速度が与えられれば、堆積物中の鉛直分布を明らかにすることにより、過去の汚染状態の推移を年代的に推測することが可能である。

海洋汚染のように100年以内の堆積速度を求めるためには、放射性鉛 (^{210}Pb) を用いる方法が一般的に行われている。(杉村及び三宅1974, 松本及び横田1977, 1978a, b, 松本1979, 松本及び富樫1980, 陶ほか1982) ^{210}Pb を用いた堆積速度は、堆積物粒子と ^{210}Pb の供給量が一定であり、 ^{210}Pb の堆積後の再移動がないことを条件として次式で与えられる。(松本及び横田1978a)

$$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(Z) = ^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(0) \exp(-\lambda Z/S) \quad (1)$$

ここで、 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(Z)$ は深さ $Z(\text{cm})$ の堆積物中の過剰の ^{210}Pb 量 (cpm/g), すなわち深さ Z における ^{210}Pb 量から堆積物中にバックグラウンドとして含まれている ^{210}Pb 量 (堆積物中で ^{210}Pb が完全に放射壊変する十分な深さでの ^{210}Pb 量) を差し引いた値, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(0)$ は堆積物表層における過剰 ^{210}Pb 量, λ は ^{210}Pb の壊変定数 (0.0311年), S は堆積速度 (cm/年) である。深さ Z に対して $\log(^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(Z))$ の値を描画すれば直線の傾きから堆積速度 S を求めることができる。

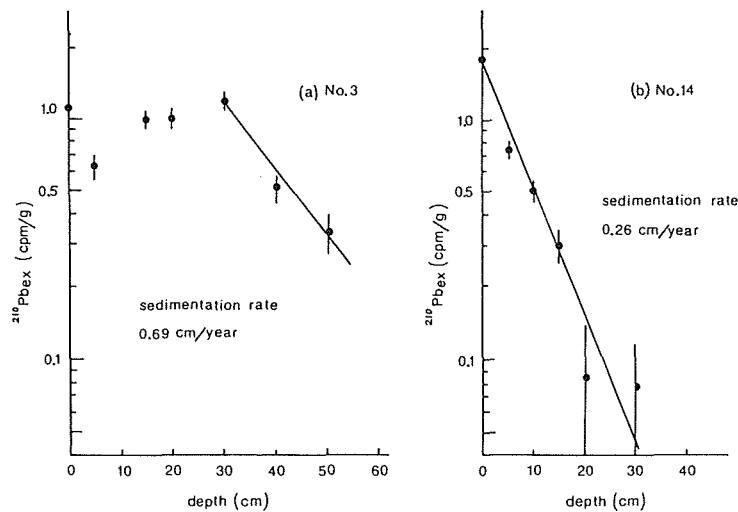


Figure 3(a-b) Sedimentation rate at No. 3 and No. 14

第3 (a-b) 図には湾奥部の No. 3 点及び湾南東部の No. 14 点における $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ の鉛直分布を示す。図から明らかのように、No. 14 点では $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ は深さに対して直線的に減少しているが、No. 3 点では表層 30~31 cm 以深で直線的に減少しているものの 30~31 cm 以浅では $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ の分布に乱れがみられる。このことは、No. 3 点の表層付近の堆積層に何らかの乱れがあったことを推測させる。図の直線の傾きから堆積速度を求めると No. 14 点では 0.26 cm/年、No. 3 点の 30~31 cm 以深では 0.69 cm/年という値が得られる。第 4 図にはこのようにして求めた湾内各点の堆積速度の分布図を示す。これらの値は、松本及び横田 (1978a) が求めた大阪湾内の 0.12~0.61 cm/年という堆積速度と同程度の値である。

No. 3 点の表層付近の攪乱層の堆積に要した時間 t (年) は、表層付近と深層における堆積物粒子の堆積量 w ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{年}$) に変化がないという仮定を置くことにより次式により求めることができる。(松本及び横田 1978a)

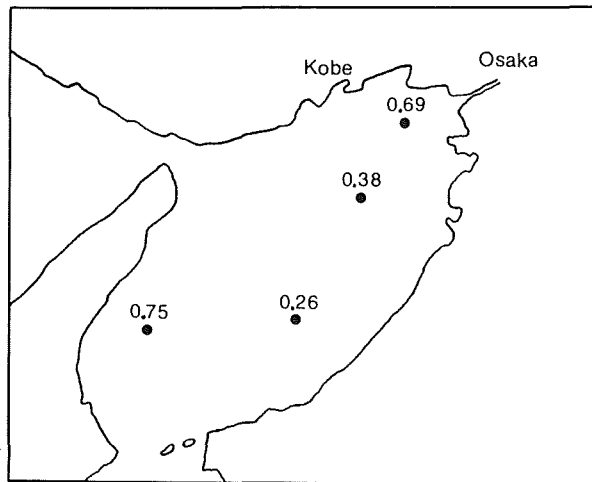


Figure 4 Sedimentation rate (cm/year) in Osaka Bay

$$t = \frac{\int_0^z (1 - \phi) \rho_s dZ}{w} \quad (2)$$

ここで、 Z (cm) は攪乱層の深さ、 ϕ は堆積物の現場における間隙率、 ρ_s は堆積物粒子の密度 (g/cm^3) である。また、堆積物粒子の堆積量 w は攪乱層以下の間隙率がほぼ一定であれば、堆積速度 S (cm/年) を用いて次式により求めることができる。

$$w = S(1 - \phi)\rho_s \quad (3)$$

このようにして求めた No. 3 点の 30~31 cm 以浅の攪乱層の堆積に要する時間は約 33 年であった。

堆積物試料によっては圧縮効果により各深さの間隙率に大きな差がみられることがある。このような場合には堆積物の深さと年代の直線関係がくずれることになるが、堆積速度 S (cm/年) の代わりに堆積量 w ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{年}$) を用いることにより各深さにおける年代を明らかにすることができる。今回の試料については深さと年代の間の直線関係が比較的良好であったので堆積速度 S (cm/年) を用いて年代を明らかにした。

(3) 重金属濃度の鉛直分布

堆積物中の重金属濃度の鉛直分布を第 5 (a-d) 図及び第 6 (a-i) 図に示す。なお、第 5 (a-d) 図には図の右側縦軸に堆積速度から求めた年代を示してある。湾奥部の No. 3 点では表面から 60~70 cm の深さから徐々に

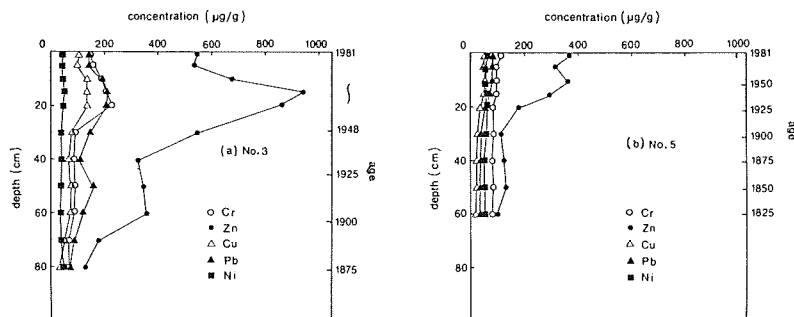


Figure 5(a-b) Vertical distribution of heavy metals in sediment cores

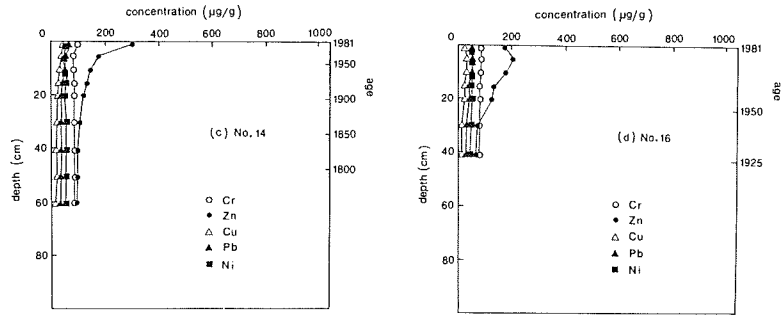


Figure 5(c-d) Vertical distribution of heavy metals in sediment cores

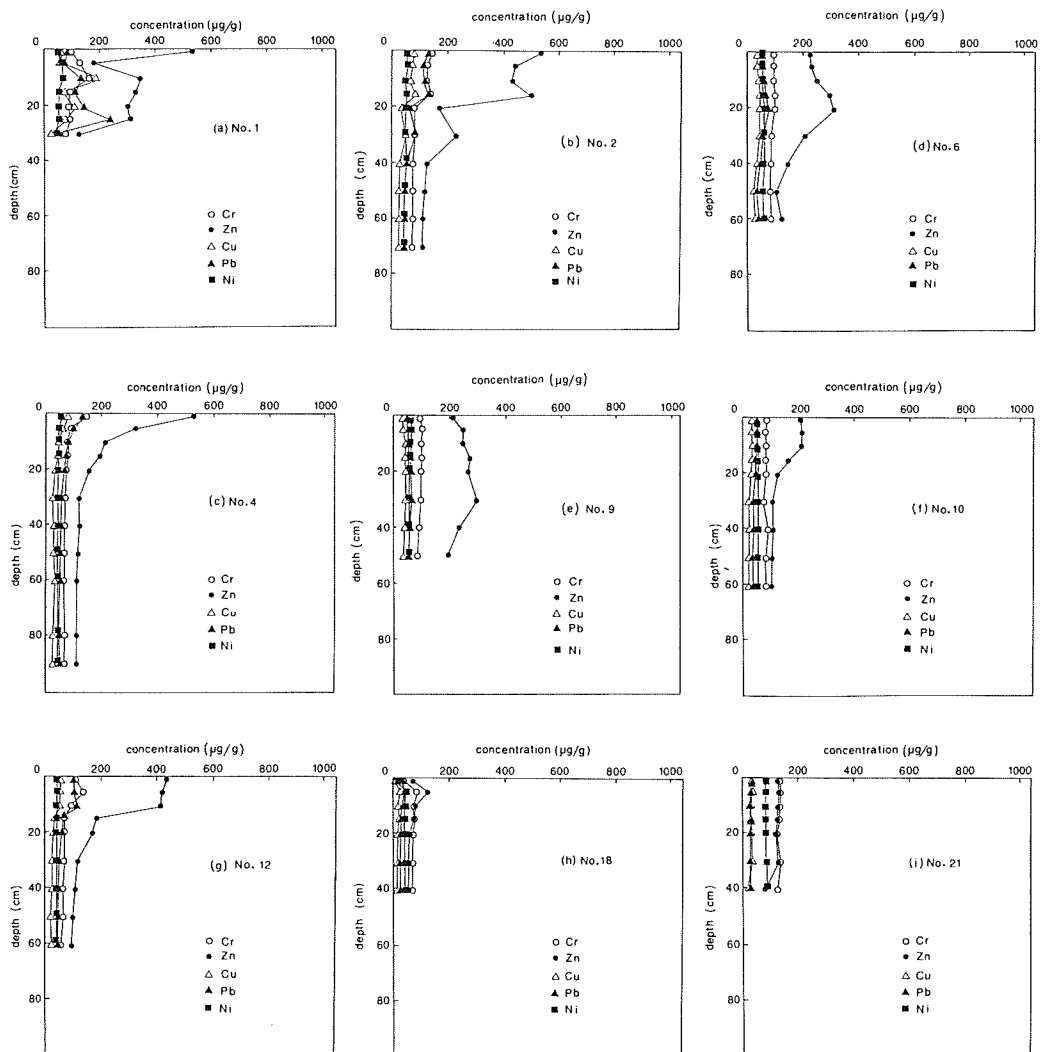


Figure 6(a-i) Vertical distribution of heavy metals in sediment cores

重金属濃度が増加し始め、40cmの深さから急激に増加して15~20cmの深さで極大となり、これより表層では減少傾向にある。これを年代的にみると1900年頃から重金属汚染が始まり1930年頃から急激に汚染が進行していることが分かる。表層付近の重金属汚染については攪乱層のため年代を特定することができない。ほかの調査点についてもNo.3点と同様に1900年頃から汚染が始まり1920~1930年頃から汚染が著しくなっていることが推察される。

図の鉛直分布から明らかなように、湾内の各調査点ではいずれも表層又は表層付近に重金属濃度の極大を持つ分布を示し、いずれも亜鉛の濃度分布が著しい変化傾向を示している。また、紀伊水道のNo.21点では表層から深層まで重金属濃度は均一であり、人為的な汚染は認められない。

(4) 重金属のバックグラウンド濃度

各調査点の重金属濃度の鉛直分布は、いずれもある深さから下方でほぼ一定値をとるようになるが、この一定値は堆積速度から考えて人為的汚染が始まる以前の濃度、すなわち、バックグラウンド濃度を示すものと考えられる。バックグラウンド濃度は各調査点ごとに若干の差がみられるが、これは堆積物の粒度組成あるいは鉱物組成の違い、すなわち堆積物を構成する成分が、砂質、粘土質あるいは貝殻質のいずれであるか、また、その供給源の地理的位置に関係するものと考えられる。そこで、各調査点の測定結果のうち、紀伊水道のNo.21点及び粒度組成が大きく異なるNo.16点及びNo.18点の各測点を除いた泥質堆積物中のバックグラウンド濃度範囲を第1表に示す。

Table 1 Background concentration of heavy metals in the sediment

heavy metal	background concentration($\mu\text{g/g}$)		
	Osaka Bay	Ise Bay	Tokyo Bay
chromium	60 - 85	45 - 70	70 - 100
zinc	90 - 110	80 - 110	90 - 120
copper	20 - 25	15 - 25	40 - 60
lead	35 - 50	30 - 55	35 - 60
nickel	40 - 55	30 - 50	45 - 60

表から大阪湾内の泥質堆積物中の重金属のバックグラウンド濃度は一定の範囲内にあることがうかがえる。第1表には東京湾及び伊勢湾の泥質堆積物中のバックグラウンド濃度(陶ほか1981, 1982)も合わせて示したが、この結果によれば亜鉛、鉛及びニッケルは各湾とも同程度の値であるが、銅については大阪湾は東京湾の約1/2程度で伊勢湾と同じレベル、大阪湾のクロムは東京湾と伊勢湾の中間程度であることが分かる。

(5) 重金属の単位面積当たりの人為的堆積量

ある調査点について、過去にさかのぼって重金属汚染状況を表わす一つの指標として単位面積当たりの人為的堆積量 P ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)があり、次式によって与えられる。(松本及び横田1978a)

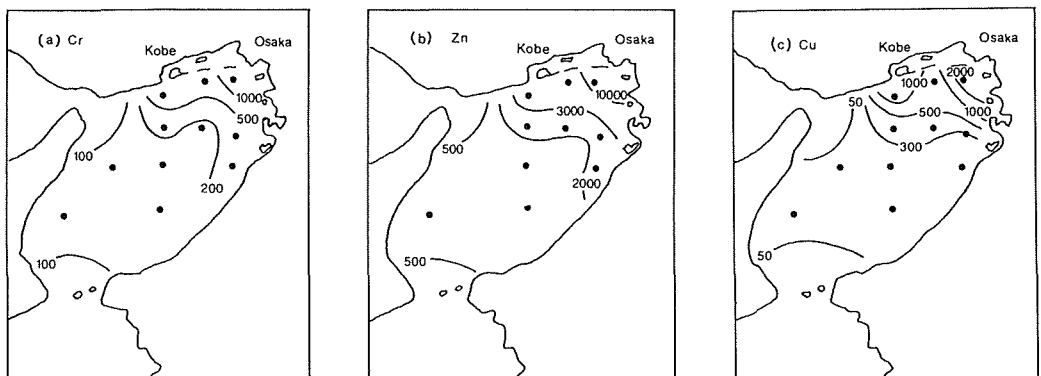
$$P = \int_0^{\infty} (C - C_{\infty}) \rho_s (1 - \phi) dZ \quad (4)$$

ここで、 C は堆積物中の重金属濃度 ($\mu\text{g/g}$)、 C_{∞} はバックグラウンド濃度 ($\mu\text{g/g}$)、 ρ_s は堆積物粒子の密度 (g/cm^3)、 ϕ は堆積物の現場における間隙率、 Z は深さ (cm)である。人為的堆積量 P はバックグラウンド濃度を越えて負荷された重金属について鉛直方向に積算したものである。この P 値を今回の調査結果によって各調査点ごとに求めてみると第2表に示すような結果を得た。これらの結果によれば、人為的堆積量としてクロム

0~1,800 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 亜鉛0~12,000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 銅0~2,100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 鉛0~3,300 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 及びニッケル0~140 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のような堆積量分布があることが分かる。P値の水平分布を第7(a-e)図に示すが、いずれの重金属についても湾奥部、特に大阪湾及び神戸港の沖で高く、湾中央部・湾口部では比較的低い値であった。第2図に示した表層濃度の水平分布は大阪港を中心として湾中央部に広がっているが、P値では大阪港及び神戸港の2点を中心として湾中央部に広がっている。このことは過去において神戸港付近で高い重金属汚染があったことを示しており、P値の水平分布は大阪府水産試験場が昭和48年に行った表層堆積物中の重金属濃度の水平分布（城ほか1974）とよく一致している。また、著者らが東京湾及び伊勢湾で求めたP値（陶ほか1981, 1982）を第2図に合わせ示したが、これらと比較すると大阪湾のP値はニッケルを除いて伊勢湾の数倍で東京湾とほぼ同じレベルであることが分かる。

Table 2 Artificial accumulation of heavy metals in the Sediment of Osaka Bay

station No.	artificial accumulation ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)				
	chromium	zinc	copper	lead	nickel
1	740	3,700	1,400	1,500	140
2	520	3,900	570	900	40
3	1,800	12,000	2,100	3,300	70
4	210	1,800	280	400	20>
5	190	2,800	390	430	20>
6	230	300	360	410	20>
9	200	—	110	180	30
10	700	1,400	190	190	0
12	350	2,600	230	540	20
14	20	1,100	210	110	20>
16	100	1,900	300	340	40
18	130	580	80	140	20>
21	0	0	0	0	0
Tokyo Bay	30-2,900	100-8,600	40-2,500	70-1,700	30-250
Ise Bay	0- 510	0-1,700	0- 760	0-1,200	0-160

Figure 7(a-c) Distribution of artificial accumulation of heavy metals in the sediment ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

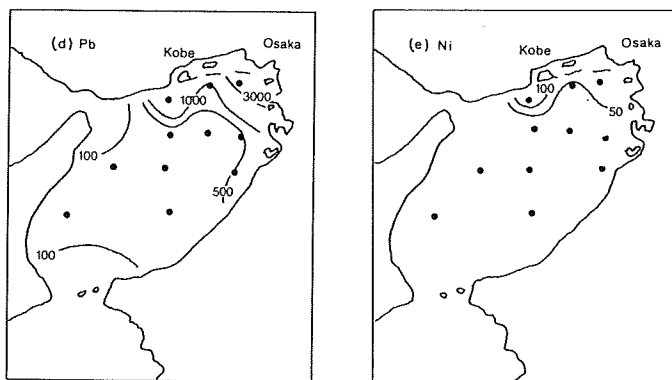


Figure 7(d-e)
Distribution of artificial
accumulation of heavy metals
in the sediment ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

(6) 重金属の人為的総堆積量

湾内に人為的に堆積した重金属の総量は第7(a-e)図の等値線で囲まれた面積にそれぞれのP値の平均値を乗じて積算すれば求めることができる。(半谷及び相沢1973, 陶ほか1981, 1982)このようにして明石海峡と友ヶ島水道に囲まれた大阪湾内に人為的に堆積した重金属の総量を計算した結果を第3表に示した, すなわち亜鉛の堆積量が30,000トンと最も多く, クロム, 銅及び鉛は一けた下がったところで並んでおり, ニッケルは400トンと更に一けた下がった堆積量が求められた, この結果を東京湾及び伊勢湾の値(陶ほか1981, 1982)と比較すると, 大阪湾の値は東京湾とほぼ同程度であり, ニッケル以外の重金属については伊勢湾の数倍の堆積量であった.

Table 3 Total artificial accumulation of heavy metals in the sediment

heavy metal	total artificial accumulation(ton)			O/T	O/I
	Osaka Bay(O)	Tokyo Bay(T)	Ise Bay(I)		
chromium	4,400	5,300	1,000	0.8	4.4
zinc	30,000	21,000	4,800	1.4	6.3
copper	5,900	3,400	1,200	1.7	4.9
lead	7,800	4,500	1,300	1.7	6.0
nickel	400	600	300	0.7	1.3

4. おわりに

海洋への重金属負荷量のデータはCOD負荷量に関するデータと比較して極めて不十分な現状であり, 本報告では負荷量と堆積量との関係について議論するまでに至っていないが, 最近になって河川・大気・雨及び海水中の重金属濃度について信頼できる値が蓄積され始めており, 総堆積量に関する研究を一定期間をおいて繰り返すことにより, 負荷量と海底堆積物中への沈積量に関する物質収支の一面を明らかにすることも今後は可能となるであろう. また, 堆積物と海水の間における重金属の沈澱・溶出サイクル等の更に専門的な研究を行うことにより, 総堆積量から過去の重金属負荷量を推定し, CODについて現在行われている総量規制を重金属にまで拡大するための基礎資料にすることも可能となるであろう.

最後に, 試料採取に従事した測量船「拓洋」の船長以下乗組員の方々, 及びこの小論を草するに当たっていろいろ教示下さった塩崎愈海洋汚染調査室長・木村稔主任海象調査官に深く感謝する.

参 考 文 献

- 半谷高久・相沢孝子 1973：水俣湾における水銀の蓄積，半谷高久編，汚染水質機構，共立出版，東京，92-117
ページ
- 海上保安庁水路部 1975：海洋汚染調査報告，昭和47，48年調査結果
- 海上保安庁水路部 1976：海洋汚染調査報告，昭和49年調査結果
- 海上保安庁水路部 1977：海洋汚染調査報告（第3号），昭和50年調査結果
- 海上保安庁水路部 1978：海洋汚染調査報告（第4号），昭和51年調査結果
- 海上保安庁水路部 1979：海洋汚染調査報告（第5号），昭和52年調査結果
- 海上保安庁水路部 1980：海洋汚染調査報告（第6号），昭和53年調査結果
- 海上保安庁水路部 1981：海洋汚染調査報告（第8号），昭和55年調査結果
- Y. Kawakami, and H. Nishimura 1976：Benzo (a) pyrene in the sediment of Osaka Bay and Keihin Canal and its estimated sources. *J. Oceanogr. Japan.* 32, PP. 175-181
- 城久・矢持進・安部恒之 1974：大阪湾における重金属汚染の現況，大阪府水産試験場研究報告，4，1-41ページ
- 地質調査所 1976：紀伊水道沿岸部及び内海域の海底地質研究，紀伊水道に関する総合研究報告書，183-205ページ
- 西村肇・熊谷幹郎 1974：瀬戸内海の汚染，科学，44，103-109ページ
- 松本英二 1979：底泥からみた沿岸海域汚染の変遷，地質ニュース，293，27-33ページ
- 松本英二・富樫茂子 1980：噴火湾における堆積速度，日本海洋学会誌，35，261-287ページ
- 松本英二，横田節哉 1976：東京湾・大阪湾における重金属汚染の歴史，科学，46，182-184ページ
- 松本英二・横田節哉 1977：底泥からみた東京湾の汚染の歴史，地球化学，11，51-59ページ
- 松本英二・横田節哉 1978a：大阪湾底泥の堆積速度と重金属汚染，日本海洋学会誌，34，108-115ページ
- 松本英二・横田節哉 1978b：東京湾底泥の堆積速度と汚染，昭和53年日本海洋学会秋季大会講演要旨集，177ページ
- 陶正史・峯正之・岩本孝二・当重弘 1981：東京湾海底堆積物の重金属汚染，水路部研究報告，16，83-93ページ
- 陶正史・柴山信行・峯正之・岩本孝二・当重弘・稲積忍 1982：伊勢湾海底堆積物の重金属汚染，水路部研究報告，17，379-393ページ
- 杉村行男・三宅泰雄 1974：東京湾海底土の²¹⁰Pb法による堆積速度の研究，昭和49年日本海洋学会秋季大会講演要旨集，145ページ