

大阪湾における底質重金属濃度と底質環境との関係

長岡千津子,^{1a} 山本義和,^{1*} 江口さやか,¹ 宮崎信之²

2003年4月1日受付, 2003年11月4日受理

¹神戸女学院大学人間科学部, ²東京大学海洋研究所大槌臨海研究センターRelationship between distribution of heavy metals and
sedimental condition in the sediment of Osaka BayCHIZUKO NAGAOKA,^{1a} YOSHIKAZU YAMAMOTO,^{1*}
SAYAKA EGUCHI¹ AND NOBUYUKI MIYAZAKI²¹*School of Human Sciences, Kobe College, Nishinomiya, Hyogo 662-8505, ²Otsuchi Marine Research Center,
Ocean Research Institute, The University of Tokyo, Otsuchi, Iwate 028-1102, Japan*

The concentrations of heavy metals (Hg, Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Mn, Cr, Fe) were determined in surface sediment samples collected from Osaka Bay and Otsuchi Bay, Japan in 2000. Mean concentrations ($\mu\text{g/g}$ dry wt) of heavy metals in sediments from Osaka Bay were as follows: Hg 0.34; Cd 1.23; Cu 44.9; Zn 242; Pb 57.8; Ni 37.8; Mn 888; Cr 49. The concentrations of heavy metals were higher in sediments from the northeastern parts of Osaka Bay. This is probably due to industrial and domestic wastewater delivered by rivers through large cities. Highly significant correlation coefficients were observed among the concentrations of heavy metals except for Mn. Mean levels of heavy metals in sediments of Osaka Bay were several times higher than those of Otsuchi Bay which is a non-industrialized area.

The distribution patterns of heavy metals, ignition loss and chemical oxygen demand were fairly similar, and inversely correlated with those of sediment grain-size in Osaka Bay. From these results, it is considered that the sediment grain-size and organic substance contents are probably the crucial parameters that control the concentration of heavy metals except for Mn.

キーワード：大阪湾, 底質, 重金属, 粒度組成, 有機物, 硫化物

大阪湾は瀬戸内海の東部地域に位置し、北東から南西方向に約 60 km の長軸と北西から南東方向に約 30 km の短軸をもつ楕円形の閉鎖性内湾である。北東の湾奥部には大阪の都市域を流れる淀川や大和川が流入し、背後に工業地帯と大都市部が位置している。また、湾口が狭く、海水の循環が制限されていることから、陸上から負荷される環境汚染物質の多くが湾内で滞留していると予想される。

大阪湾での水環境調査は数多く実施され、今日まで多くの研究成果が得られている。底質は水質に比べて安定しているので、少ない調査回数で環境汚染の実態把握が可能であり、重金属に関しては環境水中の濃度は低くても、底質には高濃度に蓄積される場合が多いので分析の

面でも優位である。大阪湾の底質重金属濃度の分布や推移についても数多くの調査報告がなされている。¹⁻⁶⁾ 城ら²⁾は、重金属汚染の著しい 1970 年代における大阪湾の重金属汚染や有機汚染など、底質の状況についての詳細な報告をしている。さらに、駒井ら⁵⁾は、大阪湾を含む瀬戸内海における 1980 年代前半と 1990 年代前半の重金属濃度の変化について報告している。我々⁶⁾も 1990 年に環境調査を行い、大阪湾における重金属濃度の水平分布や鉛直分布についての研究データを得た。その後、阪神地域では環境規制と排水処理技術の向上によって COD 排出量が低下し、排水中の Cu, Zn 等の重金属濃度も低下している。⁵⁾ また、重金属の排出と関係が深い鉄鋼業の生産停止や減産の影響も十分に考えられ

* Tel : 81-798-51-8659. Fax : 81-798-51-8659. Email : y-yamamo@mail.kobe-c.ac.jp

^a 現所属：三菱マテリアル資源開発㈱ (Mitsubishi Materials Natural Resources Development Corporation, Saitama 330-0835, Japan)

る。これらのことと、前回の調査からは年月が経過していることを考え合えると、近年の大阪湾での底質重金属濃度の現況調査を行うことが、大阪湾の環境変化を評価する上で重要と思われる。

そこで、大阪湾での重金属汚染の現状把握をするために湾全域から表層泥をサンプリングし、重金属の水平分布を調べるとともに、過去の調査結果と比較検討した。また、環境汚染は相対的なものなので、比較対照として海水の交換が行われやすく、環境負荷が少ない岩手県大槌湾においても表層泥の重金属を測定した。さらに大阪湾における底質の粒度組成、強熱減量、COD、硫化物を測定し、重金属濃度との相互関係から底質環境が重金属の蓄積に及ぼす影響について考察した。

調査地点および分析方法

調査地点 大阪湾の調査は2000年度瀬戸内海区水産研究所のしらふじ丸航海計画の一端として、2000年4月25、26日に行った。調査地点はFig. 1に示すように、大阪湾全域の22地点において採泥を試みた。底質試料はスミス・マッキンタイヤー型採泥器によって採泥し、表層の0~5 cmをプラスチック容器に入れて-30℃で冷凍保存した。なお、St. 6では岩石が多いために採泥できなかった。大槌湾の底質試料は、東京大学海洋研究所大槌臨海センターの調査船を利用して、2000年7月24日にFig. 2に示した7地点において同様の方法で採取した。

分析方法 以下の項目についての分析時には冷凍試料を適宜解凍し、2 mmのふるいにかけて均一化した後に分析に供した。分析値は試料の水分含量を測定して乾燥重量を求め、乾燥重量1 gあたりの重量として表示した。

Hg 底質の総Hg分析は、熊谷ら⁷⁾の湿式灰化法を応用した。すなわち、湿重5 gの試料を100 ml容のケルダール分解瓶に入れ、180℃のホットプレート上で硝酸を加えて予備分解後、過塩素酸と硫酸を添加して加熱を続けた。過マンガン酸カリウムの紫色が1分以上消えない時点で分解終了とし、定容後ろ過した。Hgの分析は還元気化法を利用した平沼水銀濃度計で行った。

Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Mn, Cr, Fe 分析試料に硝酸と過塩素酸を加えて加熱抽出し、過酸化水素を加えて有機物を分解した後、定容としてろ過した。分析はフレイムを利用した日立偏光ゼーマン原子吸光光度計(Z-8100型)で行った。

粒度分析 試料30 gに蒸留水を加えて攪拌後、2日間放置して脱塩した。脱塩した試料に30%過酸化水素水を20 ml加えて1日放置して有機物を分解させ、この試料を63 μm のふるい上に移して水洗して泥と砂礫に大別した。⁸⁾ 63 μm の残留分は乾燥して水分を蒸発さ

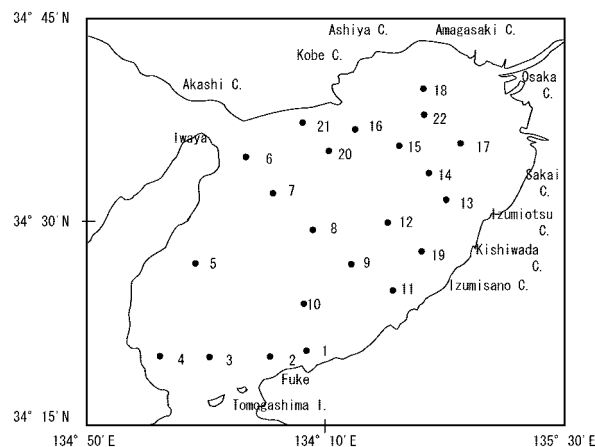


Fig. 1 Location map of sampling sites in Osaka Bay, Japan.

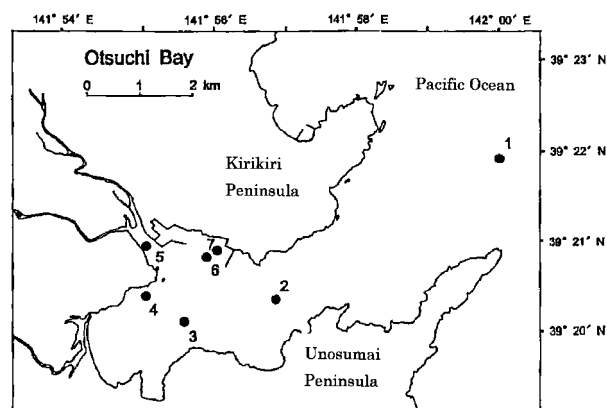


Fig. 2 Location map of sampling sites in Otsuchi Bay, Japan.

せた後2 mmのふるいにかけて砂と礫に分別した。このようにして底泥を泥、砂、礫に分別して各々の重量を測定した。

強熱減量, COD, 硫化物 各々底質調査法⁹⁾に基づいて分析を行った。強熱減量は乾燥した試料を600℃で加熱して有機物量を測定した。CODは過マンガン酸カリウムによる酸素消費量で、硫化物はヨウ素滴定法でそれぞれ分析を行った。

結果および考察

重金属元素の水平的濃度分布 大阪湾内21地点でのHg, Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Mn, Cr, Feの濃度分布をTable 1とFig. 3に示した。

Hgは大阪湾全地点において1 $\mu\text{g/g}$ 以下であり、平均値0.34 $\mu\text{g/g}$ と測定した元素の中で最も低レベルであった。湾奥部のSt. 17で最高値0.85 $\mu\text{g/g}$ を示しており、近接地点のSt. 13, 14, 18, 22でも0.50 $\mu\text{g/g}$ 以上と他地域に比較すると相対的に高レベルであった。湾口部

Table 1 Metal contents in surface sediments of Osaka Bay

St.	Hg	Cd	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	Cr	Fe(%)
1	0.25	0.55	22.3	134	26.7	20.1	802	24	2.42
2	0.05	0.09	9.6	39	21.7	12.1	868	8	1.82
3	0.04	0.06	8.9	36	15.6	13.4	713	13	1.68
4	0.03	0.15	9.2	37	18.3	13.8	550	12	1.52
5	0.29	0.48	30.9	247	43.2	37.0	1173	40	4.58
7	0.01	0.28	8.7	26	17.4	15.2	435	3	0.65
8	0.16	0.60	36.0	72	50.4	36.0	2880	41	3.04
9	0.25	1.40	53.9	324	86.3	53.9	1079	75	4.57
10	0.33	1.10	49.3	269	71.7	44.8	896	63	3.24
11	0.37	1.93	55.7	279	78.9	37.1	836	64	3.57
12	0.28	0.83	46.8	234	58.5	46.8	936	61	3.02
13	0.58	1.34	65.4	436	87.1	49.0	763	57	4.51
14	0.55	1.67	53.4	321	85.5	48.1	801	84	4.03
15	0.45	2.35	66.0	330	66.0	55.0	990	58	6.32
16	0.60	1.71	54.6	364	72.9	50.1	911	53	5.87
17	0.85	2.21	78.5	349	78.5	39.3	436	58	5.48
18	0.57	2.25	94.6	421	94.6	63.1	736	84	6.16
19	0.32	1.31	38.4	288	57.6	33.6	480	54	2.24
20	0.20	2.30	44.2	265	53.1	44.2	442	63	2.77
21	0.31	0.90	36.8	221	44.1	36.8	1029	42	2.25
22	0.59	2.40	80.0	400	85.0	45.0	900	78	3.09

 $\mu\text{g/g dry}$

の St. 2~4 や明石海峡に近い St. 7 では定量限界値 ($0.1 \mu\text{g/g}$) 以下の非常に低い値になっている。湾中央部の St. 8~12 では $0.1\sim 0.3 \mu\text{g/g}$ と湾奥部と湾口部の中間的な数値を示した。大阪湾と同じく背後に大都市部が密集し湾口が狭く汚染物質の負荷が高い東京湾 7 地点では、平均値 $0.23 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲は $0.044\sim 0.76 \mu\text{g/g}$ と報告されており、¹⁰⁾ 大阪湾とはほぼ近似のレベルである。一方、湾口が広く太平洋に開いており、環境負荷の低い岩手県の大槌湾 7 地点では、平均値 $0.04 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲は $0.01\sim 0.08 \mu\text{g/g}$ であり、大阪湾や東京湾と比較すると 1/10 のオーダーであり、かなり低レベルになっている (Table 2)。

Cd は大阪湾の平均値が $1.23 \mu\text{g/g}$ であり、湾奥部の St. 22 において最高値 $2.40 \mu\text{g/g}$ を示し、近接地点の St. 15, 17, 18 においても $2.21\sim 2.35 \mu\text{g/g}$ と比較的高レベルであった。湾東部では $1.31\sim 1.93 \mu\text{g/g}$ の範囲で分布しており、湾奥部ほどは高くないが比較的高レベルであった。一方、湾口部や明石海峡付近では、 $0.06\sim 0.28 \mu\text{g/g}$ と低レベルであった。海上保安庁水路部における海洋汚染調査報告¹⁰⁾ では、大阪湾 5 地点における平均値が $0.29 \mu\text{g/g}$ であるのに対して、我々のデータでは $1.23 \mu\text{g/g}$ であり、5 倍近く高いという結果になった。今回の我々の調査地点は Cd 濃度が相対的に高い湾奥部と湾東部に調査地点を多くとっているために、平均値に

Table 2 Metal contents in surface sediments of Otsuchi Bay

St.	Hg	Cd	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	Cr	Fe(%)
1	0.02	0.33	10.3	212	12.1	12.5	224	15	3.46
2	0.05	0.10	43.2	611	24.8	33.9	353	30	5.46
3	0.07	0.13	53.3	114	18.7	32.5	318	27	6.57
4	0.08	0.71	50.2	361	24.1	33.3	359	31	8.64
5	0.03	0.08	47.7	242	17.8	44.6	443	37	8.90
6	0.04	0.08	47.5	383	23.7	38.4	363	33	5.54
7	0.01	0.16	27.9	354	18.5	8.4	154	12	3.30

 $\mu\text{g/g dry}$

においてこのような差異を生じたと思われる。横浜港での Cd 濃度の調査結果¹¹⁾ では、最高値 $3.39 \mu\text{g/g}$ の地点が認められるものの、 $0.2 \mu\text{g/g}$ 程度の低濃度を示す地点も多く認められている。大槌湾の Cd は $0.08\sim 0.71 \mu\text{g/g}$ の濃度範囲で分布し、平均値は 0.23 であり、大阪湾と比較すると 1/5 のレベルであった (Table 2)。

Cu は大阪湾の平均値が $44.9 \mu\text{g/g}$ であり、湾奥部の St. 18 において最高値 $94.6 \mu\text{g/g}$ を示しており、近接地点の St. 17, 22 でもそれぞれ $78.5 \mu\text{g/g}$, $80.0 \mu\text{g/g}$ と高レベルであり、湾奥部を中心に高濃度域が広がっていた。St. 11, 19 などの湾東部および St. 8, 9, 12 などの湾中央部では湾奥部と湾口部の中間的なレベルの $30\sim 60 \mu\text{g/g}$ であり、湾口部では $8\sim 9 \mu\text{g/g}$ と低くなっていた。Cu は環境汚染物質の負荷量が多く、汚染物質が蓄積しやすい湾奥部で濃度が高く、海水の交換が良い湾口部にかけて濃度が低くなるという閉鎖性内湾の特徴的な濃度分布を示している。東京湾¹⁰⁾ では平均値 $60.1 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲 $36\sim 123 \mu\text{g/g}$ で、大阪湾よりやや高いレベルであり、湾口部近くにおいても比較的濃度が高いという傾向がある。大槌湾では、平均値 $40.0 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲 $10.3\sim 53.3 \mu\text{g/g}$ であり、大阪湾とはほぼ近似のレベルであった (Table 2)。

Zn は大阪湾の平均値が $242 \mu\text{g/g}$ であり、湾東部の St. 13 で最高値 $436 \mu\text{g/g}$ を示し、湾奥部の St. 18 や St. 22 においてもそれぞれ $421 \mu\text{g/g}$, $400 \mu\text{g/g}$ の高濃度域が広がっていた。湾中央部では $70\sim 250 \mu\text{g/g}$ 、湾口部では $36\sim 39 \mu\text{g/g}$ であった。湾奥部と湾東部において Zn 濃度が高い理由は、古くから工業地帯が分布しており、工業排水などを含んだ排水が淀川や大和川などの大河川や数多くの小河川から湾奥部と東部に流入し、堆積しているためと予測される。東京湾¹⁰⁾ では平均値 $183 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲 $84\sim 427 \mu\text{g/g}$ であり、大阪湾に比べると平均値からみるとやや低い、最小値は比較的高い。東京湾における Cu や Zn は、海水の交換が良い湾口部においても比較的高濃度である。大槌湾では、平均値 $325 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲 $114\sim 611 \mu\text{g/g}$ であり、大阪湾

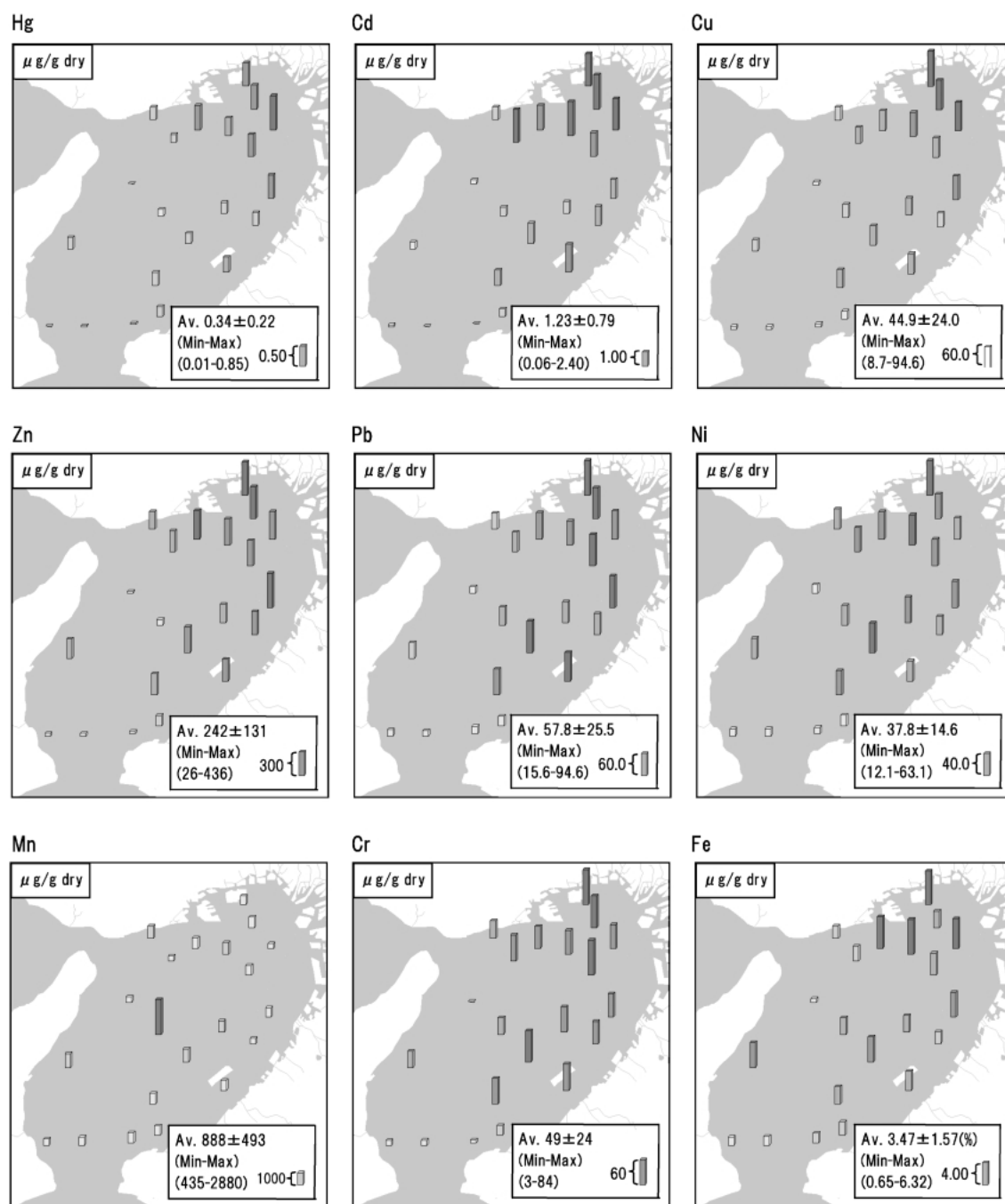


Fig. 3 Distribution of heavy metal concentrations in surface sediments from Osaka Bay. Vertical bars indicate the heavy metal concentrations ($\mu\text{g/g dry}$ or $\%\text{dry}$) at each station.

よりもやや高かった。大槌湾の湾口部に近い St. 2 では $611 \mu\text{g/g}$ と今回の調査地点中の最高濃度を示した。このように大槌湾の Zn は全体的に高い傾向を示しており、何らかの負荷源があると思われる。

Pb は大阪湾の平均値が $57.8 \mu\text{g/g}$ であり、湾奥部の St. 18 において最高値 $94.6 \mu\text{g/g}$ であり、近接地点の St. 14, 16, 17, 22 でも $73 \sim 86 \mu\text{g/g}$ の高濃度であった。また、湾東部においても濃度が高く St. 11, 13 ではそれ

ぞれ $78.9, 87.1 \mu\text{g/g}$ であり、近接地点の St. 9 においても $86.3 \mu\text{g/g}$ と高濃度であった。湾口部では $16 \sim 22 \mu\text{g/g}$ で低濃度となっていた。東京湾¹⁰⁾では平均値 $32 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲 $15 \sim 78 \mu\text{g/g}$ であり、平均値の比較では大阪湾の 1/2 レベルである。一方、大槌湾では平均値 $20.0 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲 $12.1 \sim 24.8 \mu\text{g/g}$ であり、大阪湾の 1/3 レベル、東京湾の 2/3 レベルであった。

Ni は大阪湾の平均値が $37.8 \mu\text{g/g}$ であり、St. 18 に

において最高値 $63.1 \mu\text{g/g}$ を示し、湾奥部の St. 18 の近接地域は $40 \sim 55 \mu\text{g/g}$ 程度であった。湾東部や湾中央部では $35 \sim 50 \mu\text{g/g}$ であり、湾口部では、 $12 \sim 14 \mu\text{g/g}$ のレベルであった。他の元素と違って湾奥部と湾口部の汚染度の差がそれほど大きくない。これは、大阪湾における Ni の濃度分布の特徴である。大槌湾は平均値 $29.1 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲 $8.4 \sim 44.6 \mu\text{g/g}$ であり、大阪湾と比較するとやや低かった。

Mn は他の重金属元素とは違った分布傾向を示した。すなわち、大阪湾中央部の St. 8 で濃度が極めて高く ($2880 \mu\text{g/g}$)、近接の St. 9 においても $1079 \mu\text{g/g}$ と高い値を示し、湾東部や湾口部では平均値レベルの $800 \sim 900 \mu\text{g/g}$ であった。St. 7, 17, 19, 20 では $430 \sim 480 \mu\text{g/g}$ と他の地域の 1/2 以下であった。Mn は岩石の主要成分であり、自然界に広く分布し、他の重金属に比べて濃度も高い。また、還元的条件下で底質から溶出し、酸化的環境下で酸化物として沈積するという化学的性質があるので、環境条件の変化に伴って底質の濃度も変動する。大阪湾の湾奥部では底層部に貧酸素水塊が形成され、堆積環境が還元状態になりやすいため Mn が溶出し、酸化状態である湾中央付近に堆積したと考えられているが、^{3,5,12)} 今回の調査結果もそれを支持するものである。大槌湾は平均値 $316 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲 $154 \sim 443 \mu\text{g/g}$ であり、平均値のレベルからみると大阪湾の 1/3 レベルとかなり低い濃度であった。Mn の人為的な環境中への負荷の多くは、鉄鋼業、石炭や石油の燃焼などによる大気中への放出であることから、大都会をひかえる大阪湾と人口密度の低い大槌湾では、Mn の環境負荷量にかなりの相違があると予測される。

Cr は大阪湾の平均値が $49 \mu\text{g/g}$ であり、St. 14, 18 で最高値 $84 \mu\text{g/g}$ を示し、St. 22 では $78 \mu\text{g/g}$ と高濃度であった。近接した湾奥部の St. 15, 17 では $58 \mu\text{g/g}$ とやや高く、湾中央部においては湾全体の平均値レベルであった。湾東部の St. 9, 10, 11 ではそれぞれ $75, 63, 64 \mu\text{g/g}$ であり、他の地域に比べると相対的に高レベルであ

った。湾口部では $8 \sim 13 \mu\text{g/g}$ 程度の低レベルであった。東京湾¹⁰⁾は平均値 $73 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲 $38 \sim 113 \mu\text{g/g}$ であり、大阪湾に比べて平均値の比較では 2 倍近く高い。また、大阪湾の最小値が $3 \mu\text{g/g}$ であるのに対して東京湾は $38 \mu\text{g/g}$ であり、全体的に濃度レベルが高いといえる。一方、大槌湾では平均値 $26 \mu\text{g/g}$ 、濃度範囲 $12 \sim 37 \mu\text{g/g}$ であり、平均値で比較すると大阪湾の 1/2、東京湾の 1/3 である。

Fe は地殻の主要構成元素の一つで、大阪湾の底質中にも%単位で含まれている。したがって、その値の大小が直接的には汚染には結びつかないと考えられる。Fe 濃度は湾奥部の St. 15~18 では $5.48 \sim 6.32\%$ と高濃度域が広がっており、湾東部では $3.00 \sim 4.50\%$ であり、平均値 (3.47%) と近似の値であった。湾口部では $1.52 \sim 1.82\%$ の低レベルとなっている。このように Fe 濃度は重金属元素とはほぼ同じ濃度分布を示した。これは、Fe の水酸化物や酸化物が重金属元素と親和性が高いこと^{13,14)}にも関係していると思われる。大槌湾は平均値 5.98% 、濃度範囲 $3.30 \sim 8.90\%$ であり、大阪湾よりも 2 倍近く高レベルであった。大槌湾の底質が Fe 濃度の高い理由としては、近くに鉄山が数多く存在するので地殻の鉄濃度が影響していると推察される。

重金属元素の相関性 Table 3 には大阪湾の 21 地点で測定した 9 元素濃度の相関係数を示した。各元素間の相関行列では、Mn を除く全ての元素間に強い相関関係 ($p < 0.01$) が認められた。Mn は先に述べたように他の元素と異なった分布を示しており、相関関係は全く認められなかった。これらのことから重金属元素は Mn を除き、大阪の都市部に近く、淀川や大和川が流入する湾奥部や湾東部で濃度が高く、湾口部で濃度が低いという傾向が明らかになった。

経年変化 今回と 1990 年⁶⁾および 1972 年²⁾に行われた大阪湾の底質における重金属濃度の調査結果を Table 4 に示した。1990 年と 2000 年は調査地点が極めて近いので経年変化としてそのまま比較が可能であるが、

Table 3 Correlation matrix of heavy metal concentrations in surface sediments of Osaka Bay

	Hg	Cd	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	Cr	Fe
Hg	1								
Cd	0.773*	1							
Cu	0.877*	0.889*	1						
Zn	0.871*	0.844*	0.915*	1					
Pb	0.818*	0.819*	0.930*	0.922*	1				
Ni	0.699*	0.784*	0.877*	0.883*	0.899*	1			
Mn	-0.133	-0.179	-0.017	-0.171	0.033	0.122	1		
Cr	0.718*	0.831*	0.881*	0.878*	0.942*	0.914*	0.030	1	
Fe	0.775*	0.686*	0.797*	0.781*	0.752*	0.815*	0.092	0.667*	1

* Significant level, $p < 0.01$.

($n = 21$)

Table 4 Year-to-year variation of heavy metal concentrations in surface sediments of Osaka Bay

Sampling year	<i>n</i>		Hg	Cd	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	Cr	Fe
2000 ^{*1}	21	Min-Max	0.01-0.85	0.06-2.40	8.7-94.6	26-436	15.6-94.6	12.1-63.1	435-2880	3-84	0.65-6.32
		Average	0.34	1.23	44.9	242	57.8	37.8	888	49	3.47
1990 ^{*2}	25	Min-Max	0.03-0.84	N.D.-2.69	13.8-145.9	112-463	17.5-98.3	18.3-62.0	444-1518	25-138	1.24-3.91
		Average	0.32	1.00	58.6	259	45.8	39.7	931	75	2.72
1972 ^{*3}	50	Min-Max	0.08-7.20	0.60-39.05	10.3-838.0	113-2254	20.5-711.3	—	—	9-1024	1.00-4.91
		Average	1.53	4.34	117.9	633	112.2			147.4	3.22

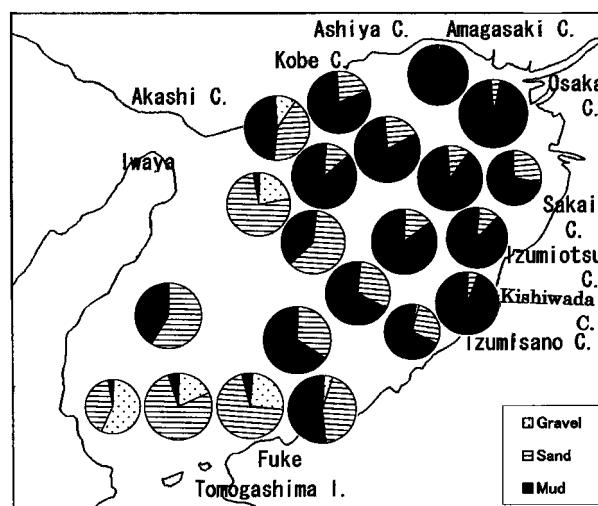
^{*1} Present study^{*2} YAMAMOTO *et al.*⁶⁾^{*3} JOH *et al.*²⁾(Concentration unit is in $\mu\text{g/g}$ dry except Fe in percentage)

1972年の調査地点は大阪湾の湾奥部と湾東部の占める割合が多いのでその点は考慮する必要がある。1972年と1990年との比較ではHg, Cd, Cu, Zn, Pb, Crの元素で底質中の濃度が大幅に低下している。1990年と2000年との比較では、Table 4に示した9元素各々の平均値には統計上の有意差が認められず、ほぼ横ばい状態と考えてよいであろう。2000年と1972年の調査結果を平均値において比較すると、1972年は2000年よりもHgは5倍、Cdは4倍、Pbは2倍、Cu, Crは3倍、Znは2.5倍濃度が高く、極度に汚染されていたといえる。1970年頃は1960年代以降の高度成長期の影響により、大阪湾周辺地域でも化学工業や鉄鋼業が発展し、その工場排水などに含まれる重金属元素が十分処理されないまま海に流入し、深刻な海洋汚染をひきおこしていた。その後、重金属を含む工場排水の規制や下水処理対策の進展が重金属の流入負荷量を減少させた。また、大阪湾の臨海部における大気中浮遊粒子状物質中のCd, Pb, Zn, およびMn濃度は1980年頃より漸減傾向にある¹⁵⁾ことから、大気由来の重金属負荷も減少したと考えられる。これらのことによって底泥に堆積される重金属濃度が減少したと考えられる。このように大阪湾における重金属濃度は1970年代に比べると減少したが、比較対照海域の大槌湾に比べると高濃度であった。

ここに示した大阪湾の底質重金属の濃度が底生生物に及ぼす影響については、村上ら¹⁶⁾が大阪湾を含む瀬戸内海で合計425地点のサンプリングを行い、環形動物の生息状況と底質環境との関係を調べた研究が参考になる。それによると、底質中のCd, Cu, Pb, ZnおよびMn濃度が上昇すると、そこに生息する環形動物の種類数と個体数が減少する傾向が明らかにされており、今回の調査地点で重金属類の濃度が高い湾奥部や湾東部ではベントスの生息になんらかの影響を及ぼす範囲にあると推測される。

底質の性状と重金属との関係

1. 粒度分布 大阪湾表層泥の粒度組成をFig. 4に示した。粒度組成を把握することは、底質研究にとって基本的事項であり、粒子の侵食、運搬、堆積過程で重要な

**Fig. 4** Distribution of gravel, sand and mud contents in surface sediments from Osaka Bay.

因子となる。底質は直上水の流動の影響を受けて堆積するため、流動の大きいところでは礫や砂が、緩やかなところではシルトや粘土質の底質が堆積することが知られている。¹⁴⁾ また、底質中の重金属濃度や挙動が粒度組成と関係していることもよく知られており、重金属の測定結果の解析、検討に必要な事柄である。¹⁴⁾

湾奥部、湾東部では70%以上の含泥率を示し、湾口部では20%以下であり、駒井らの結果⁵⁾とほぼ一致した。紀淡海峡あるいは明石海峡に近く海水交換が活発に行われている地点では礫が存在するが、その他の地点においては礫がほとんど存在しなかった。湾奥部で淀川が流入するSt. 18, 22付近は95%以上の含泥率であり、湾口部では含泥率が5%程度と非常に低い値であった。

2. 水分含量・強熱減量・COD・硫化物 Table 5には大阪湾の各調査地点における底質中の水分含量、強熱減量、COD、硫化物量を示した。底質に含まれる水分量は粒度組成と関係があると考えられ、簡便に粒度を測定する1つの尺度として利用することが検討されている。¹²⁾ 水分含量は、泥質の多い湾奥部や湾東部で60～

70%, 砂質の多い湾口部や明石海峡付近で20~30%であり, 粒度組成と密接な関係が認められた。とくに, 水分量と含泥量には強い相関関係($r=0.890$)が認められ, 水分量は簡便に粒度を把握するための有効な手段であると考えられる。

大阪湾東部地域は水深が20 m以内で潮流が全体的に弱く, 停滞性の強い海域であり, 大阪湾に流入する河川

の年平均流入量 $389 \text{ m}^3/\text{s}$ の90%以上を占める淀川と大和川からの流入で, 汚染物質も多く堆積しやすい。一方, 西部地域では明石海峡と紀淡海峡を通じて活発な海水交換が行われているため, 水深40~70 mの海底谷になっており, 汚染物質も蓄積しにくいという傾向が知られている。^{18,19)}

強熱減量は湾奥部では12%前後の高い値を示し, 湾東部, 湾中央部においても9~11%と高い値を示した。湾口部では1~3%と低い値であった。同じ有機物指標であるCODは, 湾東部のSt. 13で $33.8 \text{ mgO}_2/\text{g}$ という高い濃度を示し, 湾口部では $1\sim2 \text{ mgO}_2/\text{g}$ と低い傾向にあった。強熱減量, CODともに重金属元素の濃度分布と同じ傾向を示している。大阪湾は淀川河口から10 km程度までの湾奥部地域は堆積物中の有機炭素の約35%が陸上起源有機物で占められており, 中央部や湾口部では約20%と報告されている。²⁰⁾ これは陸上から流入する有機物が湾奥部を中心に堆積し, 底質汚濁を引き起こしていたことを示唆している。硫化物は湾奥部や湾東部で濃度が高く, 特に湾東部のSt. 13, 19でそれぞれ $0.87, 1.10 \text{ mgS/g}$ であり, 沿岸浅海部において高い濃度が認められた。また, 湾口部では 0.3 mgS/g レベルの濃度分布となっていた。湾奥部や湾東部では, 水深が浅いために有機物は未分解のまま海底に移行し, この未分解有機物は堆積物中で酸化分解をうけて酸素を消費する。さらに, 微細泥が多く水が停滞しやすいこの海域では底層への酸素供給が悪く, 底質が嫌気性になりやすい。そのため底質は還元状態になり, 硫化水素が発生して硫化物濃度が高くなると考えられる。

3. 底質の性状と重金属濃度との関係 大阪湾の底質の重金属蓄積に関与する要因を検討するために各地点の重金属濃度と強熱減量, COD, 硫化物, 粒度組成(礫, 砂, 泥), 水分含量の相関係数を求めた結果をTable 6に示した。重金属元素と最も相関関係が強いのは強熱減量であり($r=0.669\sim0.926$), Mnを除く全ての元素に

Table 5 Water content, ignition loss, COD, total sulphide in surface sediments of Osaka Bay

St.	Water content (%)	Ignition loss (%)	COD (mg O ₂ /g dry)	Total sulphide (mg S/g dry)
1	25.2	7.73	13.0	0.29
2	30.9	3.24	1.7	0.28
3	25.2	1.43	1.1	0.31
4	27.3	1.58	1.8	0.31
5	46.0	5.58	6.9	0.32
7	23.3	0.80	N.D	0.24
8	53.7	5.85	16.3	0.31
9	69.1	10.33	31.1	0.43
10	62.8	10.50	22.9	0.22
11	64.1	9.66	19.8	0.68
12	71.5	11.12	20.2	0.60
13	69.4	12.50	33.8	0.87
14	68.8	12.58	12.9	0.04
15	69.7	11.59	9.9	0.23
16	63.4	9.23	8.9	0.54
17	61.8	10.96	14.0	0.67
18	68.3	12.27	10.5	0.63
19	65.3	10.97	16.9	1.10
20	62.3	9.76	14.6	0.32
21	54.7	6.57	8.1	0.43
22	66.7	12.79	18.5	0.81
Mean	54.7	8.43	14.1	0.46
S.D.	16.9	3.75	8.6	0.25

N.D: not detected

Table 6 Correlation coefficient between heavy metal contents and each item in the surface sediments of Osaka Bay

Element	Ignition loss	COD	Total sulphide	Gravel	Sand	Mud	Water content
Hg	0.796*	0.416**	0.440**	-0.612*	-0.686*	0.754*	0.699*
Cd	0.827*	0.423**	0.362**	-0.619*	-0.802*	0.835*	0.789*
Cu	0.878*	0.552*	0.878*	-0.671*	-0.785*	0.844*	0.842*
Zn	0.911*	0.624*	0.514**	-0.708*	-0.844*	0.904*	0.866*
Pb	0.906*	0.713*	0.423**	-0.705*	-0.787*	0.857*	0.911*
Ni	0.861*	0.610*	0.259	-0.743*	-0.766*	0.858*	0.920*
Mn	-0.063	0.155	-0.194	-0.220	0.260	0.100	0.092
Cr	0.926*	0.663*	0.329	-0.738*	-0.834*	0.906*	0.927*
Fe	0.669*	0.345	0.164	-0.597*	-0.537*	0.635*	0.676*

* Significant level, $p < 0.01$

** Significant level, $p < 0.05$

($n=21$)

おいての有意な正の相関性 ($p < 0.01$) が認められた。COD にも Mn, Fe 以外の元素では有意な正の相関性が認められた。このことより, Hg, Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr は底質中の有機物と結合した状態で存在しているものが多いと考えられる。硫化物は重金属元素と結合しやすく, 底質中重金属類は主に硫化物として固定されて存在すると報告されている。^{9,21)} 今回の結果では, 硫黄との溶解度積が高く硫黄との親和性が高い Hg, Cd, Cu, Zn, Pb では硫化物濃度との相関性が認められたが, その他の元素では相関性が認められなかった。各地点の泥の含量と強熱減量, COD, 硫化物との相関係数をそれぞれ求めると, 強熱減量では 0.972, COD では 0.657, 硫化物では 0.500 であり, いずれも相関性が認められた。これらの実験結果は, Mn 以外の重金属元素は粒子が小さいために表面積が大きくて有機物や硫化物含有量が高い泥と結合しやすいことを示している。したがって, 周辺環境から同程度の重金属負荷があっても, 底質の性状によって重金属蓄積量が大きく異なることも予測される。この点は底質を用いる環境評価において重要なポイントの一つである。

大阪湾では大槌湾よりも底質の重金属濃度がかなり高いが, これが重金属の負荷量に起因することなのか, あるいは重金属類と親和性が高い底質の有機物量の相違によるものなのかは興味深い問題である。Fig. 5 の x 軸に

有機物量の指標として強熱減量を, y 軸には Hg, Cd, Pb, Mn の濃度をそれぞれプロットして, 大阪湾と大槌湾を比較した結果を示した。底質の Hg, Cd, Pb 濃度は, 大阪湾では強熱減量と明瞭な比例関係 ($p < 0.01$) が認められたが, 大阪湾のほうが大槌湾よりも y と x との関係式の勾配が大であった。強熱減量は, 大阪湾では $8.4 \pm 3.8\%$ ($n = 21$) 大槌湾では $14.3 \pm 6.0\%$ ($n = 7$) であり, 大槌湾には大阪湾よりも強熱減量の高い地点が多い。これらのことから, 大阪湾底質の Hg, Cd, Pb などの濃度が大槌湾よりも高い理由としてこれらの重金属負荷量の相違が考えられる。

なお, Mn については底質中の強熱減量と無関係な挙動を示しており, 前述したように底質の酸化・還元状態など有機物量以外の因子が Mn 蓄積に影響を及ぼしていることがわかる。Mn は前述したように特殊な分布を示しており, Tien と Eason¹³⁾ は, Mn 濃度は嫌気・好気的環境条件以外に炭酸塩とも相関性があると報告している。すなわち, Mn は Ca 炭酸塩や MnCO_3 - CaCO_3 と共沈または吸着して存在していると指摘されており, これは Mn の水環境中での挙動を研究する際に考慮すべき点と考えられる。

大阪湾は日本を代表する汚染度の高い閉鎖性内湾であり, 1970 年代には深刻な重金属汚染の状況であったが, それ以降は排水規制や処理対策により重金属濃度の

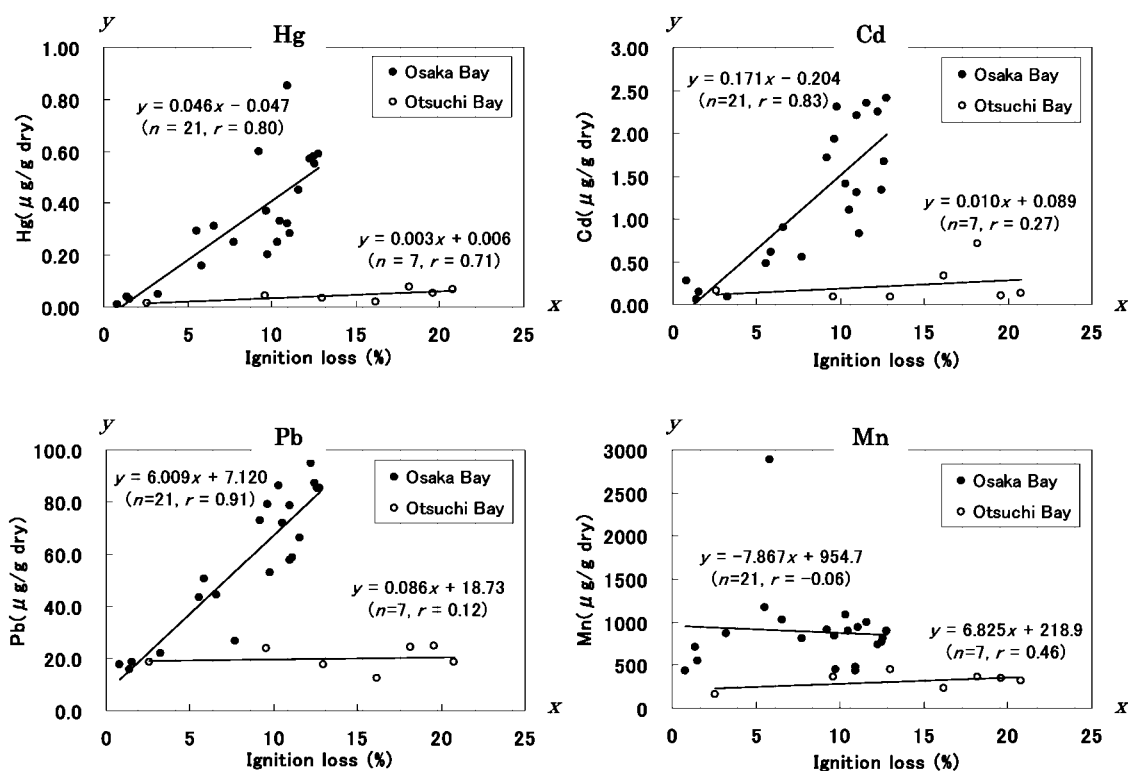


Fig. 5 Relationship between concentrations of Hg, Cd, Pb, Mn and ignition loss in surface sediments from Osaka Bay and Otsuchi Bay.

低下が認められている。しかし、環境負荷の少ない海域に比べると汚染度は高く、今後環境改善を更に進めるには流入負荷量削減に向けての努力が必要である。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、底質試料の採取において瀬戸内海区水産研究所および東京大学海洋研究所大槌臨海センターの職員の皆様に多大な便宜を図っていただいた。また、実験の遂行において神戸女学院大学人間科学部の松尾恵美、大矢佳恵、奥村昌美さんの協力を得た。

なお、本研究の一部は岩手県海洋環境国際共同研究事業助成金および神戸女学院大学研究助成金によって行った。ここに記して感謝する。

文 献

- 1) 松本英二, 横田節哉. 大阪湾底泥の堆積速度と重金属汚染. 日本海洋学会誌 1978; **34**: 108-115.
- 2) 城 久, 矢持 進, 安部恒之. 大阪湾における重金属汚染の現況. 大阪水試研報 1974; **4**: 1-41.
- 3) 星加 章. 大阪湾における底質汚染～1977年と1988年の調査結果から～. 中国工業技術試験所報告 1991; **37**: 51-57.
- 4) M Fukue, Y Kato, T Nakamura, S Yamasaki. Heavy metal concentration in bay sediments of Japan. In: American Society for Testing and Materials (eds) *Annual book of ASTM standards*. ASTM, Philadelphia. 1995; 58-73.
- 5) 駒井幸雄, 古武家善成, 清水 徹, 永淵 修, 村上和仁, 小山武信, 蛎灰谷喬. 瀬戸内海における底質中重金属濃度の分布と変化. 水環境学会誌 1998; **21**: 743-750.
- 6) 山本義和, 川合真一郎, 福島 実, 張野宏也, 田辺信介, 恵 和子. 大阪湾の汚染に関する環境科学的研究-IV. 日本水産学会春季大会講演要旨集. 1991; 東京: 66.
- 7) 熊谷 洋, 佐伯清子. 魚介類総水銀定量における迅速湿式灰化法. 食衛誌 1976; **17**: 200-203.
- 8) 松本英二. 「沿岸環境調査マニュアル [底質・生物篇]」(竹松 伸, 増澤敏行, 松本英二, 吉村廣三編) 恒星社厚生閣, 東京. 1986; 31-34.
- 9) 「改訂版 底質調査法とその解説」(環境庁水質保全局水質管理課編) 日本環境測定分析協会, 東京. 1998; 5-126.
- 10) 海洋汚染調査報告. 海上保安庁水路部, 東京. 2002; 3-74.
- 11) 白柳康夫, 二宮勝幸, 飯塚貞男, 福嶋 悟. 底質柱状試料からみた横浜港の汚染の変遷. 全国公害研会誌 1998; **13**: 68-74.
- 12) 芦田賢一, 駒井幸雄. 底質分析をめぐる濃度変動—重金属を中心として—. 水環境学会誌 1993; **16**: 79-84.
- 13) T-H Fang, E Hong. Mechanisms influencing the spatial distribution of trace metals in surficial sediments off the south-western Taiwan. *Marine Pollution Bulletin* 1999; **38**: 1026-1037.
- 14) 井澤博文. 底質のサンプリング. 水環境学会誌 1993; **16**: 74-78.
- 15) 兵庫県における金属物質による大気汚染—現状と過去20年間の濃度推移, 兵庫県保健環境部環境局大気課 (兵庫県公害研究所), 兵庫. 1996.
- 16) 村上和仁, 今富幸也, 駒井幸雄, 永淵 修, 清水 徹, 小山武信. 瀬戸内海における環形動物 (*Annelida*) の生息状況と底質環境の関係. 水環境学会誌 1998; **21**: 757-764.
- 17) 土永恒彌. 「最新の底質分析と化学動態」(寒川喜三郎, 日色和夫編) 技報堂出版, 東京. 1996; 135-165.
- 18) 中辻啓二, 古城方和, 駒井幸雄. 「日本の水環境 5 近畿編」(古武家善成, 天野耕治, 井伊博行, 池 道彦, 上野仁, 大久保卓也, 土永恒彌, 米田 稔編) 技報堂出版, 東京. 2000, 17-124.
- 19) 「日本の自然 地域編 5 「近畿」」(大場秀章, 藤田和夫, 鎮西清高編) 岩波書店, 東京. 1995; 78-87.
- 20) 星加 章, 谷本照己, 三島康史. 大阪湾における富栄養化と内部生産有機物. 水環境学会誌. 1998; **21**: 765-771.
- 21) 伊藤和夫. 「最新の底質分析と化学動態」(寒川喜三郎, 日色和夫編) 技報堂出版, 東京. 1996; 77-79.