

京都府舞鶴湾内の重金属汚染実態調査

～ 鉛汚染の現状把握を中心に ～

江口さやか^{*1}、稲葉法子^{*2}、白石有希^{*2}、上野正博^{*3}、
益田玲爾^{*3}、山下 洋^{*3}、山本義和^{*4}

Marine Heavy Metal Pollution Monitoring in Maizuru Bay, Kyoto Prefecture, in Japan —Status of Lead Pollution in Maizuru Bay—

EGUCHI Sayaka, INABA Noriko, SHIRAISHI Yuki, UENO Masahiro,
MASUDA Reiji, YAMASHITA Hiroshi, YAMAMOTO Yoshikazu

Abstract

Heavy metals (Pb, Cd, Cu, Mn, Ni and Zn) were determined in surface sediment, mussel (*Mytilus galloprovincialis*) and short-necked clam (*Ruditapes philippinarum*) collected from Maizuru Bay, a semi-enclosed marine inlet of the Japan Sea, in 2007 in order to elucidate their contamination levels and distribution.

The highest Pb concentrations in sediments, mussels and short-necked clams, 8716 μ g/g dry, 131 \pm 56 μ g/g wet, 579 \pm 459 μ g/g wet, respectively, were detected in samples from the lead battery recycle factory basin. These evaluates are the most inferior level applied to the environmental index and food-safety standard. Relatively higher Cu, Mn and Ni concentrations were noted in the sediment samples from the factory basin.

Considering these results, the ability of lead highly concentrated in surface sediment, mussel and short-necked clam poses a direct threat to the marine ecosystem and mankind. Continuous monitoring and investigations on the effect of Pb are especially needed in Maizuru Bay.

キーワード：舞鶴湾、鉛汚染、重金属、底泥、ムラサキイガイ、アサリ

Key words: Maizuru Bay, lead pollution, heavy metal, sediment, mussel, short-necked clam

*1 本学人間科学部環境・バイオサイエンス学科嘱託教学職員

*2 本学人間科学部人間科学科卒業生

*3 京都大学フィールド科学教育研究センター舞鶴水産実験所

*4 本学人間科学部環境・バイオサイエンス学科教授

連絡先：山本義和 〒662-8505 西宮市岡田山4-1 神戸女学院大学人間科学部環境・バイオサイエンス学科
y-yamamo@mail.kobe-c.ac.jp

1. 研究の背景と目的

京都府舞鶴湾は若狭湾の支湾で、北に湾口があり湾奥は東側と西側とに大きく分かれている。平均水深は約20m（最大水深30m）で湾口は約700mと狭く、湾内の干満差は30cm程度と非常に小さい。湾内では造船業や国際物流が盛んであり、また湾口が狭く湾内が非常に静穏であることから、昔から軍港としても栄えてきた。舞鶴湾には現在でも海上自衛隊や海上保安部の主要な基地がおかれている。また戦後は大陸から多くの日本人が舞鶴港に引揚げてきた歴史があり、現在では舞鶴引揚記念館が建てられ多くの人々が訪れている。

近年、この記念館職員の健康被害の訴えが新聞記事になったことを発端に、記念館に隣接する工場由来の環境汚染の実態が広く明らかとなった。この工場では廃バッテリーからの鉛リサイクルを行っている。資源エネルギー庁の非鉄金属等需給動態統計調査によれば、近年の日本における鉛の使用は90%近くがバッテリーであり^{1,2)}、主に自動車に用いられている。そのリサイクルシステムは確立されており、リサイクル率は95%にのぼるとされている³⁾。しかしながら汚染源工場では、そのリサイクルの過程で排出される排水や排気に鉛が含まれ、周辺環境の汚染源になっていることが京都府の調査で明らかになった。2003年には水質汚濁防止法で定められている鉛の排水基準0.1mg/Lの6100倍もの鉛が検出され、排水処理施設の設置や、排水が流入する入江での浚渫と覆砂が行われた。しかし、その後の京都府の調査でも排水中から基準の数1000倍の鉛が検出され、入江での底泥調査でも汚染源に近づくにつれて非常に高濃度の鉛が検出された。更に排煙からは大気汚染防止法の基準0.1ppm/hを大きく上回る二酸化硫黄が2003年の京都府の調査によって検出され、最高時には4大公害病の1つである四日市ぜん息当時の0.5ppmを上回る0.83ppmにまで達した。この結果、健康被害の訴えや周辺の植栽の枯れや葉の変色が起こっている。

そこで我々は舞鶴湾全域から底泥、生物試料のムラサキイガイ (*Mytilus galloprovincialis*) とアサリ (*Ruditapes philippinarum*) を採取すると共に元素分析を行い、工場由来の鉛汚染による舞鶴湾全体への影響と鉛以外の重金属による汚染の現状把握を目的として調査を行った。底泥については溶出試験も行い、底泥に存在する鉛が海水に移行して二次汚染源になり得る可能性について検討した。生物試料については食品安全性の観点からも検討した。底泥とは海底の堆積物のことで、様々な物質が比較的安定かつ高濃度に蓄積されていることから、環境モニタリングに有用な試料である。実際に底泥を用いた重金属汚染研究は数多く⁴⁻⁷⁾、我々もこれまで沿岸の底泥を採取して分析を行ってきた⁸⁻¹⁰⁾。ムラサキイガイが属するイガイ属は世界各地に生息し、汚染に強く、汚染物質を体内に蓄積する性質を持つ。そこで、イガイ属を用いた沿岸海域の汚染モニタリング“mussel watch”が、1975年にGoldbergによって提唱され¹¹⁾、以来世界各地で数多くの研究が行われている^{6,7,12-17)}。我々も阪神間を中心に各地のムラサキイガイを採取し、沿岸海域のモニタリングを行ってきた^{10,18)}。アサリを用いた汚染モニタリングはあまり行われていないが、アサリは底泥中に生息することから、底泥汚染と生物との関係を調

べるための指標生物とした。また、舞鶴湾のアサリが食品として流通していることから、その安全性を確認することも研究目的とした。

2. 方法

2.1 現地調査

2007年7月、京都府舞鶴湾において底泥、ムラサキイガイ、アサリの採取を行なった。(図1) 底泥は船上よりスミス・マッキンタイヤー型採泥器にて採取した。ただし汚染源に最も近いE1地点においては^{じょれん}鋤簾で採泥を行なった。採取した底泥は色、におい、性状を記録し、プラスチックケースに入れて分析まで-80℃で保管した。ムラサキイガイは岸壁や海底の石などに付着しているものを採取した。アサリは底泥中に生息しているものを^{じょれん}鋤簾にて採取した。採取したムラサキイガイおよびアサリは、殻長、殻高、殻幅、全体重量を測定した後に解剖して軟体部を取り出し、軟体部重量を測定して分析まで-80℃で保管した。採泥地点のE1、ムラサキイガイとアサリの採取地点3が、今回問題となっている廃バッテリーリサイクル工場に最も近い地点である。

2.2 底泥分析

2.2.1 基礎分析

水分含量 解凍した底泥サンプルは十分に混ぜて均一にした後、2mmのふるいを通してゴミや大きな石などを取り除いた。その後一定重量を量りとり、105℃に設定したドライオープンで重量が平衡に達するまで加熱乾燥した。実験に用いた泥重量に対する減少した重量の割合(%)を水分含量とした。

強熱減量 水分含量測定と同様の手順にて105℃で加熱乾燥した底泥試料を一定重量はかりとり、灰化炉を用いて600℃で加熱し有機物を昇華した。灰化炉にかけた乾燥試料の重量に対する減少した重量の割合(%)を強熱減量とした¹⁹⁾。

粒度分析 解凍、均一化した底泥試料に十分量の蒸留水を加えて攪拌後、2日間放置して脱塩した。脱塩した試料に更に30%過酸化水素水を20ml加えて1日放置し、有機物を分解させ、

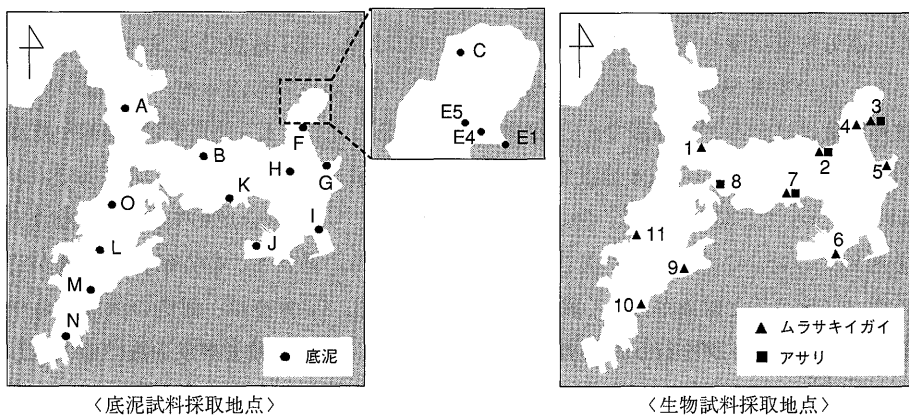


図1. 京都府舞鶴湾における底泥、ムラサキイガイ、アサリのサンプリング地点

この試料を63 μ mのふるいにかけて泥と砂礫とに分けた。その後、各試料を105℃で乾燥させ、砂礫は2mmのふるいにて砂と礫とに分別して泥、砂、礫の各重量を測定し、それぞれの占める割合を求めた²⁰⁾。

2.2.2 Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn 分析

試料の一定重量を量りとり、濃硝酸と濃過塩素酸を加えて180℃で2-3時間加熱後、過酸化水素水を加えて更に180℃で30分間加熱して湿式分解を行なった。湿式分解した試料は原子吸光分析機（HITACHI Z-8100）を用い、フレイム法にて分析を行なった。

2.2.3 Pb、Cu、Mn、Ni、Zn 溶出試験

底泥からの重金属類の溶出試験は、環境省のホームページで公開されている方法²¹⁾を一部変更して行った。すなわち、解凍した試料（実験に用いたのはE1、E4、K地点の底泥）を約50℃で乾燥させた後、2mmのふるいにかけて乾燥泥50gと蒸留水500mlとを分液漏斗に入れ、振とう機を用いて6時間振とう（振とう回数：200回/分）した。振とう後の試料は遠心分離（3000回転/分で20分間）し、その上澄み液を孔径0.45 μ mのメンブランフィルターで吸引ろ過し、ろ液を得た。ろ液一定量を正確に量り取って濃硝酸を添加後、180℃で加熱して分解濃縮を行った。分解濃縮液は、原子吸光分析機（HITACHI Z8100）を用いてPb、Cu、Mn、Ni、Znの分析を行った。

2.3 生物試料の重金属分析

-80℃で凍結しておいたムラサキイガイとアサリの軟体部を各地点10個体ずつ解凍し、濃硝酸と濃過塩素酸を加えて180℃で湿式分解を行った。分解した試料は原子吸光分析機（HITACHI Z8100）を用いて、個体ごとにPb、Cu、Cd、Mn、Ni、Znの分析を行った。

3. 結果

3.1 底泥試料

基礎分析 舞鶴湾における各地点の水分含量と強熱減量および粒度組成の測定結果を表1に示した。水分含量は多くの地点で約50%を示したのに対し、E1地点では29.4%と極端に低い値を示し、次いでK地点で39.1%、N地点で44.1%、E4地点で44.2%と、やや低い値を示した。強熱減量はほとんどの地点で8-10%程度の値であったが、E1地点では3.8%と非常に低く、次いでK地点で5.8%、E4地点で5.9%という値を示した。これに対しM地点では14.1%と、高い値を示した。粒度組成は、全16地点のうち11地点で泥の割合が90%以上、2地点で80%以上を占めていた。これに対し、E1地点では泥が6.8%に過ぎず、砂が67.3%、礫が25.9%と他の地点に比べると組成が大きく異なっていた。ただしE1地点は、海底の状況からやむを得ず鋤簾じょれんでサンプリングを行ったため、サンプリング時に細かい粒子が多少抜け落ちてしまった可能性がある。また、E4地点においてもE1と同様に砂が多くを占める組成が見られ、泥24.0%、砂63.1%、礫12.8%であった。

表 1. 底泥の水分含量、強熱減量、粒度組成

地点	水分含量 (%)	強熱減量 (%)	粒 度 組 成*		
			礫	砂	泥
A	56.2	9.2	0.3	3.6	96.1
B	54.2	9.1	0.1	1.3	98.6
C	51.5	7.9	0.2	4.2	95.5
E1	29.4	3.8	25.9	67.3	6.8
E4	44.2	5.9	12.8	63.1	24.0
E5	49.5	7.9	0.0	4.7	95.3
F	54.3	10.0	0.0	1.6	98.4
G	51.9	8.5	4.3	10.3	85.5
H	55.0	10.4	1.7	3.5	94.8
I	50.2	9.4	0.5	12.5	87.0
J	51.0	7.9	1.7	4.3	94.0
K	39.1	5.8	9.3	26.3	64.4
L	51.6	9.4	3.1	2.8	94.0
M	51.2	14.1	0.0	0.4	99.6
N	44.1	8.8	1.3	6.5	92.2
O	53.1	10.7	0.3	2.0	97.8

*粒径 2 mm 以上を礫、2 mm 以下63 μ m 以上を砂、63 μ m 以下を泥とした。

表 2. 底泥の Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn 濃度

地点	Pb	Cd	Cu	Mn	Ni	Zn
A	45	N.D.	50	691	61	203
B	61	N.D.	52	914	67	276
C	108	N.D.	67	705	74	221
E1	8716	N.D.	105	1081	113	211
E4	150	N.D.	44	429	59	154
E5	87	N.D.	54	543	65	194
F	89	N.D.	57	739	71	201
G	71	N.D.	50	499	47	192
H	70	N.D.	52	731	61	220
I	43	N.D.	60	477	65	227
J	20	N.D.	32	435	43	123
K	60	N.D.	53	493	51	183
L	44	N.D.	63	651	77	185
M	37	N.D.	63	569	88	185
N	33	N.D.	66	448	84	198
O	47	N.D.	51	728	66	179

N.D. : 検出限界 (0.5 μ g/g dry) 以下

単位 : μ g/g dry

Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn 分析 各地点の Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn 分析結果を表 2 に示した。排水基準の数千倍もの Pb を含む排水で問題となっている廃バッテリーリサイクル工場の排水口に近い E1 地点では、8716 μ g/g dry と極めて高濃度の Pb が検出された。つまり泥の 1% 近くが Pb という計算になる。E1 地点では上でも述べたとおり、サンプリング時に重金属元素が吸着し易い細粒子の採集ロスがあったと思われるので、実環境中での Pb 濃度はこれ以上に高い可能性が考えられる。湾内の多くの地点の Pb 濃度は数 10 μ g/g dry であり、それに

比べて E1 地点では二桁も高い値であった。E1 に次いで排水口に近い E4 地点では、 $150\mu\text{g/g dry}$ と湾内で 2 番目に高い濃度が検出されたが、その濃度は E1 の $1/60$ にまで低下していた。Pb の測定結果全体としては、E1 に近い地点ほど濃度が高くなる傾向が認められた。Cd は全ての地点で N.D. ($0.5\mu\text{g/g dry}$ 以下) だった。Cu は多くの地点で $50\mu\text{g/g dry}$ 前後なのに対して、E1 地点では $105\mu\text{g/g dry}$ と約 2 倍の濃度を示した。Mn は多くの地点で $400\text{--}700\mu\text{g/g dry}$ であったが、E1 地点では $1081\mu\text{g/g dry}$ とやや高い濃度であった。Ni も多くの地点で $60\text{--}80\mu\text{g/g dry}$ であったが、E1 地点で $113\mu\text{g/g dry}$ とやや高い濃度だった。Zn は多くの地点で $200\mu\text{g/g dry}$ 前後を示したが、B 地点でやや高い $276\mu\text{g/g dry}$ であった。

3.2 底泥からの重金属溶出試験

溶出試験については、溶出量（底泥試料に加えた蒸留水 1L 当たり何 mg の元素が溶出するのか）と、溶出率（底泥に含まれる各元素の全量のうち何%が蒸留水に溶出したのか）という二つの考え方で分析を行った。

まず、実験に用いた 3 地点（E1、E4、K）の Pb 溶出量を表 3 に示した。高濃度の $8716\mu\text{g/g dry}$ が検出された E1 地点では 0.12mg/L の溶出量が認められたが、E4、K 地点では検出限界以下だった。

次に、E1 地点の底泥を用いた重金属類の溶出試験における各元素の溶出率を図 2 に示した。各元素の溶出率は Cu : 0.74% 、Ni : 0.25% 、Zn : 0.044% 、Mn : 0.013% 、Pb : 0.013% だった。この結果から Pb の溶出率が非常に低いことがわかった。

3.3 生物試料の Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn

ムラサキイガイ 各地点において、ムラサキイガイ軟体部の各元素濃度を地点ごとに 10 個体ずつ測定した結果を平均値と標準偏差で表 4 に示した。底泥同様に廃バッテリーリサイクル工場に近い地点 3 の Pb 濃度は $131\pm 56\mu\text{g/g wet}$ と極度に高かった。これに対し、工場から約 300 m 離れた地点 4 において濃度はすでに $3.1\pm 1.8\mu\text{g/g wet}$ と 2 桁も減少し、次いで地点 5 で $1.1\pm 0.2\mu\text{g/g wet}$ を示した。他の地点は N. D. ($1.0\mu\text{g/g wet}$ 以下) であった。Cd は地点 3 で $0.61\pm 0.20\mu\text{g/g wet}$ と他の地点（平均値 $0.25\text{--}0.52\mu\text{g/g wet}$ ）に比べてやや高濃度を示した。Cu は地点 6 で $1.9\pm 0.20\mu\text{g/g wet}$ と他の地点（平均値 $0.40\text{--}1.0\mu\text{g/g wet}$ ）に比べて高かった。Mn も地点 6 で $3.8\pm 3.4\mu\text{g/g wet}$ と他の地点（平均値 $0.66\text{--}1.9\mu\text{g/g wet}$ ）に比べて高く、Zn

表 3. E1、E4、K 地点の底泥からの Pb 溶出量

地点	Pb 溶出量 (mg/L)
E1	0.12
E4	N. D.
K	N. D.

N. D. は検出限界 (0.008mg/L) 以下

底泥と蒸留水とを重量比 1 : 9 で混合し、6 時間攪拌した後の蒸留水中 Pb 濃度を測定。

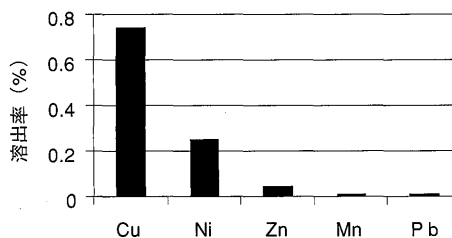


図 2. E1 地点の底泥からの重金属の溶出率 (%)
底泥から蒸留水に移行した各元素の割合

表4. ムラサキイガイ軟体部のPb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn濃度（10個体の平均値±標準偏差）

測定元素	ムラサキイガイの採取地点									
	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
Pb	N. D.	N. D.	131 ±56	3.1 ±1.8	1.1 ±0.21	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Cd	0.27 ±0.09	0.26 ±0.05	0.61 ±0.20	0.47 ±0.09	0.36 ±0.05	0.52 ±0.05	0.34 ±0.09	0.30 ±0.04	0.27 ±0.05	0.25 ±0.04
Cu	0.60 ±0.18	0.40 ±0.17	0.63 ±0.12	0.77 ±0.15	0.69 ±0.08	1.9 ±0.20	1.0 ±0.28	0.76 ±0.15	0.95 ±0.20	0.76 ±0.19
Mn	1.3 ±0.18	1.00 ±0.28	1.33 ±0.35	1.2 ±0.24	1.0 ±0.19	3.8 ±3.4	0.66 ±0.36	1.4 ±0.73	1.9 ±1.0	0.73 ±0.29
Ni	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Zn	37 ±11	59 ±37	41 ±11	29 ±9.4	30 ±8.8	130 ±85	23 ±8.6	46 ±34	30 ±18	25 ±9.1

N. D. : 検出限界 (Pb : 1.0 μ g/g wet, Ni : 1.0 μ g/g wet) 以下

単位 : μ g/g wet

表5. アサリの軟体部のPb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn濃度（10個体の平均値±標準偏差）

地点	アサリの採取地点			
	2	3	7	8
Pb	N. D.	579 ±459	N. D.	N. D.
Cd	0.20 ±0.06	0.87 ±0.22	0.16 ±0.02	N. D.
Cu	N. D.	1.1 ±0.35	0.87 ±0.18	N. D.
Mn	1.7 ±0.41	3.1 ±2.2	1.6 ±0.27	2.5 ±1.5
Ni	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Zn	21 ±6.8	36 ±6.9	21 ±3.8	19 ±2.8

N. D. : 検出限界 (Pb : 1.0 μ g/g wet, Cd : 0.1 μ g/g wet, Cu : 0.5 μ g/g wet, Ni : 5.0 μ g/g wet) 以下

単位 : μ g/g wet

も地点6で130 \pm 85 μ g/g wetと他の地点（平均値23–59 μ g/g wet）に比べて高かった。Niは全ての地点でN. D.（1.0 μ g/g wet以下）だった。

アサリ ムラサキイガイと同様に、軟体部の各元素濃度を地点ごとに10個体測定した結果を表5に示した。アサリの測定結果においても地点3のPb濃度は極度に高く579 \pm 459 μ g/g wetという値を示した。これは同地点のムラサキイガイよりも更に4–5倍高い値であった。その他の地点2、7、8でのPbはN. D.（1.0 μ g/g wet以下）で、地点3は他の地点に比べて2桁程度高い値だった。地点3ではCdも0.87 \pm 0.22 μ g/g wetと他の地点（N. D.–平均値0.20 μ g/g wet）に比べ高い値を示し、Znも36 \pm 6.9 μ g/g wetと他の地点（平均値19–21 μ g/g wet）に比べるとやや高い値だった。CuとMnは、それぞれN. D.–平均値1.1 μ g/g wet、1.6–3.1 μ g/g wetで、地点間の大きな濃度差は見られなかった。Niはすべての地点でN. D.（5 μ g/g wet以下）だった。

4. 考察

底泥 今回の舞鶴湾全体の底泥調査結果においては表1に示した通り、廃バッテリーリサイクル工場近くのE1、E4地点で、他地点に比べて水分含量、強熱減量および粒度組成における泥の割合が低いという結果が得られた。工場前の入江にあるE1地点付近では、2004年にPb汚染対策として浚渫および覆砂が行なわれており、その影響でE1、E4地点では砂の割合が高くなっていると考えられる。我々がこれまで行なってきた沿岸海域の底泥調査結果では、粒度組成における泥の割合、水分含量、強熱減量の3者には互いに相関関係が見られており⁸⁾、今回も同様に強い相関性 ($p < 0.01$) が見られた (表6)。

Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn濃度を測定した結果、E1地点ではPb濃度が極めて高く、加えてCu、Mn、Niも最高値を示した。図3に底泥中のPb濃度と強熱減量との関係を示す。これまでの他湾の調査結果では、右図に示したようにPb濃度と有機物量の指標である強熱減量との間には正の相関関係が見られている。これは有機物中の硫黄が重金属元素と結合しやすく、底泥中重金属類の多くが主に硫化物として存在する^{8,19,22)}ためと考えられる。しかし左図に示したように、今回の舞鶴湾の調査結果ではPb濃度と有機物量との間に相関関係は見られなかった。2004年に行なわれた浚渫や覆砂によって、E1地点ではPb汚染が一度改善され、泥の減少に伴う有機物量低下でPbが硫化物として蓄積しにくい状態に変化したと思われる。それにもかかわらず、1%近い高濃度のPbが検出されたことから、外界からのPb負荷が極めて大きいことが明らかになると共に、底泥中から検出されたPbの多くが金属片として存在している可能性の高いことが示唆された。この地点でのPbの負荷原因はいくつか考えられるが、一つは浚渫および覆砂対策後の2005年にも京都府が工場排水から基準の1600倍のPbを検出し

表6. 底泥基礎分析結果の相関表

	水分含量 (%)	強熱減量 (%)	泥 (%)
水分含量 (%)			
強熱減量 (%)	0.741*		
泥 (%)	0.846**	0.771**	

* $p < 0.05$ ** $p < 0.01$

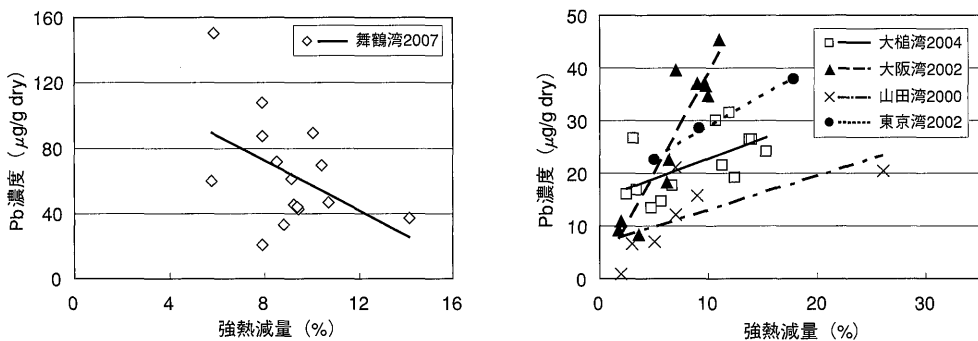


図3. 底泥のPb濃度と強熱減量との関係

※舞鶴湾2007年E1地点の結果はPb濃度が極めて高いので省いた

ていることから、排水からの直接的な負荷が挙げられる。更に、雨天時などに入江に流入する周辺土壌も Pb 負荷の一つになると考えられる。排煙に含まれる Pb の降下などを原因とした工場周辺土壌の汚染が京都府の調査によって明らかにされており、工場前入江はすり鉢状の地形で、汚染された周辺土壌が流入しやすい地形である。また Cu、Mn、Ni についても E1 地点の底泥から最も高い濃度が検出されたことから、Pb と同様の理由で外界からの負荷が予想される。

図 4 には、舞鶴湾の底泥中 Pb 濃度分布の過去と現在とを示す。左の地図は廃バッテリーリサイクル工場が操業開始する以前の 1979 年²³⁾、右の地図は 2007 年の調査結果で、それぞれ Pb 濃度別に 0-49、50-99、 $>100 \mu\text{g/g dry}$ の 3 段階のパターンで示した。これを見ると、湾のほとんどのエリアでは 1979 年と 2007 年いずれも 50-99 $\mu\text{g/g dry}$ と大きな増減は見られなかったが、湾奥の南東部付近では 100 $\mu\text{g/g dry}$ 以上から 50-99 $\mu\text{g/g dry}$ に低下していた。これに対し、汚染源工場がある湾奥の北東部では 0-49 $\mu\text{g/g dry}$ から 100 $\mu\text{g/g dry}$ 以上と非常に高くなっていた。このことから、1979 年以後の約 30 年間の Pb 負荷が現在の Pb 汚染の原因となっていることがわかる。また同時にこの Pb 分布変化から、Pb 汚染の影響を受けている海域は限られており、湾全体には及んでいないことも明らかである。劣悪な Pb 汚染があったにもかかわらず、何故汚染が湾全体にまで広がっていないのかを考察してみたい。Pb は水中で硫酸イオン、水酸化物イオンなどと水溶解度の低い化合物を形成して沈殿するため、表層水中の溶存態の Pb 濃度は低いといわれている²⁴⁾。また河口域においては、底泥の懸濁により粒子・吸着態として存在する Pb が約 50% 以上になるとも予想されている^{24,25)}。つまり、排水中に高濃度に含まれていた Pb は吸着および沈殿によって速やかに水中から底泥に移行すると考えられる。また図 2 で示したように、底泥中に移行した Pb は他の元素に比べて水相に溶出しにくいこともわかった。つまり、一度底泥に移行した Pb の多くは溶出せずに底泥に留まると考えられる。この一連の、水中から底泥に移行しやすく再溶出しにくい Pb の性質から、汚染は比較的狭いエリアにとどめられて湾全体までには広がっていないと考察される。

次に、舞鶴湾の分析結果とこれまで我々が他湾で行ってきた分析結果とを比較してみた。表

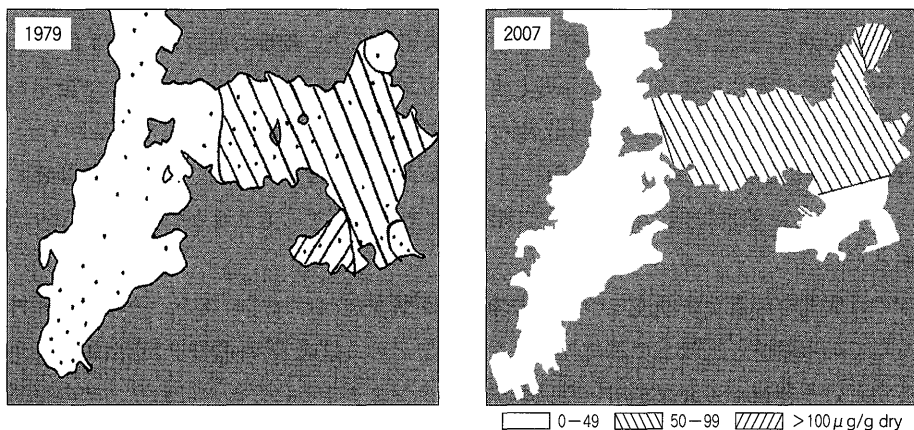


図 4. 1979 年と 2007 年の舞鶴湾の底泥中 Pb 濃度分布
1979 年は文献²³⁾の調査結果、2007 年は今回の調査結果

表7. 日本国内の内湾の底泥 Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn 濃度

内湾	地点数	Pb	Cd	Cu	Mn	Ni	Zn
大阪湾'02	5	22±16	N.D.	18±18	991±557	17±14	105±92
東京湾'02	3	30±6	1.73±0.77	52±18	557±186	32±7	458±108
山田湾'00	7	12±7	N.D.	21±15	241±116	11±10	75±39
大槌湾'04	13	22±6	N.D.	42±12	321±103	26±13	102±21
舞鶴湾'07*	16	64±32	N.D.	57±15	633±178	68±17	197±32

※舞鶴湾2007年 E1 地点の結果は Pb 濃度が極度に高いので省いた
 N.D.: 検出限界 (0.5μg/g dry) 以下

単位: μg/g dry

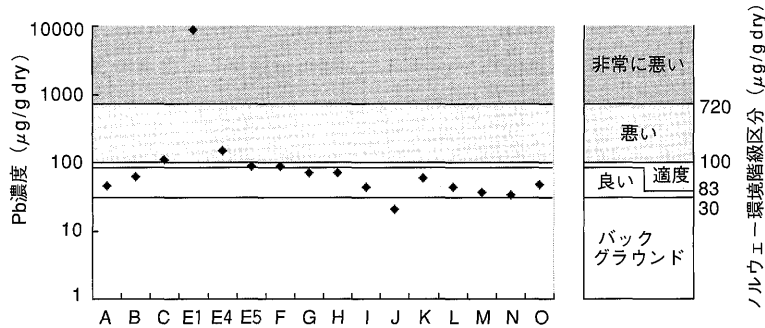


図5. 舞鶴湾底泥の Pb 濃度とノルウェー環境階級区分との比較

7に示したように2002年大阪湾では22±16μg/g dry、2002年東京湾では30±6 μg/g dry、2000年岩手県山田湾では12±7μg/g dry、2004年岩手県大槌湾では22±6μg/g dryのPbが検出された。これに対し舞鶴湾では64±32 (Pb濃度が極度に高いE1地点のPb濃度は省いた平均値と標準偏差)と、他の湾に比べてやや高い傾向を示した。図4を見ると、1979年にも50-99ppmと²³⁾、特に舞鶴湾東側で同程度のPb濃度が検出されていた。独立行政法人産業技術総合研究所によるデータベース「地球化学図」では有害元素を含むいくつかの元素について全国の土壌の濃度分布が示されている²⁶⁾。それによると全国のPb濃度平均が23.1ppm、中央値が20.7ppmなのに対し舞鶴湾周辺では45-60ppmと比較的高めだった。底泥の測定結果ではないため我々の調査データと直接比較できるものではないが、舞鶴湾が他の地域に比べてPb濃度が高いという傾向も似かよっていた。これらのことを含めて考えると、舞鶴湾周辺の土壌はもともとPb濃度がやや高いと考えられる。ただしE1地点の8716μg/g dryは、これまで我々が測定した底泥Pb濃度の最高値である大阪港の1127μg/g dryをはるかに超える値であった。Cd、Cu、Mn、Znは表7に示したとおり他湾の測定値に見られるような濃度レベルで、特に問題は感じられなかった。ただNi濃度は他の湾に比べて高濃度であり、中でもE1地点の113μg/g dryは高濃度であった。

日本では底泥中の重金属濃度についての環境基準値が定められていない。そのため諸外国で定められている基準と比較してみた。ノルウェーにおいては過去に同国内で重金属汚染が問題になったという背景から底泥を用いた環境調査がコンスタントに行われており、その結果を濃度の低いほうから順に「バックグラウンド」「良い」「適度」「悪い」「非常に悪い」の5段階で評価する基準が設けられている²⁷⁾。そこで今回の舞鶴湾底泥の調査結果をノルウェーの基準に

当てはめてみると（図5）、多くの地点の結果が「バックグラウンド」から「適度」に相当する数値であった。最も高濃度を示したE1地点の値 $8716\mu\text{g/g dry}$ は、「非常に悪い」と分類される数値基準 $720\mu\text{g/g dry}$ の12倍で、非常に劣悪な値として位置づけられることが分かった。E1地点に最も近いE4地点の値 $150\mu\text{g/g dry}$ 、汚染源から直線距離で約800m北西に位置する地点Cの $108\mu\text{g/g dry}$ は「悪い」に分類された。Cuは「非常に悪い」に分類される値はなかったが、地点C、E1、F、I、L、M、Nの値（ $57\text{--}105\mu\text{g/g dry}$ ）は「悪い」に分類される値だった。Cd、Ni、Znは湾内の全ての地点の測定結果が「適度」以下に分類される値だった。また、オランダでは生態系保全のための底泥中Pbの目標値が提示され、最大許容濃度MPC（Maximum Permissible Concentration）は $4800\mu\text{g/g dry}$ 、無視できる濃度NC（Negligible Concentration）は $132\mu\text{g/g dry}$ とされている²⁴⁾。これに当てはめて考えてみると、E1地点の $8716\mu\text{g/g dry}$ は生態系保全の観点から問題となる値、E4の $150\mu\text{g/g dry}$ はやや気になる値に相当する。

以上、底泥の分析結果についてまとめると、まずはE1地点において非常に高濃度のPbが検出された。E1では有機物量が少なく重金属類が蓄積しにくい底泥であるにもかかわらず1%近いPbが検出されたことから、その多くは化合物ではなくPb金属片の粒子として存在していると予想される。また過去の舞鶴湾での調査結果と比較するとE1付近だけが極度に濃度が高くなっており、廃バッテリーリサイクル工場からの大きなPb負荷があったと考えられる。しかし排水中のPbは比較的速やかに底泥に移行して再溶出しにくいことから、汚染は一部に留まり湾全体には広がっていなかった。諸外国の環境基準と比較してみても、深刻な問題なのは汚染源付近のみであった。これらのことから今のところは、工場由来のPb汚染は舞鶴湾全体に対して大きな影響を及ぼしていないと結論付けられる。またCu、Mn、Niについても、E1地点で濃度が最も高いことから工場からの負荷が示唆された。特にNiはE1地点の濃度が他湾の平均値の10倍近く高い値であった。ただしこの値も、ノルウェーの基準に当てはめてみると問題のない値だった。

生物試料 ムラサキイガイとアサリの分析結果について、まず環境試料としての観点から考察する。ムラサキイガイも底泥と同様、ノルウェーで環境階級区分が定められている²⁸⁾。そこ

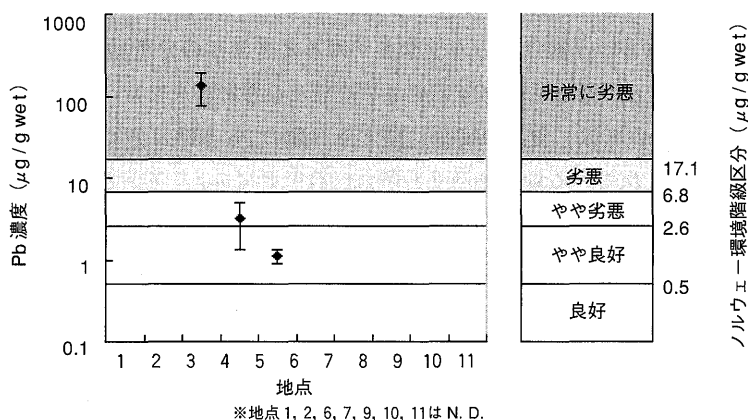


図6. 舞鶴湾ムラサキイガイのPb濃度とノルウェー環境階級区分との比較

で各地点10個体の Pb 濃度分析結果を平均値および標準偏差で示し、ノルウェーの環境階級区分（濃度の低いほうから順に「良好」「やや良好」「やや劣悪」「劣悪」「非常に劣悪」）に当てはめて図6に示した。汚染源直下の地点3の分析結果は平均 $131\mu\text{g/g wet}$ と、「非常に劣悪」に分類される数値基準の $17.1\mu\text{g/g wet}$ を8倍も上回る値だった。汚染源から直線距離で約300m離れた地点4の分析結果は、平均値 $3.1\mu\text{g/g wet}$ と「やや劣悪」レベルで、それ以外の地点の Pb 濃度はすべて「良好」あるいは「やや良好」に分類された。底泥の調査でも汚染源直下では「非常に悪い」、数10メートル離れた地点では「悪い」に分類されたので、ムラサキガイの調査結果は底泥の調査結果を裏付けるものとなった。Cd、Cu、Ni についても階級区分が定められているが、いずれの測定結果も「良好」、もしくは「やや良好」に分類された。Zn 濃度に関しては地点6の $130\pm 85\mu\text{g/g wet}$ が「やや劣悪」に分類され、我々のこれまでの調査結果や文献値^{6,7,10,12-15,18}と比較しても高めの値であった。ムラサキガイは岸壁の付着生物であることから、水中の Zn 濃度や付着している物体の Zn 濃度も考慮する必要があるだろう。Zn は諸外国で実施されたリスク評価において水生生物に対するリスクが高いことが指摘され、日本でも2003年に水生生物の保全に係わる水質の環境基準が定められていることから、今後引き続き追跡調査をして行きたいと考えている。Mn については階級区分は定められていないが、これまでの調査結果や文献値^{6,7,10,12-15,18}と比較して、すべての地点で一般的な値を示した。

アサリからは地点3において、検出限界以下であった他地点に比べて2桁程度高い $579\pm 459\mu\text{g/g wet}$ の Pb が検出された。食品としてアサリを分析した文献値^{24,29}の濃度は $0.1-1\mu\text{g/g wet}$ 程度であり、地点3の Pb 濃度がいかに高いかが分かる。またこの値は「非常に劣悪」に分類された同地点のムラサキガイよりも4-5倍高かった。これには水中での生活圏の違いが影響していると推察される。ムラサキガイは足糸という糸状の器官で体を岸壁に固定して生息しているため生活圏は海水であり、天候などにより懸濁した状態にならない限り底泥と接触することはない。これに対しアサリは底泥が生活圏である。このことから、アサリの Pb 濃度はムラサキガイに比べて高くなったと考えられる。ただし、約 $600\mu\text{g/g wet}$ という高濃度でありながら死に至っていないことから、大部分の Pb は生物体の組織や細胞内に吸収されやすい化合物ではなく、Pb の金属粒子ではないかと推察できる。これは、底泥中 Pb の多くが金属片として存在していたのではないかという推察とも結びつく。

次に、食品の安全性という観点からムラサキガイとアサリの分析結果を考えてみる。Pb の過剰摂取は人体に対し、造血系や神経系をはじめ様々な悪影響をもたらすことが知られている²⁴。しかし日本においては、食品の安全に関する貝類の Pb 基準は定められていない。このため、諸外国で定められている食品基準³⁰と照らし合わせてみた。EU では海産二枚貝の食品基準値を $1.5\mu\text{g/g wet}$ 、オーストラリアとニュージーランドでは軟体動物の食品基準値を $2\mu\text{g/g wet}$ と定めている。舞鶴湾のムラサキガイは、汚染源に近接する地点3では基準値の100倍近い $131\mu\text{g/g wet}$ であったが、次に濃度の高い地点4では基準値よりもやや高い $3.1\mu\text{g/g wet}$ で、その他の地点では食品基準値以下の値であった。アサリは地点3において基準値よりも100倍以上高い $579\mu\text{g/g wet}$ であったが、その他の地点は検出限界（ $1\mu\text{g/g wet}$ 前後）以下だった。

次に Pb の耐容摂取量との関係を表8に示した。JECFA（WHO と FAO の合同食品添加物専

表8. 二枚貝のPb濃度とPb耐容摂取量との関係

		二枚貝のPb濃度* ($\mu\text{g/g wet}$)	1個体当たりのPb量** ($\mu\text{g/1個体}$)	摂取可能な個体数*** (個)
ムラサキイガイ	EU基準値	1.5	10.5	17
	地点3	131	917	0
	地点4	3.1	21.7	8
アサリ	EU基準値	1.5	6	29
	地点3	579	2316	0

PbのPTWI（暫定的耐容週間摂取量）値は $25\mu\text{g/kg}$ 体重/週。PTWI値をもとに計算すると体重 50kg の人の1日あたりの耐容摂取量は $179\mu\text{g}$ 。

二枚貝のPb濃度*から求めた1個体当たりのPb量**、一日に摂取可能な二枚貝の個体数***。

**1個体の軟体部重量を、ムラサキイガイは 7g 、アサリは 4g として計算。



図7. 京都府が設置している看板

専門家会議)では、PbのPTWI（暫定的耐容週間摂取量）を $25\mu\text{g/kg}$ 体重/週と定めている。この値に基づいて、体重 50kg の人の1日あたりの耐容摂取量を計算すると、 $179\mu\text{g}/50\text{kg}$ 体重/日となる。ムラサキイガイ1個体の可食部を 7g 、アサリ1個の可食部を 4g とし、EUの基準値 $1.5\mu\text{g/g wet}$ を用いて計算すると、ムラサキイガイは17個 ($179 \div 10.5$)、アサリは29個 ($179 \div 6$)まで食べることが可能である。次に舞鶴湾の地点3のムラサキイガイとアサリについて考えてみると、ムラサキイガイは1個体 $917\mu\text{g}$ 、アサリは1個体 $2316\mu\text{g}$ のPbを含有していることになり、1個体の摂取で1日あたりの耐容摂取量 $179\mu\text{g}$ を有に超えてしまう。ちなみに地点3の次に濃度の高かった地点4のムラサキイガイでは8個体まで食べることができ、それ以外の地点のムラサキイガイやアサリはEU基準値以下の濃度なので、ムラサキイガイ17個以上、アサリ29個以上の摂取が可能な計算になる。ただしこれはあくまで、Pbを全てムラサキイガイあるいはアサリから摂取した場合の計算である。厚生労働省のトータルダイエツト調査によれば、通常の食生活ではPb摂取において米や雑穀類の寄与するところが大きい。これらのことから、地点3の二枚貝は食品として極めて危険なレベルであり、地点4は安全性が疑問視されるレベルであると判断される。それ以外の海域の二枚貝は食品として安全・安心なレベルである。耐容摂取量が定められているCd、Cu、Znについても同様にして食品の安全性を検討したが、いずれも問題のないレベルであった。

5. 終りに

京都府舞鶴湾の底泥と生物試料（ムラサキイガイとアサリ）を用いた重金属類の調査結果をまとめると、まずPbについては極度の汚染が見られたが、汚染は北東湾奥部の汚染源に局在しており湾全体への悪影響はみられなかった。汚染源周辺の底泥と生物試料から検出された極めて高いPb濃度は、環境や食品に関する様々な基準と比較しても劣悪な値であった。底泥試料のCu、Mn、Niおよび生物試料のCdは、汚染源地点では他地点より明らかに濃度が高かったが、問題となる濃度には至っていなかった。これらの汚染が見られた海域で行われている対策として、まず底泥に関しては2004年4月と2007年12月に浚渫および覆砂が行われている。高濃度のPbを含む底泥からの再溶出によるPbの二次汚染の心配は低いと考えられるが、浚渫時に高濃度のPbを含む底泥そのものが巻き上げられて周囲に拡散する可能性は否定できない。また、生物試料に関する対策としては京都府が汚染源近くに図7のような立て看板を立てている。幸いなことに汚染海域がもともと貯木場であったことから現在でも非漁場とされている海域ではあるが、「この付近では、アサリ・カキなどを採らないでください。」という表現では密漁防止を意図するように受け取られる可能性が高い。我々は、「この付近の貝類には高濃度のPbが含まれており、食品として危険である」という主旨を示す必要があると考えている。

最後に、Pb汚染は、舞鶴湾全体には及んでいないことを再度強調しておく。今回の特定汚染源によるPb汚染は、元素の特性と地形的要素からたまたま湾全体を巻き込んだ問題までには及んでいないと後から判明したに過ぎない。国を挙げた環境ブームの中で3つのR(Reduce、Reuse、Recycle)としてリサイクルの重要性が認識され、廃バッテリーからのPbリサイクルが増加しており、そのこと自体は歓迎すべきことである。しかしながら、その一方では一部の地域に大きな環境負荷がかかっているという事実を重く受け止めるべきである。

6. 謝辞

本研究の一部は2007年度神戸女学院大学人間科学部研究助成金によって行ったものであり、記して感謝の意を表す。また、舞鶴湾でのサンプリングでは京都大学フィールド科学研究センターの佐藤一夫氏と神戸女学院大学人間科学部の吉村香栄氏に御協力いただいた。

参考文献

- 1) 経済産業省資源エネルギー庁、非鉄金属等需給動態統計調査 (<http://www.enecho.meti.go.jp/info/statistics/hitetsujyukyu/index.htm>)。
- 2) 中島信久。歴史シリーズ—鉛(1)一。金属資源レポート。2007；37：473-483。
- 3) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、鉱物資源マテリアル・フロー2007；9-13。
- 4) 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。
- 5) Y. T. Kwon and C. W. Lee. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation. *Microchemical Journal* 2001；70：255-264。
- 6) S. Topcuoglu, C. Kirbasoglu and Y. Z. Yilmaz. Heavy metal levels in biota and sediments in the northern coast of the Marmara Sea. *Environmental Monitoring and Assessment* 2004；96：183-189。

- 7) R. Beiras, N. Fernandez, J. Bellas, V. Besada, A. Gonzalez-Quijano and T. Nunes. Integrative assessment of marine pollution in Galician estuaries using sediment chemistry, mussel bioaccumulation, and embryo-larval toxicity bioassays. *Chemosphere* 2003 ; 52 : 1209-1224.
- 8) 長岡千津子, 山本義和, 江口さやか, 宮崎信之. 大阪湾における底質重金属濃度と底質環境との関係. 日本水産学会誌 2004 ; 70 : 159-167.
- 9) 山本義和, 長岡千津子. 内湾の重金属類のモニタリング. 「三陸の海と生物」(宮崎信之の編)サイエンス社. 2005 ; 179-195.
- 10) 川合真一郎, 山本義和. 「第3版・明日の環境と人間—地球をまもる科学の知恵—」化学同人. 2004 ; 159-163.
- 11) E. D. Goldberg. The mussel watch. *Marine Pollution Bulletin* 1975 ; 6 : 111-113.
- 12) 高柳和史, 坂見知子. 沿岸海域の重金属汚染モニタリングに向けた指標生物候補としての二枚貝の特性—総説—. 水産総合研究センター研究報告 2002. ; 2 : 35-46.
- 13) 山崎正夫, 安藤晴夫. ムラサキガイの多元素分析による東京湾水質のモニタリングに関する研究(その4)—微量元素濃度の季節変動について—. 東京都環境科学研究所年報 1993 ; 112-119.
- 14) B. J. Richardson, J. S. Garnham and J. G. Fabris. Trace metal concentrations in mussels (*Mutilus edulis planulatus* L.) transplanted into Southern Australian Waters. *Marine Pollution Bulletin* 1994 ; 28 : 392-396.
- 15) 森田昌敏. ムラサキガイ等の二枚貝中に含まれる微量元素及び有機汚染物質. 環境庁国立公害研究所 1989.
- 16) M. Oji, T. Arai, S. Midorikawa, H. Harino, R. Masuda, N. Miyazaki. Distribution and fate of organotin compounds in Japanese coastal waters. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2007 ; 178 : 255-265.
- 17) 山口友加, 佐藤 太, 秋山賢一郎, 河野恵里子, 堤 史薫, 高田秀重. ムラサキガイを用いた沿岸海域の微量有機物質汚染のモニタリング—汚染物質の蓄積特性と東京湾への応用—. 地球科学 2000 ; 34 : 41-57.
- 18) 山本義和. ムラサキガイを指標とした沿岸海域における数種の重金属汚染に関する調査. 西宮市建設局公園緑地課西宮市域海浜生物保全のための報告書第2部1983 ; 3-6.
- 19) 「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. 1998 ; 5-126.
- 20) 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. 1986 ; 31-34.
- 21) 環境省:平成3年8月23日 告示第46号付表 (<http://www.env.go.jp/kijun/dt1-1.html>).
- 22) 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. 1996 ; 77-79.
- 23) 高橋一暢. 港湾海域における底質土中の微量金属元素の分布特性—京都府舞鶴湾について—. 日本化学会誌. 1988 ; No 11 : 1987-1902.
- 24) 中西準子, 小林憲弘, 内藤 航. 「詳細リスク評価書シリーズ9 鉛」(NEDO技術開発機構, 産業技術総合研究所共編) 丸善株式会社. 2006
- 25) B. T. Hart, S. H. R. Davies. Trace metal speciation in the freshwater and estuarine regions of the Yarra River, Victoria. *Estuarine, coastal and shelf science*. 1981 ; 12 : 353-374.
- 26) 独立行政法人産業技術総合研究所研究情報公開データベース地球化学図 (<http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geochemmap/index.htm>).
- 27) Norwegian Pollution Control Authority (SFT), Revidering av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter. 2007 ; TA 2229.
- 28) Molvær J., J. Knutzen, J. Magnusson, B. Rygg, J. Skei og J. Sørensen. Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfavann. SFT 1997 ; TA 1467.
- 29) 小野塚春吉, 雨宮 敬, 水石和子, 小野恭司, 伊藤弘一. 貝類中の微量元素濃度. 東京都立衛生研究所年報2002 ; 53 : 253-257.
- 30) 農林水産省:「食品安全に関するリスクプロファイルシート」(http://www.maff.go.jp/www/council/council_cont/syohi_anzen/risk_kanri/dai03/siryo3.pdf).

(原稿受理 2008年10月3日)