

京都府舞鶴湾の鉛を中心とした重金属汚染実態調査 3

～底泥調査と陸上土壌調査～

江口さやか^{*1}、薄元志帆^{*2}、山本沙織^{*2}、芳村 碧^{*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 III —Status of Lead Pollution in Bay Sediment and Land Soil—

EGUCHI Sayaka, USUMOTO Shiho, YAMAMOTO Saori, YOSHIMURA Midori,
UENO Masahiro, MASUDA Reiji, YAMASHITA Yoh, YAMAMOTO Yoshikazu

Abstract

Heavy metal concentrations (Pb, Cd, Cu, Mn, Ni, Zn and Hg) from surface sediment and those in every 2cm segment of the core sample from Maizuru Bay were examined in 2008. The highest Pb concentration ($2,884\mu\text{g/g}$ dry) in surface sediment was detected from the sample near the lead battery recycle factory. This concentration was inferior level applied to the environmental index in Norway.

It is possible to estimate the times when release of Pb began in this area from the profile of Pb in sediment core. The concentration of Pb in the top of 5cm was clearly higher than in the other lower part of sediment layers.

The Pb concentrations in land soil around the lead battery recycle factory were higher than the value of Japanese standard.

Pb pollution has been spread from the lead battery recycle factory not only under the sea but also on the land. It was proved that some antipollution steps which have been taken were not enough.

キーワード：舞鶴湾、鉛汚染、重金属、底泥、柱状試料、土壌

Key words: Maizuru Bay, lead pollution, heavy metal, bay sediment, sediment core, land soil

^{*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} 本学人間科学部環境・バイオサイエンス学科卒業生

^{*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

研究の背景は前報¹⁾の生物試料調査に関する報告の中で述べたとおりである。

2007年7月に我々が行った表層泥の重金属調査では、廃バッテリー鉛リサイクル工場(以下、R (recycle) 工場と表記)による舞鶴湾全体への鉛汚染の広がりは見られなかったものの汚染源直下付近で底泥から $8,716\mu\text{g/g dry}$ 、ムラサキイガイから $131\pm 56\mu\text{g/g wet}$ 、アサリから $579\pm 459\mu\text{g/g wet}$ と極めて高濃度の鉛が検出された²⁾。この値は諸外国で定められている環境基準値^{3,4)}に照らし合わせると非常に劣悪な値だった。しかし汚染源から離れるにつれ急激に濃度は低下し、湾全体には悪影響は及んでいなかった。その他の元素については、Cu、Niが地点によって諸外国の基準や我々が行った他湾での調査結果に比べると少し高い傾向が認められた。調査後の2007年12月、工場によって工場が位置する入江内の一部分で浚渫と覆砂が行われた。そこで我々は2008年6月、汚染源に焦点を絞った底泥調査を行った。昨年は底泥のうち表層泥の調査のみ行なったが、今年は汚染の歴史を調べるために柱状試料の分析も行なった。更に京都府の調査から陸域土壌の汚染も明らかとなり2007年12月に工場による土壌の入換えが一部の地域で行なわれていることから、2008年6月および12月に陸域の土壌も採取して分析を行なった。これらの結果から2007年12月に行なわれた水域での「浚渫および覆砂」の周辺環境に対する効果と影響および陸域での「土壌入換え」対策後の汚染地域周辺の現状を調べることを目的とした。

2. 方法

2.1 試料採取

2.1.1 底泥(表層泥および柱状試料)

2008年6月、京都府舞鶴湾において表層泥を船上よりスミス・マッキンタイヤー型採泥器で9地点から採取した(図1)。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 -20°C で保管した。柱状試料は船上よりコアサンプラーで4地点から採取した(図1)。採取した柱状試料は深さ2 cm 毎に切り分けたものをビニール袋で密封保存して分析まで -20°C で保管した。

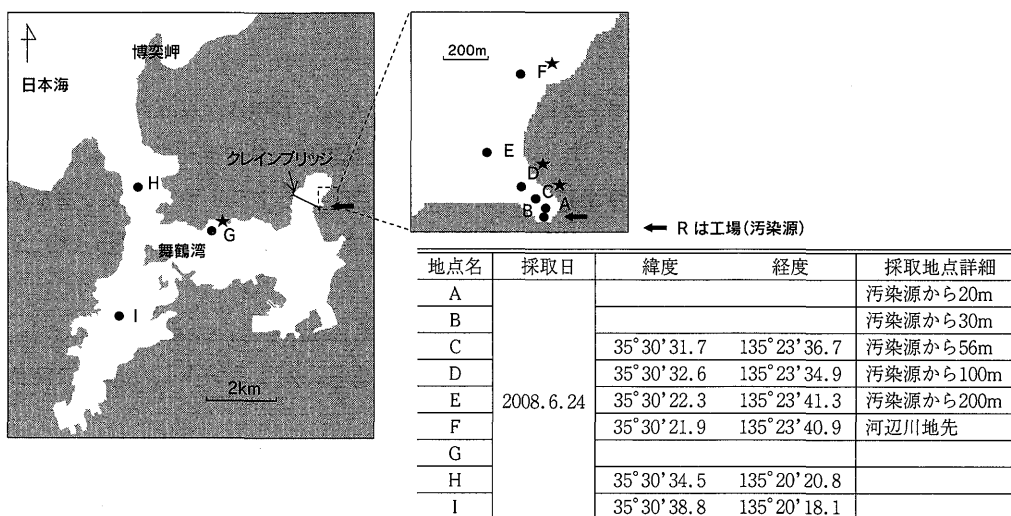


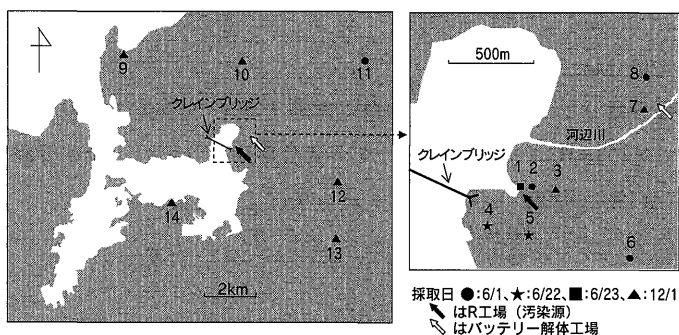
図1. 京都府舞鶴湾における表層泥、コアサンプルの採取地点 (2008年)

表層泥は全ての地点で、コアサンプルは★印の地点で採取した。

←は汚染源

2.1.2 陸上土壌

2008年6月および12月、京都府舞鶴市においてR工場に近い8地点(1-8)およびR工場から直線距離で3-6km離れた6地点(9-14)の土壌をステンレススコップで14地点から採取した(図2)。採取した土壌は植物の根などを取り除くために目開き2mmのふるいに通した後、プラスチックケースに入れて分析まで-20℃で保管した。



地点名	採取日	採取地点詳細
1	6.23	廃バッテリーリサイクル工場付近
2	6.1	引揚記念館①
3	12.1	引揚記念館②
4	6.22	ブイ置き場
5	6.22	工場による汚染対策跡地
6	6.1	西大浦バス停付近
7	12.1	対策跡地①(バッテリー解体工場西)
8	6.1	バッテリー解体工場北
9	12.1	瀬崎
10	12.1	舞鶴自然文化園
11	6.1	枋尾
12	12.1	青葉山ろく公園
13	12.1	金剛院
14	12.1	京都大学舞鶴水産実験所

図2. 京都府舞鶴湾における陸上土壌の採取地点 (2008年)

2.2 底泥分析

2.2.1 基礎分析

水分含量 底泥サンプルは解凍して十分に混ぜて均一にした後、目開き 2 mm のふるいを通してゴミや大きな石などを取り除いた。陸上土壌は解凍した試料を十分に混ぜて均一にしたものを分析試料とした。試料は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。実験に用いた試料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℃で加熱乾燥した試料を一定重量はかりとり、灰化炉を用いて600℃で加熱した。灰化炉にかけた乾燥試料重量に対する減少した重量の割合 (%) を強熱減量とした⁵⁾。

COD 試料に過マンガン酸カリウム溶液を加えて被酸化物質を酸化し、シュウ酸を加えて未反応の過マンガン酸カリウムと反応させた。未反応のシュウ酸を過マンガン酸カリウム溶液で滴定し、試料 1 g 中の有機物質などが過マンガン酸カリウムによって化学的に酸化・分解される際に消費される酸素量を COD (mg/g) とした⁵⁾。

粒度分析 解凍後に均一化した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 日放置して有機物を分解させ、目開き63μm 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、砂礫は目開き 2 mm のふるいで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⁶⁾。

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 Hg 分析

試料の一定重量を量りとり、濃硝酸を加えて160℃で予備分解後、濃過塩素酸、濃硫酸を添加して160℃で加熱を続けた。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、定容後にろ過した。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。

2.2.4 Pb、Cd、Cu、Zn 溶出試験

試料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⁷⁾を一部改変して行った。すなわち、解凍した試料を風乾させた後、2 mm のふるいにかけた乾燥泥100g と蒸留水900ml とを分液漏斗に入れ、pH を5.8-6.3に調整し、「振とう機を用いて6時間振とう (振とう回数: 50回/分) した。振とう後の試料は遠心分離 (2,000×g, 20分間) し、その上澄み液を孔径0.45μm 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 Z-8100）を用いて Pb、Cd、Ni、Zn の分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 底泥試料

3.1.1 表層泥

1) 基礎分析

有機物量の指標である強熱減量と COD、および粒度組成の測定結果を表 1 に示した。強熱減量は R 工場の排水が流入する入江奥の A、B、C 地点において 6～9 % と、他地点の 10 % 以上に比べて相対的に低い値を示した。COD は D および F 地点で相対的に高く、それぞれ 42.6、44.4 mg/g だった。これに対し入江奥の A および B 地点ではそれぞれ 10.4、9.7 % と低い値を示し、その他の地点では 15～28 % だった。粒度組成は陸域から離れた水域および湾口において泥の割合が 90 % 以上と非常に高かった。これに対して陸域に近い地点では礫および砂の割合が比較的高かった。特に入江奥の A 地点では礫の割合が 95 % と非常に高く、B、C 地点では砂の割合がそれぞれ 66、44 % と最も高くなり、入江入口付近の D 地点では泥の割合が 83 % と最も高くなった。入江奥の A、B、C、E 地点で砂および礫の割合が高いのは、2004 年および 2007 年に行なわれた浚渫・覆砂の影響であると考えられる。また、泥の割合と強熱減量、COD との間には相関関係がある事が報告されており^{2,8)}、A、B、C 地点で強熱減量が、A、B、C、E 地点で COD が低いのは、これらの地点において泥の割合が低くなっているためだと考えられる。なお、湾口部の H、湾中央部の G、I は泥の割合が高く、COD や水分含量も高いという内湾の一般的特徴を示していた。F 地点で COD が最も高い値を示したのは、河辺川流域に大規模なベニア板工場があることや、この海域はかつて貯木場であったことが関係していると思われる。

表 1. 底泥の水分含量、強熱減量、COD、粒度組成

地点	水分含量 (%)	強熱減量 (%)	COD (mg/g dry)	粒 度 組 成*		
				泥	砂	礫
A	54.1	6.5	10.4	1.6	3.9	94.5
B	42.8	7.2	9.7	14.2	65.9	19.8
C	42.1	8.5	16.2	38.4	44.9	16.7
D	58.5	12.2	42.6	82.7	15.5	1.8
E	46.2	12.1	15.4	19.3	47.5	33.2
F	54.8	12.5	44.4	51.8	48.2	0
G	64.7	13.0	28.3	99.8	0.2	0
H	58.5	10.8	26.0	94.5	5.5	0
I	55.2	10.5	22.0	94.8	2.1	3.1

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

2) Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn、Hg 分析

各地点の Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn、Hg 分析結果を表 2 に示した。Pb 濃度は陸域から離れた水域および湾口付近において数 10 μg/g dry レベルで検出されたのに対し、汚染源に近い入江においては数 100～数 1,000 μg/g dry と非常に高濃度だった。最高値を示したのは汚染源から約 100 m 離れた D 地点の 2,884 μg/g dry で、汚染源に最も近い A 地点では 323 μg/g dry だっ

た。我々がこれまで行ってきた調査によれば^{2,9)}、'02大阪湾、'02東京湾、'00山田湾、'04大槌湾の平均値はそれぞれ22、30、12、 $22\mu\text{g/g dry}$ で、舞鶴湾のPb濃度は全体的に高めであるといえる。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¹⁰⁾」で公開された海域の分析データによると、博奕岬沖約1 km 付近で測定されたPb濃度は $28.6\mu\text{g/g dry}$ と、他湾で観測された値と同程度であった。しかし前報²⁾でも述べたとおり「地球化学図」の土壤分析データでは舞鶴周辺の土壤は相対的にPb濃度が高いことが示されており、更にR工場操業前の1979年の調査データ¹¹⁾によれば、湾口部および湾中央部における底泥のPb濃度は50– $100\mu\text{g/g dry}$ の範囲内で今回と同等の値を示していることから、舞鶴湾内ではもともとPb濃度が高めだといえる。

表2. 底泥のPb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn、Hg濃度

地点	Pb	Cd	Cu	Mn	Ni	Zn	Hg
A	323	N.D.	24	721	92	71	0.07
B	1013	N.D.	71	1748	120	129	0.16
C	1863	N.D.	66	463	55	124	0.18
D	2884	N.D.	108	619	70	268	0.43
E	173	N.D.	47	546	42	165	0.13
F	143	N.D.	73	589	80	173	0.14
G	67	N.D.	70	1318	88	310	0.79
H	40	N.D.	64	842	47	191	0.45
I	33	N.D.	65	768	90	183	0.49

N.D.: 検出限界 ($0.5\mu\text{g/g dry}$) 以下

単位: $\mu\text{g/g dry}$

次に、2007年²⁾および今回（2008年）のPb濃度の湾内分布の様子を図3に示す。数値はノルウェーで定められている環境評価基準³⁾に基づき凡例の通り色分けした。2007年の浚渫および覆砂が行なわれる前の調査において、排水口直下で $8,716\mu\text{g/g dry}$ という非常に高い値が検出されていたのに対し、2008年度に排水口に最も近い（排水口から20m）地点Aで検出されたPb濃度は $323\mu\text{g/g dry}$ と前年の30分の1程度に減少した。これは浚渫・覆砂の効果だと考えられる。しかしながら2008年の調査結果で排水口からそれぞれ30m、56m、100mのB、C、D地点での測定結果は依然として「非常に悪い」に位置づけられる値であった。オランダで提示されている生態系保全のための底泥中Pb濃度の目標値では、最大許容濃度MPC（Maximum Permissible Concentration）は $4,800\mu\text{g/g dry}$ 、無視できる濃度NC（Negligible Concentration）は $132\mu\text{g/g dry}$ とされている⁴⁾。昨年²⁾はMPCを越える値が検出されていたのに対し、今年は全ての地点がMPC以下であった。しかしながらR工場前の入江内で、湾口部や湾中央部の値よりも依然として2桁程度高い値を示していることは特筆すべき点であり、今後も引き続き経過を見守っていく必要があると考えている。

Cdは全ての地点において検出限界以下だった。

Cu濃度は調査地点の大部分で $50\sim 70\mu\text{g/g dry}$ 程度だったのに対しD地点では $108\mu\text{g/g dry}$ と2倍程度高く、A地点では $24\mu\text{g/g dry}$ と低かった。我々がこれまで日本各地で行ってきた調査によれば^{2,9)}、'02大阪湾、'02東京湾、'00山田湾、'04大槌湾の平均値はそれぞれ18、52、21、 $42\mu\text{g/g dry}$ で、舞鶴湾は他湾に比べ全体的にCu濃度が少し高めであるといえる。CuについてもPb同様、排水口に最も近いA地点は2007年の調査における排水口直下の値 $105\mu\text{g/g}$

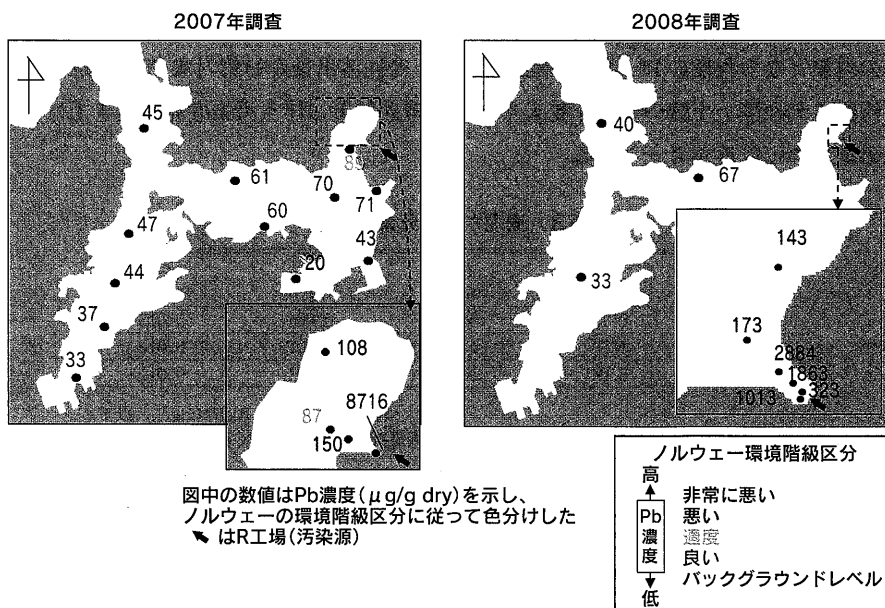


図3. 2007、2008年の底泥 Pb 濃度水平分布とノルウェー環境階級区分

dry よりも低くなっていた。更に、A 地点よりも100m 離れた地点 D の値の方が高いという傾向も同じだったが、Pb ほどの濃度差は見られなかった。

Mn は463–1,748μg/g dry で、B、G 地点でやや高濃度だった。

Ni は42–120μg/g dry で地点間の大きな差はなかったが、B 地点の120μg/g dry はやや高い濃度だった。Pb、Cu と違い、排水口に近い A、B 地点が最も高い濃度を示していたため、今なお多少の負荷がある事が予想されるが、その影響はごく狭い範囲に留まっているようである。

Zn は71–310μg/g dry で地点間の大きな差はなかったが、Pb、Cu 同様 D 地点で相対的に高濃度だった。

Hg の濃度レベルは全体的に低かった。湾奥部 A–F 地点の0.07–0.43μg/g dry よりも、湾口および湾中央部 G–I 地点の方が0.45–0.79μg/g dry と高かった。

これら各種元素の分析結果から、入江内において浚渫・覆砂を行なった地点に関しては少なからず改善が見られるものの、未だ Pb 汚染レベルの高い底泥が海底表層に存在していることが確認された。

3) 溶出試験

底泥からの重金属の溶出量結果について表 3 に示した。Pb の溶出量は底泥中濃度が1,863μg/g dry と高かった C 地点において0.12mg/L、底泥中濃度が173、67μg/g dry だった E、G 地点はそれぞれ N. D.、0.04mg/L と低かった。Cu の溶出量は0.004–0.007mg/L といずれも少なかった。Zn の溶出量は0.011–0.013mg/L と少なく地点間差も見られなかった。

2007年12月に行なわれた汚染対策は、溶出試験で Pb 濃度が0.1mg/L 以上を覆砂、0.3mg/L

以上を浚渫の対象としたものだったが、R工場前の入江においては浚渫・覆砂対策後の現在でも対策の対象となる程度のPb溶出が確認された。今回溶出量が対策対象値を上回ったC地点では、汚染された陸上土壌の新たな流入や浚渫・覆砂対策に伴う汚染底泥の巻き上げによる汚染底泥の拡散の可能性が考えられる。

表3. 底泥からの元素溶出量

地点	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
C	0.12	N.D.	0.004	0.013
E	N.D.	N.D.	0.007	0.012
G	0.04	N.D.	0.004	0.011

N.D.は検出限界 (0.004mg/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。

3.1.2 柱状試料

C、D、F、G地点の柱状試料について表層から2cm毎に元素分析した結果を図4に示した。

Pbは分析試料の最深部から表層部にかけて、C地点では1,727から7,206 $\mu\text{g/g dry}$ と約4倍に、D地点では73 $\mu\text{g/g dry}$ から2,884 $\mu\text{g/g dry}$ と約40倍に濃度が上昇した。特にC地点における深度0-2、2-4cmのPb濃度は7,000 $\mu\text{g/g dry}$ 前後と極度に高く、これは2007年の調査における汚染源直下の濃度8,716 $\mu\text{g/g dry}$ に匹敵する値だった。F地点では深度7-9cmから0-1cmにかけて127 $\mu\text{g/g dry}$ から181 $\mu\text{g/g dry}$ 、G地点では深度7-9cmから0-1cmにかけて39 $\mu\text{g/g dry}$ から68 $\mu\text{g/g dry}$ と、表層に近づくほど若干濃度が高くなる傾向が見られたが、C、D地点ほどの大きな変化ではなかった。このことからC、D地点がある入江内でも以前はPb濃度が低かったが、Pbの環境負荷によって濃度が上昇してきた歴史がはっきりと示され、未だ改善の傾向は認められなかった。更にD地点において深度6-8cmでは73 $\mu\text{g/g dry}$ と湾口や湾中央部付近の濃度レベルなのに対し、C地点では深度8-10cmでも1,727 $\mu\text{g/g dry}$ と非常に高濃度を示し、より深層まで汚染されていることが予想された。しかしながらこの付近では数回にわたって浚渫および覆砂が実施されており、人為的な底泥の攪乱が起きていると考えられることから、底泥の堆積速度に基づいて汚染の歴史を明確にするのは困難だろう。また、F、G地点では表2に示した表層泥(0-5cm)のPb分析結果143および67 $\mu\text{g/g dry}$ と柱状試料0-2cmのPb分析結果181および68 $\mu\text{g/g dry}$ とが近い値を示していた。これ対してC、D地点では表層泥のPb分析結果1,863および2,884 $\mu\text{g/g dry}$ と柱状試料0-2cmのPb分析結果7,206および1,633 $\mu\text{g/g dry}$ との差が非常に大きく、入江内では平面的および深度的に少し場所が異なるだけで大きく濃度が違うことが示された。したがって評価する際に注意が必要である。

CuについてはC地点において深度6-8cmから4-6cmにかけて濃度が74 $\mu\text{g/g dry}$ から139 $\mu\text{g/g dry}$ まで3倍程度上昇し、4-6cmから0-2cmにかけては同程度のレベルで推移していた。地点Dについては深さ6-8cmの地点から0-2cmにかけて濃度は23 $\mu\text{g/g dry}$ から48 $\mu\text{g/g dry}$ と緩やかな上昇を見せた。これに対しFおよびG地点では濃度変動はほとんど

で見られなかった。

Mn、Ni、Znについては深度に伴う顕著な濃度変化は見られなかった。

Hgは地点Gにおいて、やや下層で濃度が高く、1-3、3-5、5-7 cm でそれぞれ1.4、1.4、1.1 $\mu\text{g/g dry}$ だった。

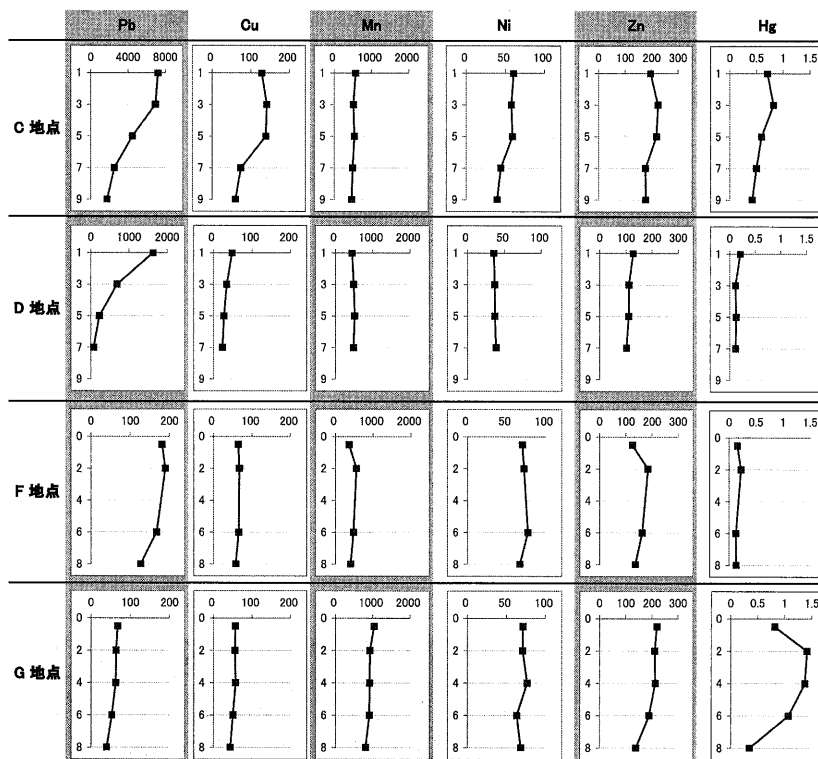


図4. C、D、F、G 地点における柱状試料の元素濃度分布

縦軸は泥深 (cm)、横軸は元素濃度 ($\mu\text{g/g dry}$)

3.2 陸上土壌

1) Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn、Hg 分析

図2に示した各地点の土壌のPb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn分析結果を表4および図5に示した。Pbは14-10,599 $\mu\text{g/g dry}$ 、CdがN.D. (0.5以下) -3.2 $\mu\text{g/g dry}$ 、Cuが9-215 $\mu\text{g/g dry}$ 、Mnが187-4,092 $\mu\text{g/g dry}$ 、NiがN.D. (15以下) -978 $\mu\text{g/g dry}$ 、Znが32-5,978 $\mu\text{g/g dry}$ 、Hgが0.04-0.71 $\mu\text{g/g dry}$ だった。陸上土壌は人為的にも自然的にも様々な影響を受けやすく性状も様々であるため、分析結果は複雑な要因が含まれていることを考慮する必要がある。PbはR工場に隣接する地点1で10,599 $\mu\text{g/g dry}$ と非常に高濃度で、これは最も低い値を示した地点14よりも3桁も高い値であった。R工場から半径1 km 圏内の多くの地点においては数100 - 数1,000 $\mu\text{g/g dry}$ 、半径3 - 6 km 圏内のほとんどの地点では数10 $\mu\text{g/g dry}$ のレベルを示し、R工場付近にPb濃度の高い土壌が局在する分布を見せたことから、R工場由来のPbが周辺土壌を汚染していることは明らかである。R工場周辺の土壌については2007年12月にいくつかの

地点で土壌入れ替えなどの対策がとられているが、本調査の結果から対策は十分なものとはいえない。「地球化学図」¹⁰⁾によれば、舞鶴湾周辺土壌本来の Pb 濃度は $25\text{--}65\mu\text{g/g dry}$ とされており、これらの値と比較すると R 工場周辺の地点 1－7 および舞鶴湾北東の地点 11 が大きくその範囲を超えていた。

表 4. 陸上土壌の Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Zn、Hg 濃度

地点	Pb	Cd	Cu	Mn	Ni	Zn	Hg
1	10599	1.4	201	1871	104	256	0.61
2	165	N.D.	89	3154	111	127	0.08
3	6276	0.7	60	444	N.D.	97	0.71
4	2431	3.2	215	723	309	5978	0.11
5	1044	N.D.	16	895	18	76	0.04
6	174	N.D.	45	2547	51	569	0.12
7	5518	0.9	107	919	118	517	0.18
8	42	N.D.	79	4092	100	111	0.05
9	30	0.6	26	575	16	105	0.44
10	48	N.D.	70	438	336	144	0.25
11	485	N.D.	153	1854	75	128	0.13
12	83	N.D.	9	187	N.D.	32	0.04
13	38	0.6	28	669	18	90	0.49
14	14	N.D.	100	669	978	95	0.19

N.D. : 検出限界 (Cd : $0.5\mu\text{g/g dry}$ 、Ni : $15\mu\text{g/g dry}$) 以下

単位 : $\mu\text{g/g dry}$

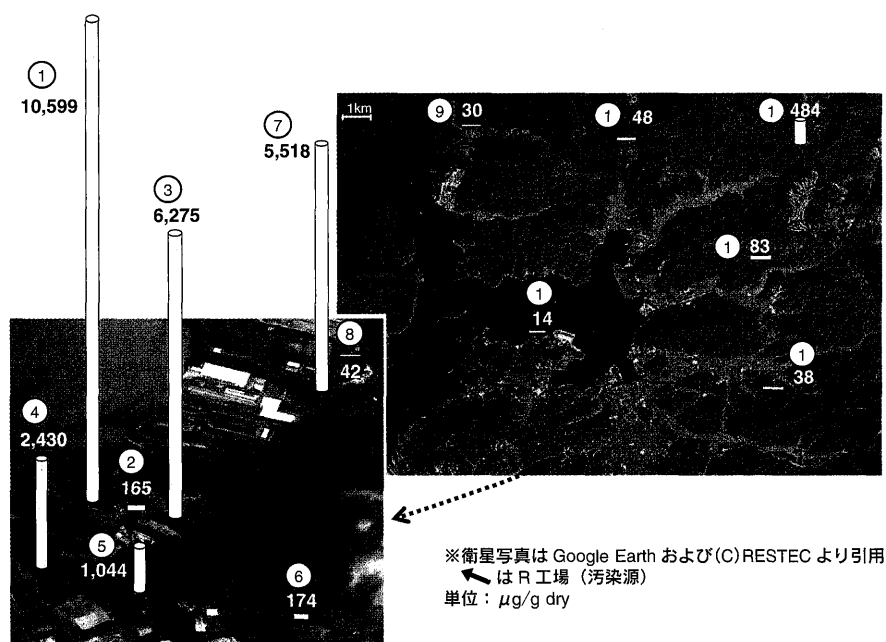


図 5. R 工場周辺およびその周辺土壌の Pb 濃度

土壌汚染の拡散には大きく 2 つの経路が考えられる。一つは汚染源施設に出入りする車両による汚染土壌自体の拡散である。地点 7 近くには R 工場関連の廃バッテリー解体場があり、この解体場と R 工場の間では関係車両の往来がある。車両の通り道にもなっている地点 5 で

Pb 濃度が高かったのは、このことに関連していると考えられる。陸上土壌汚染のもう一つの経路は工場の煙突からの排気に含まれる Pb である。地点 2、3 の舞鶴引揚記念館付近は高台となっており、R 工場の煙突のすぐそばで排気の影響を最も受けやすい。実際、依然この工場が高濃度の二酸化硫黄を排気していた際、舞鶴引揚記念館の職員や同館の見学者に咳やのどの痛みなどの症状が見られていた。(2005年 6 月読売、産経、京都、朝日新聞) 二酸化硫黄に関しては排気対策が講じられているが、我々が調査を行なった際も同館周辺では異臭が漂っていた。我々は調査時に地元住民から、「排気の影響で記念館周辺の樹木の幹はすすけて真っ黒になっている」「雨が降るとスス在水たまりに集まってくる」という話を聞いた。この話を参考に、同館敷地内の「樹木(ハナミズキ)の幹表面の黒色物質」および「水溜りにたまったスス」、地点 5 の「樹木の幹表面の黒色物質」を土壌と同様の方法で分析した。その結果それぞれの Pb 濃度は 48,979、20,278、29,204 $\mu\text{g/g}$ dry と非常に高濃度を示した。兵庫県西宮市にある神戸女学院大学内の樹木(サツキ)付着物質の Pb 濃度が 56 $\mu\text{g/g}$ dry だったことから、R 工場周辺の樹木付着物質の Pb 濃度が非常に高濃度だったことがわかる。排気に対しては汚染軽減の対策がとられてきており、今現在も排気中に鉛が高濃度に含まれているかどうかは分からないが、R 工場排気中の Pb は陸上土壌の大きな汚染源であることが確認できた。大気中に排出された鉛のうち、比較的粒径の大きな粗粒子は大気中で急速に沈降して発生源の近傍に沈着するが、粒径の小さな微粒子は沈降しないまま拡散すると考えられる。

2) 溶出試験

陸上土壌からの重金属の溶出量の分析結果を表 5 に示した。Pb の溶出量は土壌中濃度が 10,599 $\mu\text{g/g}$ dry と非常に高かった地点 1 において 0.233mg/L だったが、地点 7、4 と土壌中濃度が下がるにつれて溶出量も 0.058、0.005mg/L と減少した。Cd は地点 4 において 0.003mg/L で、その他 2 地点は N.D. だった。Cu の溶出量は全体に低く 0.011–0.043mg/L だったが、Zn の溶出量は地点 1 で 0.82mg/L と高く、地点 4 および 7 では 0.042、0.026mg/L と低かった。

表 5. 陸上土壌からの元素溶出量

地点	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
1	0.233	N.D.	0.043	0.820
4	0.005	0.003	0.014	0.042
7	0.058	N.D.	0.011	0.026

N.D.は検出限界 (0.004mg/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。

3) 国内基準値との比較

陸上土壌に関しては国内でいくつかの基準が定められており(表 6)、土壌の調査結果がこの基準を超えた場合にとるべき対策が定められている^{12–15)}。基準は溶出量基準と含有量基準とに大別される。

「土壌の汚染に係る環境基準」および「土壌汚染対策法」で定められた溶出量基準は、土壌中の有害物質溶出によって汚染された地下水を摂取するリスクを考慮したもので、Pb、Cd い

ずれも0.01mg/L以下とされている。溶出試験の結果、地点1のPbの溶出量が0.23mg/Lと溶出量基準をはるかに超えていた。溶出量基準を超えたものについては更に、それが自然的原因によるものか人為的原因によるものなのかを判断するため、土壤中元素の全量分析値に関して「自然的原因による含有量の上限値の目安」が定められており、Pbは140mg/kg dry、CdとHgは1.4mg/kg dryとなっているが、地点1のPb濃度は10,599mg/kg dryと目安を大きく上回っていた。

次に含有量基準として、土壤汚染対策法で定められた「土壤含有量基準」があり、Pb、Cdともに150mg/kg dryとされている。ただしこの値はヒト体内の消化器系での吸収を考慮した1N塩酸抽出法による分析結果で定められた値で、我々の全量分析による測定データと直接比較できるものではない（1N塩酸抽出法による分析の方が低めに検出されると考えられる）。しかし、そのことを考慮に入れたとしてもR工場周辺のPb濃度は基準値より1－2桁も高く、ヒトに対するリスクが高いと推察できる。

さらに、「土壤・地下水汚染に係る調査・対策指針¹⁶⁾」には「含有量参考値」が定められている。これは土壤中の重金属含有量がこの値を超えた場合に人為的付加があるとされる値で、Pbは600mg/kg dry、Cdは9mg/kg dry、Hgは3mg/kg dryである。これは我々の分析方法と同じ全量分析による数値基準である。この結果、Pbは地点1、3、4、5、7で参考値を上回り、明らかに人為的な汚染であると判断される。

表6. 国内で定められている土壤汚染に関する基準等

		Pb	Cd	Hg
環境基本法 「土壤の汚染に係る環境基準」 土壤汚染対策法 「土壤溶出量基準」	溶出量基準 土壤中の有害物質溶出によって汚染された地下水を摂取するリスクを考慮したもの	0.01mg/L 以下	0.01mg/L 以下	0.0005mg/L 以下
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;"> 「自然的原因による含有量の上限値の目安」 (全量分析) </div> <div style="margin-right: 10px;"> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> 「含有量参考値」(全量分析) </div> </div>				
土壤汚染対策法 「土壤含有量基準」(1N塩酸抽出法)	含有量基準 有害物質が含まれる汚染土壤の直接摂取によるリスクを考慮したもの	140mg/kg dry	1.4mg/kg dry	1.4mg/kg dry
土壤・地下水汚染に係る調査・対策指針 「含有量参考値」(全量分析)	含有量基準 土壤中の重金属がこの基準を超えた場合、何らかの人為的負荷があると認められる	150mg/kg dry 以下	150mg/kg dry 以下	15mg/kg dry 以下
		600mg/kg dry	9 mg/kg dry	3 mg/kg dry

参考文献¹²⁻¹⁶⁾をとりまとめたもの

3.3 底泥試料と陸上土壤との関係

沿岸域の陸上土壤は風雨による侵食を受けて海域に影響を及ぼす。このことから底泥試料と陸上土壤とは関係が深いといえる。今回陸上土壤においてPb汚染がひどかった地点1、3、4、5、7のうち、特に地点1、7では雨天時に陸上土壤が海に流入しやすい構造となっている。まず、地点1は海岸に接しており、その周辺は入江を中心にしたすり鉢上の地形で、入江内に土壤が流入すると考えられる。入江内のA、B、C、D地点の底泥のPb濃度は323-2,884

μg/g dry、入江内への土壌流入が考えられる地点1のPb濃度はそれぞれ10, 599μg/g dryだった。本調査における生物試料の調査をまとめた前報¹⁾において我々は、比較的汚染の少ない海域からR工場前の入江に移植したムラサキイガイに多量の付着泥があり、そのPb濃度は12,924μg/g dryと非常に高かったことを報告した。これらの結果をまとめるとPb濃度は、ムラサキイガイ付着泥≧土壌>底泥で、付着泥と土壌のPb濃度は同レベルだったのに対し、底泥のPb濃度はそれらに比べて1-2桁程度低かった。このことから付着泥のPb濃度が高かったのは、底泥の巻上げでなくて土壌の流入が主原因と考えられる。陸上土壌のPb濃度がこのまま高濃度の状態ならば、今後も入江内の大きな鉛負荷源となるだろう。また、付着泥のCOD濃度は110mg/g dryと非常に高かった。付着泥の有機物濃度が高く、有機物中の硫黄は重金属元素と結合しやすいこと^{5,8,17)}も付着泥のPb濃度が高かった一因だと考えられる。次に、地点7の近くには河辺川が流れており、この地点から約500m流下して舞鶴湾に流入する。このことから河辺川地先のF地点のPb濃度が湾口および湾中央部に比べてやや高かった原因として、R工場だけでなくバッテリー解体工場由来のPbが河辺川から流入している可能性がある。

4. 2008年度舞鶴湾調査のまとめ

生物試料の調査結果¹⁾を汚染の指標生物として見た場合、特にPbについてはR工場近くで依然として高レベルの汚染がみられた。また、生物試料を食品の観点から見た場合にPb汚染域の二枚貝は非常に危険なレベルだった。

海底泥のPb汚染については2007年12月に行われた浚渫の効果が認められた地点もあった。しかしながらR工場が位置する入江では依然として濃度が高く、溶出量も要対策レベルであり、柱状試料においても表層に近いほど濃度が高い傾向が顕著であった。

陸上においても、R工場付近にはPb濃度の高い土壌が局在し、工場近くでは樹木付着物質およびススのPb濃度が極めて高かった。

これまで、底泥に対しては浚渫および覆砂、陸上土壌では土壌入れ替えなどの対策が部分的に講じられて少しの改善は見られている。しかしながら、海域・陸域ともに未だPb汚染が改善されていない場所が多く残されており、引き続き汚染状況を監視しながら必要に応じて追加対策を講じる必要があると考えている。また、一度Pbで汚染されてしまうと、その地域全体を元の状態に復元するのは容易なことではなく、汚染を未然に防ぐことの重要性が痛感される。

5. 謝辞

本研究の一部は2008年度神戸女学院大学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る。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に御協力いただいた。

参考文献

- 1) 江口さやか, 薄元志帆, 山本沙織, 芳村 碧, 上野正博, 益田玲爾, 山下 洋, 山本義和. 京都府舞鶴湾内の鉛を中心とした重金属汚染実態調査 2—二枚貝を用いた現地調査と移植試験—. 神戸女学院大学論集 2009; 56(1): 153-164.
- 2) 江口さやか, 稲葉法子, 白石有希, 上野正博, 益田玲爾, 山下 洋, 山本義和. 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—. 神戸女学院大学論集 2008; 55(2): 117-131.
- 3) Norwegian Pollution Control Authority (SFT), Revidering av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter. 2007; TA2229.
- 4) 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
- 5) 「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.
- 6) 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.
- 7) 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>).
- 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」(宮崎信之編) サイエンス・ティスト社. 2005; 179-195.
- 10) 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>).
- 11) 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—. 日本化学学会誌. 1988; No11: 1987-1902.
- 12) 吉村 隆. 「初歩から学ぶ土壤汚染と浄化技術」工業調査会. 2003; 26-39, 91-92.
- 13) 環境省水・大気環境局: 土壤汚染に関するリスクコミュニケーションガイドライン —事業者が行うリスクコミュニケーションのために— (http://www.jeas.or.jp/dojo/pdf/pamph_06/all.pdf)
- 14) 環境省: 平成15年 2 月 4 日改正 環水土第20号; 土壤汚染対策法の施行について (<http://www.env.go.jp/water/dojo/law/tsuuchi.pdf>)
- 15) 土壤の含有量リスク評価検討会: 土壤の直接リスクによるリスク評価等について (<http://www.env.go.jp/water/report/h13-01/01.pdf>)
- 16) 環境庁: 土壤・地下水汚染に係る調査・対策指針 (<http://www.env.go.jp/water/dojo/ref01-1.pdf>)
- 17) 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.

(原稿受理 2009年 4 月 5 日)