

重金属による底質汚染の評価方法の試み*

伊藤和男**

1. はじめに

重金属による底質汚染について、210-Pb法を用い堆積速度を求め、その水域の汚染の年代推定が東京湾¹⁾、大阪湾²⁾、播磨灘³⁾などについて報告されている。

伊勢湾の堆積コア試料について、佐藤らは210-Pb法を用い堆積速度を求め、ベンツピレン類による伊勢湾における汚染の年代を推定した⁴⁾。重金属による汚染の年代を推定するため、佐藤らと同一コア試料を用いて、重金属濃度を測定し、210-Pb法により測定された堆積年代から、伊勢湾および名古屋港水域における重金属汚染の推移を考察した結果について、筆者は先に報告した⁵⁾。

また、名古屋港水域の15地点の底質について、Al, Fe, Ti, V, Mn, Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, Ca, Mg, Ag, Hg, Se, AsとPの18項目の7年間(1981-1987)の測定値から、これらの元素による底質汚染を評価するために、統計学的による考察を行った。その方法として、18項目の元素の相関行列を計算し、主成分分析を行ったところ、第一主成分はZn, Cu, Pb, Crなどの重金属による汚染を表す因子であった。第二主成分はAl, Fe, Ti, Mn, Mgなどの自然界の土壌成分に起因する因子であり、第三主成分はHg, Seなどの元素による汚染を表す因子であり、第四主成分はCaで、貝殻などの試料への混入を表す因子であると考えられた。

これらの主成分に対する因子得点(スコア)を計算し、多変量の統計量の順位を評価することは、一般に行われている⁶⁾。そこで、名古屋港水域の15地点の底質について、重金属による底質汚染を評価するのに、第一主成分に対するスコアを計算し、汚染指標としての

有効性について検討した。しかし、この汚染指標を用いるには、計算事務量が煩雑であり、また、他の水域との比較をすることができない。そこで、簡易的な汚染評価法として、重金属濃度の積の対数変換値を計算し、汚染指標としての有効性について、主成分に対するスコアによる順位との相関性を検討したところ、この簡易的な計算方法による汚染評価方法は、有効であると考え、これらの結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 調査水域

図1に伊勢湾と名古屋港水域における底質の採取地点を示した。

図1のNo.1~No.15(1981-1987)について、底質中のAl, Fe, Ti, V, Mn, Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, Ca, Mg, Ag, Hg, Se, AsとPの18項目について定量した。図1のNo.16~No.18について、名古屋大学水圏研究所・半田暢彦教授から、1cmごとに切り取った約50cmの柱状コア試料(1982秋に採取)をいただき、Hg, Cu, Pb, Zn, Cr, Se, Cdを定量した。この柱状コア試料は、佐藤ら⁴⁾によって、210-Pb法により底質の堆積速度が求められており、佐藤らによる底質の堆積年代の推定値を用いて、伊勢湾の底質の重金属による汚染の年代を推定した。

2.2 主成分分析の計算方法

図1の15地点18項目についての7年間の観測結果から、測定項目間の相関係数を計算し、その正方行列をつくり、第一~第四主成分を計算し、固有値 $\lambda_1 \sim \lambda_4$ および、因子負荷量 $F_1 \sim F_3$ を計算した。さらに、因子負

*A Note on Testing Methods to Estimate Pollution of Heavy Metals in Sediments

**Kazuo ITOH(名古屋市公害研究所) Pollution Research Institute, City of Nagoya

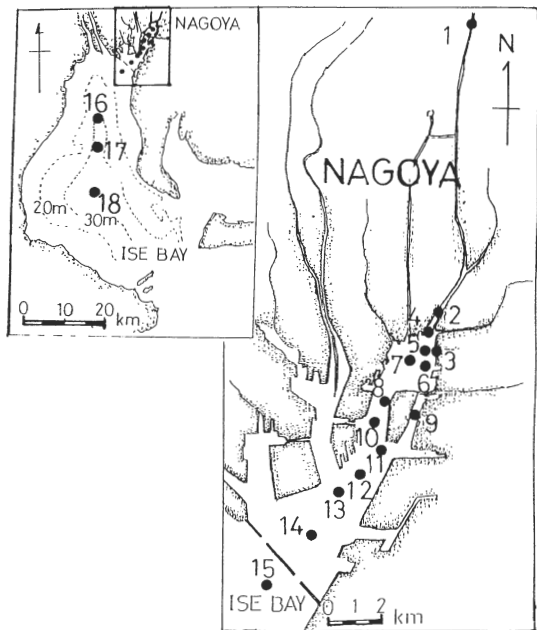


図1 伊勢湾と名古屋港水域の調査地点
 No. 1~No. 15 : 1981~1989年に毎年1回採泥した。
 No. 16~No. 18 : 1982年秋に採泥した。

荷量 F について基準バリマックス法による座標軸の直行回転を行い、回転後因子負荷量 f を計算した。

次に、回転後因子負荷量を用いて、(1)式により、各測定点におけるスコアを計算した。

$$Z_i = f_{i1}x_{1i} + f_{i2}x_{2i} + \dots + f_{ip}x_{pi} \quad (1)$$

Z_i は j 地点におけるスコア、 f_p は項目名 p の軸回転後の因子負荷量の値、 $x_1 \sim x_p$ は項目名 p の測定値を示す。

2.3 汚染指標 PI の計算方法

調査によっては底質の測定項目が異なることがあるので、例として3通りのPIを計算した。

図1のNo. 1~No. 18については、Hg, Cu, Pb, Zn, Cr, Se, Cdを測定しているのので、これら7元素の乾泥1kgあたりの濃度 C_{me} (mM/kg dry weight) の積を計算し、その対数変換値を汚染指標 PI_1 として示した。

$$PI_1 = C_{Hg} \times C_{Cu} \times C_{Pb} \times C_{Zn} \times C_{Cr} \times C_{Se} \times C_{Cd}$$

$$PI_1 = \text{Log } PI_1$$

また、図1のNo. 1~No. 15については、Hg, Cu, Pb, Zn, Cr, Se, Cdのほか、Fe, Mn, Ni, Asを測定してあるので、これら4元素を加えた11元素の濃度 C_{me} (mM/kg dry weight) の積を計算し、その対数変換値を汚染指標 PI_2 として示した。また、Al, Fe, Mn, Mg, Caの5元素の濃度 C_{me} (mM/kg dry

weight) の積を計算し、その対数変換値を PI_3 として示した。

$$PI_2 = PI_1 \times C_{Fe} \times C_{Mn} \times C_{Ni} \times C_{As}$$

$$PI_3 = C_{Al} \times C_{Fe} \times C_{Mn} \times C_{Mg} \times C_{Ca}$$

$$PI_2 = \text{Log } PI_2$$

$$PI_3 = \text{Log } PI_3$$

3. 結果と考察

3.1 伊勢湾中央部の柱状コア試料にみられる重金属による汚染の年代推定

210-Pb法による堆積物の年代測定法は松本が報告しているように^{1,2)}、堆積コア試料中の重金属を測定し、堆積コアの深度と重金属濃度との関係から、過去数十年の重金属による環境汚染の状況を説明するために有用である。しかし、堆積コア試料が海底にあった時、物理的、生物的に攪拌されていた可能性もあり、また、年代測定にある程度の誤差の幅はあると考えられる。図2と3に、伊勢湾中央域(図1のNo.17)の柱状コアで示した堆積年代はかなりの幅のある推定値として見るべきである。図2に示すように、水銀については、山状のピークを示し、堆積年代から見ると、水銀汚染は1930年頃から始まり、1955-1960年で最大ピークを示し、その後は減少傾向を示している。このような傾向は、水銀を排出した工場の生産方法の経過とよく対応している³⁾。ほかの重金属についても、大体水銀に見られた環境汚染の年代状況と似ているが、それらの最大ピークは1960年以降となっている。その理由として、還元性の底泥中である種の重金属元素は水銀より海水への溶解性が高いためではないかと考えられ、そのため、堆積コア深度と重金属濃度との関係において元素による差が現れたと考えられた。

3.2 名古屋港河口域から伊勢湾への底泥中での重金属濃度について

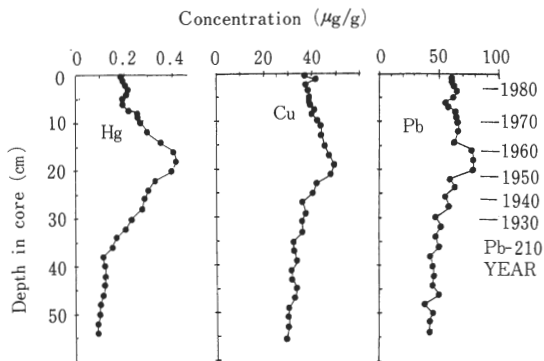


図2 伊勢湾中央部の柱状コア試料による汚染の年代推定 (Hg, Cu, Pb)

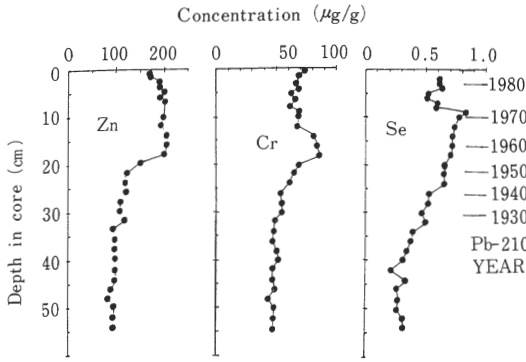


図3 伊勢湾中央部の柱状コア試料による汚染の年代推定 (Zn, Cr, Se)

図1のNo.1~No.15(1981~1989年)については、平均値と幅を示し、図1のNo.16~No.18(1982年)については、表層の値を用いた。名古屋水域の河口(図1のNo.2)からの距離を横軸にして、図4~9に、水銀、銅、鉛、亜鉛、クロム、セレンについて、底泥中の濃度を示した。図1のNo.2~No.15までは約14.6 km, No.2~No.18までは約38 kmである。一般に、河口域で重金属濃度は最も高く、次第に濃度は減少しているが、伊勢湾の中央域で再び、濃度は僅かに高くなっている。図1に示したように、名古屋港水域の外側(約15 km)で、木曾川、長良川、揖斐川が伊勢湾に入って、底泥の濃度は薄められると考えられるが、伊勢湾は中央域で水深30 mのくぼみがあり、そこへ重金属が堆積する傾向があるため、図4~9に見られるような結果が得られたものと思われる。

3.3 名古屋港水域の底泥中に含まれる18元素についての主成分分析

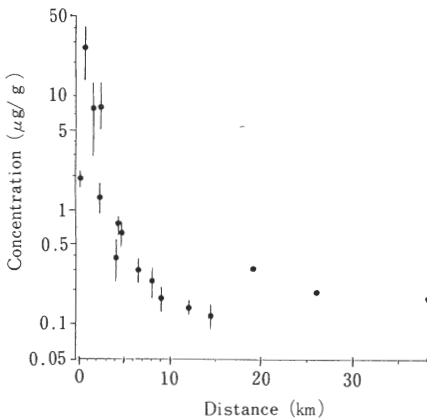


図4 名古屋港河口域からの伊勢湾への底泥中の水銀の濃度

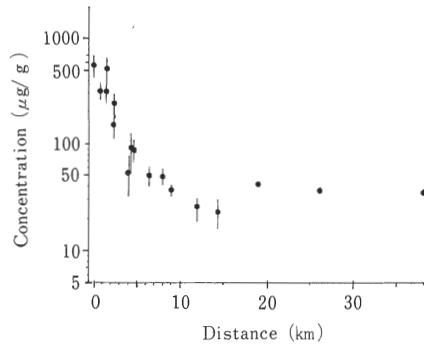


図5 名古屋港河口域からの伊勢湾への底泥中の銅の濃度

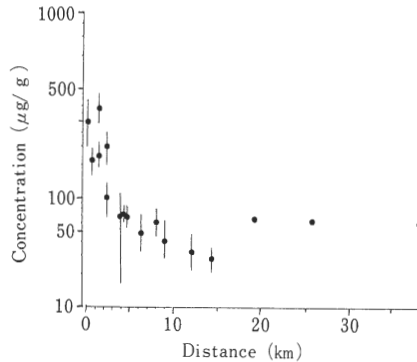


図6 名古屋港河口域からの伊勢湾への底泥中の鉛の濃度

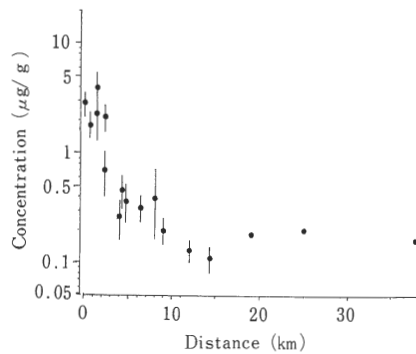


図7 名古屋港河口域からの伊勢湾への底泥中の亜鉛の濃度

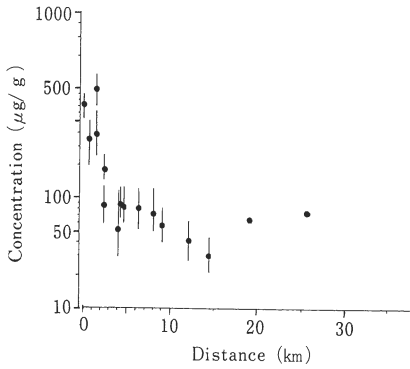


図8 名古屋港河口域からの伊勢湾への底泥中のクロムの濃度

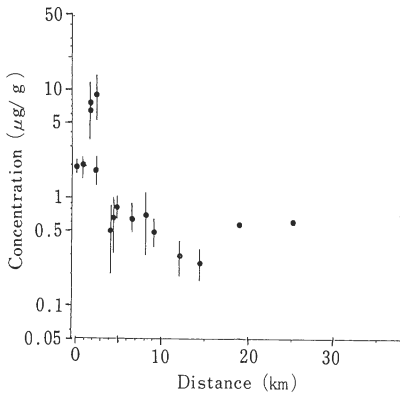


図9 名古屋港河口域からの伊勢湾への底泥中のセレンの濃度

表1に、底泥に含まれる18元素の濃度相関マトリックスを示した。相関性の高いものに、実線と点線で下線を付け、示したように、クロム、ニッケル、亜鉛、銅、鉛、カドミウム、銀、水銀、セレン、ひ素、りんは相互に高い相関性を示した。アルミニウム、鉄、チタン、バナジン、マンガン、カルシウム、マグネシウムは低い相関性を示した。つぎに、この表1の濃度相関マトリックスから、計算した主成分分析結果を表2に示した。第1～第4主成分を示したが、その累積寄与率は0.778であった。第三主成分までの因子負荷量を表3に示した。抽出された因子の意味をよく示すために、基準バリマックス法による座標軸の直行回転を行い、回転後因子負荷量を計算し、表4に示した。

表4で、高い値を示したものに、実線と点線で下線を付け、示したように、第一因子は、クロム、ニッケル、亜鉛、銅、鉛、カドミウム、銀、りんなどの値を高くする要因、いわゆる公害汚染を引き起こしている要因と考えられる。第2因子は、アルミニウム、鉄、チタン、マグネシウムなどの値を高くする要因、いわゆる土壌粒子に本来含まれる元素によって説明される要因と考えられる。また、第3因子は、鉛、水銀、セレン、ひ素などの値を高くする要因、いわゆる第一因子とは違った意味での公害汚染を引き起こしている要因と考えられる。

つぎに、(1)式によるスコアの計算を行い、表5に示した。すなわち、主成分の大きさに従って、順序づけることを目的とする場合、このようなスコアの計算によって、共通の成分に基づいた個体の順位の非常に

表1 底泥に含まれる18元素の濃度相関マトリックス

	1. Al	2. Fe	3. Ti	4. V	5. Cr	6. Mn	7. Ni	8. Zn	9. Cu	10. Pb	11. Cd	12. Ca	13. Mg	14. Ag	15. Hg	16. Se	17. As	18. P	
1. Al	1.00																		
2. Fe	0.26	1.00																	
3. Ti	0.51	0.52	1.00																
4. V	0.17	0.58	0.46	1.00															
5. Cr	-0.27	0.34	-0.03	0.45	1.00														
6. Mn	0.40	0.29	0.37	0.17	-0.32	1.00													
7. Ni	-0.20	0.28	-0.05	0.44	0.82	-0.29	1.00												
8. Zn	-0.19	0.40	0.03	0.48	0.90	-0.36	0.80	1.00											
9. Cu	-0.25	0.16	-0.01	0.41	0.89	-0.45	0.78	0.80	1.00										
10. Pb	-0.16	0.38	-0.02	0.39	0.79	-0.28	0.77	0.77	0.80	1.00									
11. Cd	-0.14	0.26	-0.05	0.40	0.76	-0.23	0.66	0.78	0.77	0.73	1.00								
12. Ca	-0.42	0.05	-0.23	0.04	0.30	-0.07	0.22	0.25	0.30	0.28	0.21	1.00							
13. Mg	0.44	0.66	0.58	0.42	0.25	0.39	0.20	0.23	0.20	0.20	0.22	0.01	1.00						
14. Ag	-0.32	0.08	-0.10	0.18	0.73	-0.55	0.60	0.74	0.87	0.57	0.55	0.27	0.06	1.00					
15. Hg	-0.11	0.36	0.07	0.53	0.74	-0.10	0.74	0.76	0.61	0.73	0.72	0.13	0.20	0.30	1.00				
16. Se	-0.001	0.35	0.09	0.50	0.51	-0.11	0.47	0.61	0.51	0.60	0.51	-0.006	0.07	0.23	0.72	1.00			
17. As	-0.12	0.38	0.15	0.32	0.51	-0.20	0.44	0.50	0.49	0.55	0.45	0.04	0.20	0.28	0.52	0.53	1.00		
18. P	-0.24	0.33	0.004	0.51	0.87	-0.31	0.86	0.83	0.84	0.72	0.66	0.32	0.27	0.70	0.55	0.38	0.38	1.00	

表2 固有値と累積寄与率

	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
1. Al	-0.074	-0.399	-0.072	0.348
2. Fe	0.151	-0.386	0.148	-0.109
3. Ti	0.020	-0.440	0.066	0.237
4. V	0.193	-0.302	-0.012	-0.116
5. Cr	0.322	0.053	0.084	0.028
6. Mn	-0.113	-0.373	0.144	-0.407
7. Ni	0.298	0.044	0.017	0.054
8. Zn	0.330	0.027	-0.003	0.076
9. Cu	0.321	0.088	0.108	0.193
10. Pb	0.303	0.013	-0.006	-0.067
11. Cd	0.283	0.072	-0.046	0.007
12. Ca	0.099	0.169	0.519	-0.547
13. Mg	0.099	-0.403	0.362	0.098
14. Ag	0.246	0.201	0.247	0.392
15. Hg	0.280	-0.074	-0.279	-0.257
16. Se	0.223	-0.100	-0.489	-0.218
17. As	0.208	-0.076	-0.323	-0.060
18. P	0.305	0.043	0.196	0.049
累積寄与率	0.470	0.650	0.719	0.778

表4 回転後因子負荷量

	f 1	f 2	f 3
1. Al	-0.221	<u>-0.611</u>	
2. Fe	0.134	<u>-0.759</u>	-0.333
3. Ti		<u>-0.773</u>	
4. V	0.210	<u>-0.573</u>	-0.497
5. Cr	<u>0.788</u>		0.493
6. Mn	<u>0.597</u>	<u>-0.598</u>	
7. Ni	<u>0.694</u>		-0.493
8. Zn	<u>0.886</u>	-0.112	<u>-0.538</u>
9. Cu	<u>0.892</u>		-0.370
10. Pb	<u>0.627</u>		<u>-0.600</u>
11. Cd	<u>0.621</u>	-0.100	<u>-0.524</u>
12. Ca	0.289	0.304	
13. Mg	0.187	<u>-0.864</u>	
14. Ag	<u>0.938</u>		
15. Hg	0.358	-0.121	<u>-0.830</u>
16. Se	0.166		<u>-0.874</u>
17. As	0.281		<u>-0.652</u>
18. P	<u>0.792</u>	-0.155	-0.355

表3 因子負荷量

	F 1	F 2	F 3
1. Al	-0.214	<u>-0.718</u>	-0.080
2. Fe	0.440	<u>-0.694</u>	0.164
3. Ti	0.059	<u>-0.792</u>	0.074
4. V	<u>0.560</u>	<u>-0.543</u>	-0.137
5. Cr	<u>0.937</u>	0.095	0.099
6. Mn	-0.329	<u>-0.671</u>	0.162
7. Ni	<u>0.867</u>	0.079	0.019
8. Zn	<u>0.960</u>	0.049	-0.003
9. Cu	<u>0.932</u>	0.160	0.121
10. Pb	<u>0.883</u>	0.023	-0.067
11. Cd	<u>0.824</u>	0.013	-0.051
12. Ca	0.289	0.304	<u>0.580</u>
13. Mg	0.288	<u>-0.726</u>	0.404
14. Ag	<u>0.716</u>	0.361	0.276
15. Hg	<u>0.814</u>	-0.134	-0.313
16. Se	<u>0.649</u>	-0.180	<u>-0.546</u>
17. As	<u>0.605</u>	-0.136	-0.361
18. P	<u>0.887</u>	0.076	0.219

表5 回転後因子負荷量による各測定点の因子得点数 (Factor Scores)

調査地点	Fact. 1	Fact. 2	Fact. 3
1.	-5.3 ± 0.6	1.2 ± 2.1	4.2 ± 0.3
2.	-5.2 ± 0.6	0.4 ± 2.0	3.8 ± 0.7
3.	-5.0 ± 1.0	-1.6 ± 0.9	2.8 ± 1.2
4.	-4.1 ± 0.4	-1.9 ± 1.6	2.1 ± 0.7
5.	-4.4 ± 0.4	-1.4 ± 1.6	2.8 ± 0.6
6.	-3.6 ± 1.2	-1.4 ± 3.1	2.0 ± 1.3
7.	-3.0 ± 1.0	-1.6 ± 1.3	2.0 ± 0.7
8.	-4.1 ± 1.1	3.0 ± 1.7	3.7 ± 1.1
9.	-1.2 ± 1.6	1.3 ± 2.6	1.5 ± 1.3
10.	1.9 ± 2.2	-1.4 ± 1.9	-4.2 ± 2.2
11.	4.3 ± 2.9	-1.7 ± 1.6	-4.5 ± 3.4
12.	4.2 ± 2.1	0.3 ± 0.8	-1.2 ± 1.1
13.	16.1 ± 6.0	-4.0 ± 2.3	-14.1 ± 5.5
14.	10.9 ± 3.5	4.6 ± 1.4	-3.0 ± 4.5
15.	-1.6 ± 0.9	8.3 ± 1.6	3.8 ± 7.2

よい近似を示すものと言われている⁹⁾。表5に示したように、第一主成分の因子得点数(スコア)は、第一主成分の共通の成分に基づいた大きさによって、順位づけられている。このスコアは、図4~9に示した重金属濃度の各測定地点による順位と非常に近似している。つぎに、第二主成分のスコアの順位は、図4~9の各測定地点による濃度の順位とは無関係であるが、第三主成分のスコアは、負の方向であるが、各測定地点による濃度の順位と非常に近似している。

3・4 重金属による底泥の汚染指標 PI

ある水域の汚染の程度を評価するのに、いくつかの測定項目で判断しなければならない時、主成分分析を行い主成分の大きさによって順位づけることは非常に有用であることが示された。しかし、主成分分析は多変量解析の計算業務が煩雑であるので、簡単に計算できて、先に示した第一主成分の大きさによる順位と近似するものはないかと検討した。そこで、表6に示したように、測定した重金属濃度の積の対数変換値について3通りの汚染指標 $PI_1 \sim PI_3$ を計算し、これらのPIと第一~第三主成分の因子得点数(スコア)の相関性

表6 汚染指標 PI (Polution Indicators)

調査地点	Log Pi 1	Log Pi 2	Log Pi 3
1.	-9.30	-7.06	-2.34
2.	-8.56	-6.27	-2.46
3.	-8.01	-5.44	-2.61
4.	-7.13	-4.35	-2.55
5.	-6.95	-4.30	-2.55
6.	-5.91	-3.02	-2.71
7.	-3.72	-2.00	-2.93
8.	-6.71	-4.51	-2.61
9.	-4.28	-1.48	-2.86
10.	-1.83	1.47	-2.72
11.	-0.40	2.92	-2.83
12.	-3.40	-0.34	-2.80
13.	1.71	5.81	-2.33
14.	-0.64	1.75	-2.53
15.	-5.39	-3.06	-3.66

$$Pi 1 = C_{Hg} \times C_{Cu} \times C_{Pb} \times C_{Zn} \times C_{Cr} \times C_{Se} \times C_{Cd}$$

$$Pi 2 = Pi 1 \times C_{Fe} \times C_{Mn} \times C_{Ni} \times C_{As}$$

$$Pi 3 = C_{Al} \times C_{Fe} \times C_{Mn} \times C_{Mg} \times C_{Ca}$$

(C_{M_e}) : mM/kg dry weight

表7 因子得点数 (Factor Scores) と汚染指標 (PI) との間の相関係数

	Fact. 1	Fact. 2	Fact. 3	Log Pi 1	Log Pi 2	Log Pi 3
1. Fact. 1	1.00					
2. Fact. 2	-0.01	1.00				
3. Fact. 3	-0.92	0.42	1.00			
4. Log Pi 1	0.91	-0.17	-0.89	1.00		
5. Log Pi 2	0.92	-0.22	-0.92	0.99	1.00	
6. Log Pi 3	0.14	-0.58	-0.25	-0.07	-0.03	1.00

を検討した。表7に示したように、PI₁ および PI₂ は、第一および第三主成分のスコアとの間に高い相関性を示した。PI₃ は第二主成分の要因と相関性が示された。

図1のNo. 1~No. 18までの地点に共通な測定項目の7元素の濃度の積で計算したPI₁をとって、名古屋港水域の河口(図1のNo. 2)からの距離を横軸にして、図10に示した。これは、図4~9に示した水銀、銅、鉛、亜鉛、クロム、セレンについて示した傾向と非常に近似していることがわかる。

また、PI₁をとって、名古屋港水域の底泥の調査結果について、1981~1989年の経年変化を図11に示した。この水域内の底泥の浚渫事業が行われているので、多少の変動が見られるものの、約10年間あまり変わってはいないことが示されている。

4. ま と め

1. 210-Pb法による堆積年代の値からみると、重金属による汚染は1930年代から始まり、1960年頃を最大ピークとして、減少傾向にある。

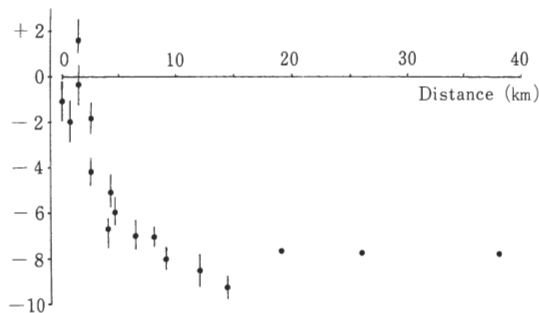


図10 名古屋港河口域からの伊勢湾への底泥中の重金属についての汚染指標 (PI₁) の変動幅とその分布

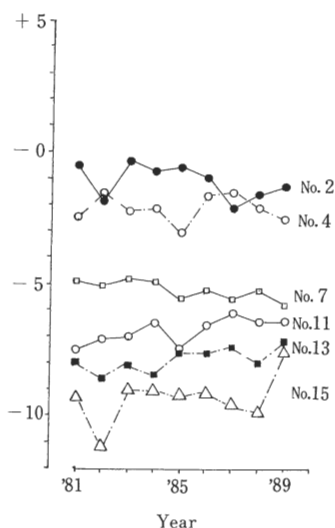


図11 汚染指標 (PI₁) による経年変化に対する評価

2. 名古屋港水域における底泥中の重金属濃度は、各測定項目相互間に高い相関性が認められ、多変量解析の一つである主成分分析を行うと、第一主成分に抽出され、その主成分の大きさによって、重金属による汚染について順位づけることが可能であった。

3. 多くの測定項目で総合的な評価を行う目的で、第一主成分の因子得点で順位を評価することができるが、計算の簡単な方法による汚染指標として、濃度の積の対数変換値PIが非常によい近似を示した。

4. 汚染指標として計算したPIにより、経年変化、地域の汚染による差などについて、順位を評価することができた。

謝 辞: 名古屋大学水圏研究所半田暢彦教授に伊勢湾中央域の柱状コア試料をいただいたことを感謝致します。多変量解析の計算をしていただいた名古屋市公

害対策局水質保全課須賀博之氏に感謝いたします。

この研究の一部は、第15回環境保全・公害防止研究発表会（1989. 1. 12, 環境庁）で発表した。

—引用文献—

- 1) Matsumoto E : Pollution Record in Coastal Sediments, Geol. News, 27-33 (1979) .
- 2) Matsumoto E, Yokota S : Accumulation Rate and Heavy Metal Pollution in Osaka Bay Sediments, J. Oceanol. Soc. Jap. , 34, 108-115 (1978) .
- 3) Hoshika A, Shiozawa T : Sedimentation Rates and

Heavy Metal Pollution in Sediments in the Seto Inland Sea. , Part 3, Hiuchi-Nada, J. Oceanol. Soc. Jap. , 40, 332-342 (1984) .

- 4) Sato S, Handa N and Matsunaga T : 1983 Annual Meeting Geochemical Japan, 1A13 (1983) .
- 5) Itoh K, Chikuma M and Tanaka H : Levels and Ages of Selenium and Metals in Sedimentary Cores of Ise Bay as Determined by ²¹⁰Pb Dating Technique, Bull. Environ. Contam. Toxicol. , 39, 214-223 (1987) .
- 6) M. G. ケンドール : 多変量解析の基礎, 5-28 p, サイエンス社 (東京) (1972).