

水圏無機成分の分析とともに

森井 ふじ

先号でご報告致しましたように、平成3年度第6回海洋化学学術賞（石橋賞）は、元岡山大学教授森井ふじ先生が受賞なされました。その受賞記念講演として本年4月28日に、標記御講演をいただきましたが、それを元に、今回御寄稿いただきましたので掲載致します。

私の研究は京都大学理学部化学科分析化学研究室にいた時代（1940～1966）と、岡山大学農業生物研究所水質学部門（現在は岡山大学資源生物科学研究所生物環境反応部門生態化学解析研究分野）にいた時代（1966～1981）とに分かれるが、本稿では、その二つの時代を分けて記すことにする。

1). 京化分析の頃

京都大学理学部化学科分析化学研究室時代の研究は汀土の化学的研究（1940～1962）、海草中の無機微量成分の研究（1960～1962）、琵琶湖の化学的研究（1962～1966）などがある。

1) - 1. 汀土の研究は石橋雅義先生の海洋化学研究の一部門であって、先生は深海底土試料（南太平洋で1927年から1928年にわたり当時の測量艦「満洲」により採取された）について1935年から研究を開始され、1937年の日本化学会第58年会（東京）に発表された。之がこの種の海底土の化学研究に関する日本における最初の報告である。しかし先生はまもなく研究対象を汀土（浅海底土ないし干潟土）に転じられ、汀土の化学組成の決定並びにそれに対する海水中の微量ないし稀有元素の吸着の消息を究めることを目的とされた。Raのような放射性元素をはじめ、ある種の微量ないし稀有元素が興味ある機作をもって汀土に吸着されているであろうことを予想すると共に、果して然りとすれば、それらの生触媒的機能による汀土の呈すべき肥効性をも推想されたのである。

この推想は三井長栄氏の賛同により、1939

年朝鮮不二興業株式会社の西鮮農場の稲作試験田で大規模に試験された結果、見事に的中したのであって、籾の増収は7～8%、藁のそれは約20%に達したのである。石橋先生等は、この干潟土の化学組成を求められたのであるが、Raが一般陸土に比し多量なばかりでなく、Kの含有量も K_2O として約3%以上を示し、一般陸土の約10倍量であり、且つRbの極微量をも含むことが判明したのである。

それで石橋先生は当時の朝鮮総督府の後援により同半島の主要沿岸の多種の干潟土を入手され、その化学組成は上田俊三氏（現金沢大学名誉教授）の協力により終了された。ついで上田先生は日本内地の汀土の化学組成をおやりになっていた。私は、上田先生と並行して汀土の化学組成の研究をすることになった。試料採取はほとんど兼松工業株式会社の方により集められた。当時の土の分析はほとんどが重量分析であり、試料の調製、試料溶液の調製や各金属の定量には現在の分析機器の発達した時代では想像も出来ない位長い日時を要し、1940年から1966年までに完了した試料数は45試料にすぎない。その結果を瀬戸内海沿岸、太平洋沿岸、日本海沿岸にわけ最大値、最小値、平均値を示すと表1のようであって、 K_2O の平均値は瀬戸内海沿岸の砂質汀土が最も高く3.54%で、最低値は太平洋沿岸の砂質汀土で1.39%であり、総平均は2.14%で、この値は上田氏の日本沿岸汀土110試料の平均値1.98%よりわずかに高く（約8%）、朝鮮のmud 20試料の平均値2.31%、sand 11試料の平均値2.39%に比し、約7～10%低い値である。

表1 汀土の化学組成 (1944-1950)

[%]

	the coast of the Inland Sea of Seto						the Pacific Ocean coast of Japan Proper						the Japan Sea-coast of Japanese Island		
	muds (10kinds)			sands (8kinds)			muds (6kinds)			sands (14kinds)			muds and sands (7kinds)		
	maximum	minimum	average	maximum	minimum	average	maximum	minimum	average	maximum	minimum	average	maximum	minimum	average
Al ₂ O ₃	18.46%	10.96%	14.04%	11.5%	9.07%	10.23%	17.44%	9.90%	14.25%	16.05%	5.41%	10.44%	17.40%	6.80%	12.81%
Fe ₂ O ₃	8.98	3.46	6.34	4.97	1.38	2.80	13.24	5.05	9.36	9.11	1.15	4.72	25.86	1.69	7.69
MnO	0.43	0.01	0.14	0.03	trace	0.01	0.07	0.05	0.06	0.14	trace	0.04	0.69	trace	0.16
CaO	3.38	1.05	2.07	1.60	0.68	1.10	5.16	2.05	3.15	9.43	0.33	3.37	5.20	1.07	2.68
MgO	3.10	0.14	1.19	1.01	0.18	0.52	1.80	1.10	1.37	2.27	0.12	0.79	3.74	0.13	1.84
K ₂ O	3.51	1.76	2.45	5.61	2.55	3.54	3.04	1.68	2.06	2.92	0.20	1.39	2.89	0.52	1.67
Na ₂ O	4.59	1.12	3.02	3.63	1.26	2.83	4.35	1.25	3.01	3.55	1.07	2.05	3.08	1.20	2.08
SiO ₂	74.7	45.04	61.30	81.49	70.31	76.89	62.08	45.76	53.82	85.38	62.80	74.10	82.7	51.26	73.05
SO ₃	1.70	trace	0.49	0.49	trace	0.09	0.75	0.08	0.29	0.44	trace	0.05	1.17	trace	0.36
P ₂ O ₅	0.25	trace	0.12	0.10	trace	0.02	0.32	trace	0.14	0.45	trace	0.03	0.34	--	0.14
N	1.37	0.07	0.41	0.60	--	0.11	0.67	0.28	0.46	0.29	--	0.10	0.60	trace	0.17

1) - 2. 琵琶湖の化学的研究²⁾ (1962~1966) は、建設省の近畿地区の用水増加に対応するためと、琵琶湖北湖湖岸の浸水被害対策費軽減のためと立案された南北両湖を分断する締切りの堰堤の構築が湖内生物に及ぼす影響についての基礎的なデータを得るため組織された琵琶湖生物資源調査団の無機環境部門の一つ水質班に藤永太郎先生が班長となられたので行なったものである。

採水地点は図1に示すように湖内、湖岸を含めて100地点以上であるが、私は北湖の竹生島の近くで水深が最も深い地点 (103m、Dh-1) と、安曇川河口と彦根を結ぶ線上の中央点 (Gi-1)と、北湖の西岸雄松崎の沖合で水深が約62mの地点 (Ie-1) と南湖のNb-3の計4地点より、深度別に採取された各回約30の試水について、表2に示す項目について水質分析を行なった。その方法は表2に示したようである。

採水は1962年8月、10月、1963年1月、5月、7月、10月、1964年1月、5月、7月、10月、1965年1月の計11回である。これらの試

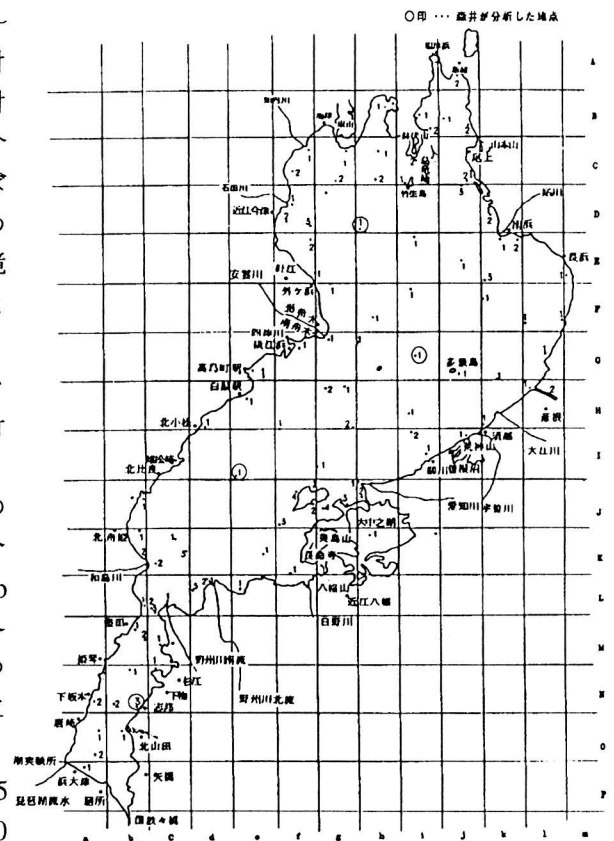


図1 調査地点一覧

料のうち73年10月のDh-1の地点のpHが表層から底層まで8.5の同一値であった。一般に湖ではある程度深い所の底層は年間を通じて微酸性であることが知られているのでこの異状値について団長に問合させたところ、その原因かどうかはわからないが、南湖の木浜で干拓工事が行なわれてから漁具がめづまりするという苦情を言いに来る漁民が多くなり困っているとのことであった。水質分析終了後、Dh-1の地点のTotal-N量の変化をみると図2のようで、pH値が異状であった63年10

月は、他の時期より2倍以上高い値であることが判明した。それで湖心部4地点のTotal-Nの平均含有量より、南湖及び北湖の採水時のTotal-Nの総量を計算した。それは表3のようで、この計算には図3で示すような琵琶湖の模型に基づいて算出された体積を用いた。

まず、63年10月の南湖及び北湖の総量について、南湖では132.48tonであるが、この値は62年10月と64年10月の平均値 $\{ (51.55\text{ton} + 91.87\text{ton}) \div 2 = 71.71\text{ton} \}$ より60.77ton多い

表2 分析項目および分析法概要

分析項目	試水量	分析法
pH	5cc	B.T.B. による比色管比色法
溶存酸素	100cc	winkler 法
Phosphate - P	500cc	Fe(OH) ₃ により共沈させたのち、リンモリブデン酸を形成させ、酢酸ブチルで抽出し 310 m μ の吸光度を測定し定量する
Total - P	200cc	HClO ₄ で灰化後 Phosphate - Pの定量法による
Nitrite - N	50cc	グリースロミン試薬法による発色の 520 m μ の吸光度を測定し定量する
Nitrate - N	100cc	フェノールジスルホン酸試薬法による発色の 410 m μ の吸光度を測定し定量する
Ammonia - N	50cc	ネスラー試薬による発色の 420 m μ の吸光度をロッシェル塩不含の状態に測定し定量する
Total - N	200 ~ 400cc	ケールダール分解法により定量された N量に Nitrite - N量と Nitrate - N量を加算する
Silicate - Si	10 ~ 25cc	1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸試薬により還元されて生ずるシリコモリブデン青の 800 m μ における吸光度を測定し定量する。
Fe ²⁺	50cc	フェナンスローリン法
Calcium	100cc	EDTA 滴定法 (指示薬、ドータイト NN)
Chloride	50cc	水道法に基づく水質基準の検査法を検討し改良した滴定法

採水層 表層 1m, 5m, 10m, 15m, 20m, 30m, 50m, 70m, 底層

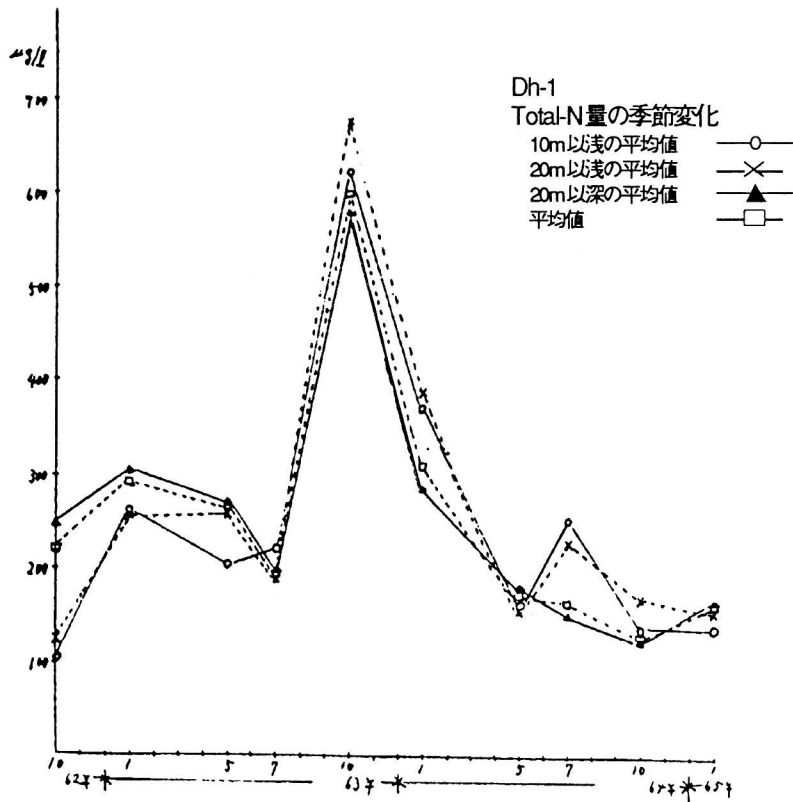


図2 北湖（地点Dh-1）における全窒素量の変化（1963年10月の増量に注目）

表3 全窒素量、琵琶湖湖心部4地点の定量値より算出
1962年8月～1965年1月

地点 採取時期	南湖の総量 (Nb-3の平均含量より)	Lc-2～Ie-1の総量 (Ie-1の平均含量より)	Ie-1～Gi-1の総量 (Gi-1の平均含量より)	Gi-1以北の北湖の総量 (Dh-1の平均含量より)	北湖の総量
	0.288km ³	2.97km ³	8.05km ³	16.50km ³	27.52km ³
62年 8月	55.87	445.5			
62年 10月	51.55	674.2		3663.8	
63年 1月	70.27	1009.8	1787.0	4901.7	7698.5
63年 5月	<u>135.36</u>	564.3	2583.9	4406.5	7554.7
63年 7月	59.32	<u>810.8</u>	1432.8	3234.8	5478.4
63年 10月	132.48	<u>1636.6</u>	<u>5956.7</u>	<u>9918.9</u>	<u>17512.1</u>
64年 1月	93.31	695.0	2865.6	5132.7	8693.3
64年 5月	76.32	644.5	1948.0	2888.2	5480.7
64年 7月	88.99	540.5	1328.2	2772.6	4641.3
64年 10月	91.87	712.8	1384.5	2277.5	4374.8
65年 1月	54.14	475.2	1424.8	2657.1	4557.1

(注) アンダーラインは、木浜工事による著増をあらわす。

値である。この値は、平均値の約84%にあたる。故に、63年10月は平均値と考えられる時より約84%増加していた事になる。次に、北湖の63年10月のTotal-Nの総量は17512.1tonであるが、この値は64年10月の総量4374.8tonより13137.3ton多い値である。64年10月の総量を平年の値とすると、その増加分は約3倍となり、平年の約4倍量が存在していた事になる。

63年7月の南湖及び北湖の総量については、まず南湖の62年8月は55.87ton、63年7月は59.32ton、64年7月は88.99tonである。3回の平均値は68.06tonであるので63年7月の値は平年に比し増加したとは考えられない。ついで北湖のうち地点Ie-1では、62年8月は445.5ton、63年7月810.8ton、64年7月は540.5tonである。62年と64年の平均値 $\{(445.5\text{ton}+540.5\text{ton}) \div 2 = 493.0\text{ton}\}$ と63年との差違は $810.8\text{ton}-493.0\text{ton}=317.8\text{ton}$ である。この値は493.0tonを平均値とすると約64%にあたる。Gi-1では63年7月は1432.8ton、64年7月は1328.3tonである。64年7月の値を平年の値とすると、その差違は

$1432.8\text{ton}-1328.2\text{ton}=104.6\text{ton}$ である。この値は64年7月の値を平年の値とすると約8%高い値である。Dh-1では63年は3234.8ton、64年は2772.6tonである。64年を平年の値とすると、その差違は $3234.8\text{ton}-2772.6\text{ton}=462.2\text{ton}$ である。この値は、64年7月の値を平年値とすると約16%にあたる。7月は周辺の河川水よりの汚染も考えられるけれども、それでも少なくともIe-1地点における約50%の増加は確実である。

南湖東岸の木浜での大規模な干拓工事は63年5月より同年10月にわたり行なわれた。その影響は南湖Nb-3において直ちにあらわれたが、其の後各種の影響が北湖にもみられるようになり、まず63年7月にはIe-1に、ついで63年10月には全域 (Ie-1、Gi-1、Dh-1) にわたって著しく栄養塩類が増加した。このことは前述したように62年、64年の同期はもとより他のどのような時期とも比較にならない異状な値であるので、これは干拓工事に基づくもの、即ち南湖からの著量の物質の北湖への移動を定量的に証明する結果となったのである。このことから又湖水は北湖から

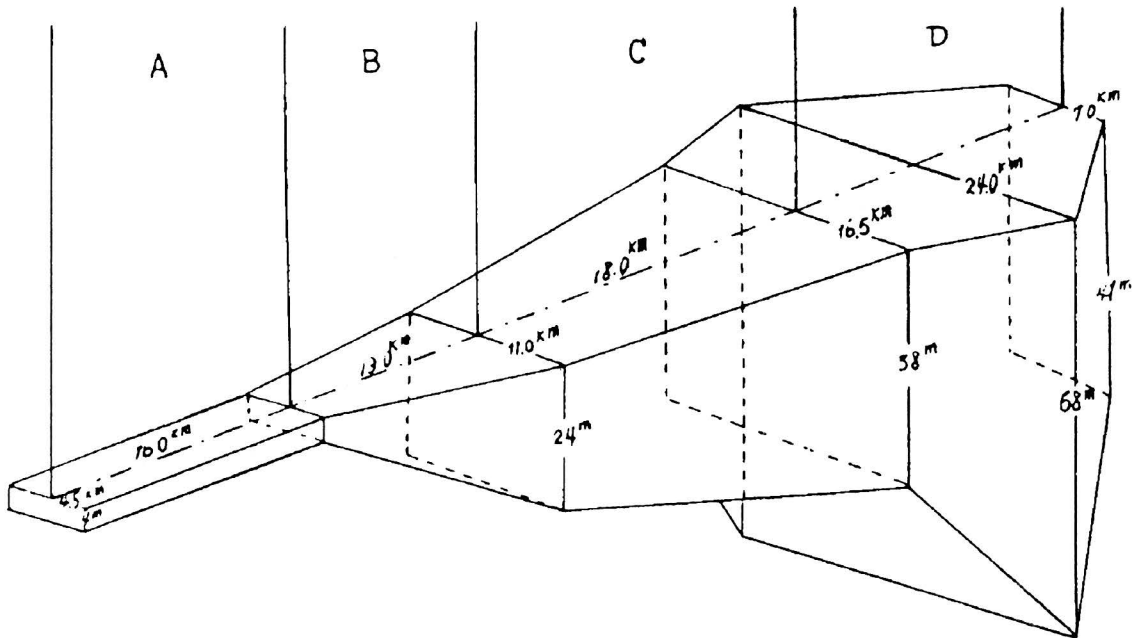


図3 全窒素量計算のための琵琶湖の模型

一方的に南湖に流入するものとそれまでは考えられていたが、南湖から北湖に流れる流れもあることが、はじめてあきらかにされたのである。

尚、布施慎一郎氏（京都大学理学部瀬戸臨海実験所）の湖面全域のSiの定量値からも南湖から北湖への流れのあることが報告されている。

2). 岡山に移って

岡山大学農業生物研究所水質学部門時代（1966～1981）の研究は大まかに次の4部に分けられる。

2) - A. 陸水中の無機成分の定量 (NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N、 PO_4^{3-} -P、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Sr^{2+} 、 Fe^{3+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 SiO_2 、蒸発残留物、pH、S.S.、導電率、濁度、COD)

2) - A - 1. 木曾三川河口資源調査団（1966～1968）

2) - A - 2. JIBP-PF の児島湖の栄養塩（1967～1970）

2) - A - 3. 瀬戸内地帯の水質の特徴と分布（1967～1970）

2) - A - 4. インドネシア国の水質（1973～1974）

2) - A - 5. 日本の173の河川の水質調査（1972～1975）

2) - A - 6. 水道水、河川水、湖水などの水質（1966～1981）

2) - B. 環境汚染に関する研究（1967～1976）

2) - B - 1. し尿中の無機成分量について（Ca、Mg、Na、K、Cl、P、S、Mn、Fe、Zn、Cd、Cu、Ni、Pb）

2) - B - 2. Cd汚染地区よりの土壌、農作物などのCd、Pb、Znの定量（1966～1970）

2) - B - 3. 亜鉛精錬工場の排煙、排水による被害の実態調査（1970～1972）

2) - B - 4. 環境汚染地区住民の摂取

物、排泄物、血液などのCd、Pb、Zn、Pなどの定量（1970～1972）

2) - C. 湖底および海底堆積物中の微量無機元素の含有量（As、Cd、Pb、Zn、Cu、Mn、Fe、P）

2) - C - 1. 琵琶湖湖底堆積物（200mの長さのものの25cm間隔の試料）（1971～1972）

2) - C - 2. 琵琶湖、児島湖、諏訪湖などの湖底堆積物表層部（1970～1972）

2) - C - 3. 海底、湖底堆積物（約10m）神戸港沖、水島港沖、木崎湖、余呉湖など（1974～1976）

2) - D. その他

2) - D - 1. 食品中の新しいアルカリ価の定量法について（1976～1980）

これらのうち、まず日本の173河川の水質調査について概略を記すことにする。日本の河川水質については、小林純先生（現、岡山大学名誉教授）により、1942年から研究が開始され、日本各地の約500河川について毎月定日（15日）、1年間の採水、水質分析が行なわれ、1959年に一応終了した。それらのうち225河川について、日本の河川の平均水質とその特徴に関する研究（1960）として発表されている。そのデータは日本に水質汚染がなかった時代の値として貴重なものである。その一部は“水の健康診断”（岩波新書、1971）に付表として掲載されている。その後、日本でも水質汚染が問題視されるようになったので、前回行なった河川より173河川を選び、同様な水質分析を1972年より開始した。水質分析は、方法の開発と測定機器の進歩により、4年後の1975年には終了した。各河川毎の成分の年間平均値を求め、それらを地方毎に更に平均値を算出して、前回のそれらと対比して示すと表4のようである。

まず成分毎にみると次のようである。 Ca^{2+} については前回は6.7～12.7mg/Lで平均値は9.1mg/Lあるが、今回は6.7～18.1mg/Lで平

均値は11.4mg/Lあり、前回は今回も最低値を示す地方は中国地方、最高値は関東地方で、中国地方では同一値、関東地方では今回は41%の増加である。

Mg²⁺については前回は1.1~2.9mg/Lで平均値は1.9mg/Lであり、今回は1.9~4.8mg/Lで平均値は2.9mg/Lである。最高値はCaと同様に関東地方であるが、最低値は前回は中国地方、今回は中部地方である。今回の値の前回の増加率の最小は、中部地方(12%)であり、最大は中国地方(363%)である。

Na⁺は前回は3.8~9.3mg/Lで平均値は6.9mg/L、今回は5.1~13.5mg/Lで平均値は8.2mg/Lである。最低値は前回は四国地方、今回は中部地方であり、最高値は前回は東北地方、今回は関東地方である。今回の値が前回より低い値であった地方は、北海道(6%減)、東北(11%減)、中国(6%減)の各地方であり、増加率も最も高いのは関東地方(85%増)である。

K⁺については前回は0.66~1.8mg/Lで平均

値は1.2mg/L、今回は1.0~2.3mg/Lで平均値は1.6mg/Lである。前回は今回も最低値は四国地方、最高値は九州地方で、今回は増加率は17~60%である。

HCO₃⁻は前回は19.0~4.24mg/Lで平均値は32.3mg/L、今回は22.4~43.1mg/Lで平均値は33.1mg/Lである。最低値は前回は今回も東北地方であるが、最高値は前回は関東地方、今回は九州地方である。今回の値が前回より低い値を示した地方は北海道(4%減)、関東(20%減)、中国(6%減)の各地方であり、増加率の最大値は近畿(22%増)地方である。

SO₄²⁻は前回は4.4~19.8mg/Lで平均値は10.6mg/Lであり、今回は5.0~65.1mg/Lで平均値は19.8mg/Lである。中国地方が前回も今回も最低値を示したが、最高値は前回は東北地方で今回は関東地方である。関東地方の今回の増加率は400%におよぶが、その他の地方は13~85%の増加率である。

Cl⁻は前回は2.4~9.0mg/Lで平均値は5.7mg/L

表4 日本の河川水の採取期間別、行政地区別平均値
採取期間 A (1942年~1959年) B (1942年~1959年)

行政地区	採水期間	河川数	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	SP ⁺⁺	Fe ⁺⁺	HCO ₃	SO ₄	Cl	F	SiO ₂	PO ₄ -P	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₃ -N	COD	蒸発残留物	SS
北海道	A	22	8.3	2.3	9.2	1.5		0.50	33.9	10.7	9.0		23.6	0.003	0.54		0.06		87.9	76.9
	B	11	8.9	2.7	8.2	2.1	0.026	0.24	32.4	12.8	9.4	0.03	29.4	0.017	0.67	0.026	0.17	5.3	97.5	106.0
東北	A	35	7.7	1.9	9.3	1.1		0.49	19.0	19.8	7.9		21.5	0.003	0.20		0.06		79.1	18.6
	B	31	10.7	2.6	8.3	1.4	0.045	0.14	22.4	24.4	10.5	0.05	24.1	0.014	0.38	0.007	0.08	2.0	98.8	18.0
関東	A	11	12.7	2.9	7.3	1.4		0.23	42.4	15.9	6.1		23.1	0.010	0.29		0.08		93.5	22.1
	B	16	18.1	4.8	13.5	2.2	0.066	0.92	34.0	65.1	27.2	0.08	18.3	0.061	1.02	0.031	0.45	2.3	175.0	30.0
中部	A	42	8.9	1.7	4.8	1.1		0.14	30.1	7.7	3.9		13.7	0.007	0.18		0.05		62.0	26.9
	B	36	10.4	1.9	5.1	1.3	0.055	0.09	33.9	10.4	5.0	0.07	13.1	0.022	0.52	0.012	0.06	1.5	71.8	33.0
近畿	A	28	7.6	1.3	5.5	1.0		0.11	27.4	7.4	5.3		12.1	0.003	0.21		0.04		56.8	20.0
	B	22	10.5	2.0	8.4	1.6	0.056	0.11	33.4	12.0	9.3	0.06	9.5	0.047	0.59	0.028	0.27	1.8	80.0	19.7
中国	A	25	6.7	1.1	6.5	0.94		0.05	27.2	4.4	6.6		14.1	0.000	0.20		0.03		56.7	7.4
	B	11	6.7	4.0	6.1	1.1	0.042	0.06	25.6	5.0	7.2	0.08	12.6	0.009	0.25	0.002	0.01	1.3	53.8	14.0
四国	A	19	10.6	1.5	3.8	0.66		0.01	37.2	5.7	2.4		9.8	0.000	0.12		0.02		57.0	6.1
	B	10	13.8	2.0	5.4	1.0	0.076	0.03	40.1	10.9	4.6	0.06	10.6	0.015	0.47	0.006	0.03	1.3	64.8	8.0
九州	A	43	10.0	2.7	8.6	1.8		0.13	40.9	13.1	4.6		32.2	0.013	0.20		0.04		106.0	29.8
	B	30	11.9	3.3	10.4	2.3	0.084	0.15	43.1	17.7	8.9	0.08	29.9	0.030	0.52	0.018	0.09	1.8	133.0	20.4
全国	A	225	9.1	1.9	6.9	1.2		0.21	32.3	10.6	5.7		18.8	0.005	0.24		0.05		74.9	26.0
平均	B	173	11.4	2.9	8.2	1.6	0.056	0.22	33.1	19.8	10.3	0.06	18.4	0.027	0.55	0.016	0.15	2.2	96.8	31.1
世界の河川の中位値(1979)		15	4.0	6.0	2.2	0.070	0.50	55.9	11.1	7.0	0.10	14.9								

L、今回は4.6~27.2mg/Lで平均値は10.3mg/Lである。最低値は前回も今回も四国地方であり、最高値は前回は北海道地方、今回は関東地方である。今回の値の前の値に対する増加率の最も大きいのは関東地方(445%)で、その他は4~93%である。SO₄²⁻の増加割合の高い地区はCl⁻のそれも高く、低い地区は、Cl⁻も低い値である。

SiO₂は前回は9.8~32.2mg/Lで平均値は18.8mg/L、今回は9.5~29.9mg/Lで平均値は18.4mg/Lである。最低値は前回は四国地方、今回は近畿地方であるが、最高値は前回も今回も九州地方である。今回の値が前回より高い地方は北海道(25%)、東北(12%)、四国(8%)の各地方であるが、その他は7~20%低い値である。今回の値の前の値に対する増加率がマイナスを示すのは河川水の主要8成分のうちSiO₂のみであった。

PO₄-Pは前回は0.000~0.013mg/Lで平均値は0.005mg/L、今回は0.009~0.061mg/Lで平均値は0.027mg/Lである。最低値を示した地方は前回も今回も中国地方であり、最高値を示したのは前回は九州地方、今回は関東地方である。PO₄-Pの増加割合は、河川水の主要8成分の今回の値の前の値に対する増加率に比し著しく大きい。最も大きいのは近畿地方で1570%であり、ついで四国の1500%であり、最も少ない東北地方でも200%を示している。

NO₃-Nは前回は0.12~0.54mg/Lで平均値は0.24mg/L、今回は0.25~1.02mg/Lで平均値は0.55mg/Lである。最低値は前回は四国地方で今回は中国地方である。最高値は前回は北海道地方、今回は関東地方である。増加率の最も高いのは関東地方(350%)で、ついで中部地方(289%)、近畿地方(281%)、九州地方(260%)で、北海道は最小値(124%)である。

NO₂-Nは今回の測定だけであるが0.002~0.031mg/Lで平均値は0.016mg/Lである。最高値は関東地方で、ついで近畿地方、北海道地

方で、NO₃-Nが多い関東地方ではNO₂-Nも高い値である。最低値は中国地方である。

NH₄-Nは前回0.02~0.08mg/Lで平均値は0.05mg/L、今回は0.01~0.45mg/Lで平均値は0.15mg/Lである。最低値は前回は四国地方、今回は中国地方で、最高値は両回とも関東地方である。増加率の最も高いのは近畿地方(675%)で、中国地方(約33%)は低い値である。

今回の値より無機態窒素量を算出すると0.262~1.501mg/Lで、平均値は0.713mg/Lである。総和は、関東地方>近畿地方>北海道地方>九州地方の順で、最も少ないのは中国地方である。前回のNO₃-NとNH₄-Nの和をみると0.14~0.60mg/Lで平均値は0.29mg/Lである。最高値は北海道で、ついで関東地方、東北地方、近畿地方となっており、最低値は四国地方である。前回の値の2位と4位の関東、近畿各地方が今回では1位と2位であることは人間活動の影響の大きさによるものと考えられる。

CODは1.3~5.3mg/Lで平均値は3.2mg/Lである。北海道地方が最も高く、ついで関東地方であり、中国地方、四国地方は低い値であった。

溶解性蒸発残留物は、前回は56.7~106mg/Lで平均値は74.9mg/Lである。今回は53.8~175mg/Lで平均値は96.8mg/Lである。中国地方が前回も今回も最低値であり、最高値は前回は九州地方、今回は関東地方である。中国地方は今回は前回の95%の値であるが、その他の地方は11~87%の増加を示している。

浮遊物質(S.S.)は、前回は6.1~76.9mg/Lで平均値は26mg/Lであり、今回は8.0~106mg/Lで平均値は31.1mg/Lである。前回も今回も最高値は北海道地方であり、最低値は四国地方である。そして、両地方とも今回の増加割合は31~38%であった。前回より減少した地方は九州地方の約32%減が最も大きく、東北、近畿地方は1~3%の減でほとんど等しい値である。

Sr^{2+} は0.026~0.084mg/Lで平均値は0.056mg/Lである。この値は世界の河川の測定値の中間値(1973)0.070mg/Lの80%にあたる。九州地方が最も高く、北海道は最低値である。

Fは0.03~0.08mg/Lで平均値は0.06mg/Lである。この値は世界の河川の測定値の中間値(1973)0.100mg/Lの60%にあたる。関東地方、中国地方、九州地方が0.08mg/Lの値であり、北海道地方はSrと同様最低値である。

つぎに、今回の値と前回のそれを地方別に比較すると次のようである。

北海道地方では、主成分のうち Na^+ 、 HCO_3^- が減少しているが、その他は4~38%の増加である。主要成分の増加率の平均は13%増である。栄養塩類については PO_4-P が567%、無機態窒素は144%増となっている。

東北地方では、 Na^+ が減少しており、その他の主成分は12~38%増加であり、主成分の増加率の平均は23%増である。 PO_4-P については467%、無機態窒素では180%増となっている。

関東地方では、 HCO_3^- と SiO_2 が減少しており、 SO_4^{2-} は409%、Clは445%増の値であるが、その他は41~85%の増加であり、主要成分の増加率の平均値は207%で8地方のうち最も高い。 PO_4-P は610%増であり、無機態窒素は406%増であって、無機態窒素は主成分同様8地方のうち最も高い。

中部地方では SiO_2 が減少しており、その他の主成分は6~35%の増加で、主要成分の増加率の平均値は16%である。 PO_4-P の増加率は314%、無機態窒素のそれは257%である。

近畿地方では SiO_2 が減少しているが Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、Clなどはいずれも53~75%増となっている。主要成分の増加率の平均値は43%増である。 PO_4-P の増加割合は1570%で、8地方中最も大きい。 NO_3-N の増加割合は281%増で、 NH_4-N のそれは675%増である。この値は8地方の NH_4-N の

増加割合のうち最大値である。無機態窒素の増加割合は355%で、関東地方、四国地方につぐ値である。

中国地方では Ca^{2+} が今回は前回と同一値であり、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 SiO_2 などが減少した値であるのに対し、 Mg^{2+} は363%増の値であり、主要成分の増加割合の平均は22%増である。 PO_4-P は前は検出限界以下の濃度であったが、今回は0.009mg/Lとなっている。無機態窒素は11%増の値で、8地方中増加割合が最も少ない。

四国地方では、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の増加割合は85~92%の高い値であり、その他は8~52%増で、主要成分の増加割合の平均は44%増である。 PO_4-P は、前は検出限界以下であったが、今回は0.015mg/Lである。無機態窒素は36%増で、その大きさは関東地方につぐ値である。

九州地方では SiO_2 が減少しているが、Clが93%増、その他は5~35%増であって、主要成分の増加割合の平均値は27%である。 PO_4-P は、260%増、無機態窒素は262%増となっている。

このように主成分の増加割合の平均値の最も大きい地方は関東地方であり、最小値は北海道地方である。 PO_4-P については最大値は近畿地方で最小値は九州地方であり、無機態窒素については関東地方が最も大きく、最小値は中国地方である。

3) 水道水中の無機主要元素量と水型

我々が飲用している水について、健康との関係を単純に決めることは難しいことである。しかし、人は毎日約2.0kgの水を飲み、一生の間に約60トンもの水を飲むのであるから、常用する飲料水の水質は人の健康に深く関わり合うに違いない。

飲料水として比較的硬度(Ca濃度)の高い水の常用は健康に良いと言われている。小林純先生は、飲料水中の SO_4^{2-} と Ca^{2+} の濃度比が高い河川水を飲用している地方では脳卒中の

死亡率が高いことを発表⁴⁾ (1957)されて以来、この研究は世界的に反響をよび、各地で検討が行なわれ、W. H. Oでは水の硬度と心筋梗塞の発生との間に負の相関があること (R. Masironi, 1979) を発表している。

世界の各地よりの68の水道水の水質分析値については既報告⁶⁾であるが、それらの一部と82年以降に得られたものの一部とを合わせた45試料について述べる。

まず、日本については内地および主として隆起珊瑚礁よりなる南西諸島とのもの19試料、アジア地区4試料、オセアニアおよびアメリカ合衆国8試料、ヨーロッパ14試料、合計45試料の水質分析結果を陽イオンおよび陰イオンと水溶性SiO₂にわけm.molを求め、更にm.mol%を算出し、そのパーセントが50%以上を主成分とし、もしいずれも50%以下ならば、高い方を2種づつとり水型 (water type) とし、分析値とともに示すと表5、表6-1、表6-2のようである。

日本では隆起珊瑚礁よりなる南西諸島では (No.7~19) Ca²⁺は5.7~156mg/Lで古生層地帯 [名瀬市(No.7)、石川市(No.11)、石垣市(No.18)] では低く、日本内地(No.1~6)とはほぼ同一値であるが、その他はいずれも非常に高い値である。116歳で亡くなられた泉重千代氏の飲用水(No.8)は、56.0mg/Lであり、那覇市松川(No.14)と那覇市泊浄水場(No.15)では、28.8mg/Lと156mg/Lと同一市内でも採水地点の地質の相違がはっきりあらわれている。日本の平均水質値(1960, 南西諸島のデータを含まない)より算出した水型は、Na-Ca-HCO₃であるが、それと同一であるのは東京都品川駅前(No.1)、仙台市(No.3)、浦添市(No.13)の3地点のみで、Ca-HCO₃が泊江市(No.2)と倉敷市(No.5)と南西諸島の5地点であり、Na-HCO₃は奈良市(No.4)、奈良県榛原町(No.6)と南西諸島の3地点である。又Na-Cl-HCO₃を示すのは石垣市(No.18)、石川市(No.11)で海の影響が考えられる。なお、

表5 水道水試料の採取場所、年月日および採水者

番号	採 水				番号	採 水			
	国 名	場 所	採水年月日	採 水 者		国 名	場 所	採水年月日	採 水 者
1	日 本	東京都品川駅前	79. 5.19	小林 純	24	オーストラリア	シドニー市	79.11.29	沖 藤子
2	•	東京都泊江市	79. 5.20	•	25	アメリカ合衆国	ホノルル市	78. 1. 7	小林 純
3	•	仙台市	79. 5.24	森井ふじ	26	•	•	78, 6.18	•
4	•	奈良市	79. 6.12	•	27	•	ニューヨーク市	78. 6.15	•
5	•	倉敷市	79. 9. 1	•	28	•	•	80. 6. 9	小林純・森井ふじ
6	•	奈良県宇陀郡榛原町	81.10.21	•	29	•	シカゴ市	78. 6.10	小林 純
7	•	鹿児島県名瀬市	84. 8. 9	•	30	•	•	80. 6. 6	小林純・森井ふじ
8	•	鹿児島県伊仙町	84. 8. 4	•	31	•	サンフランシスコ市	80. 6.14	•
9	•	鹿児島県与論町	84. 8. 7	•	32	連合王国	ロンドン市	78. 4.22	三宅幸子
10	•	沖縄県名護市	84. 8. 1	金城清郎	33	•	•	79. 9.20	•
11	•	沖縄県石川市	84. 8. 1	•	34	フィンランド	ヘルシンキ市	79. 7. 3	•
12	•	沖縄県沖縄市	84. 8. 9	小原 浩	35	スウェーデン	ストックホルム市	80. 1. 2	•
13	•	沖縄県浦添市	84. 8.30	真玉橋 修	36	デンマーク	コペンハーゲン市	79. 8.27	•
14	•	沖縄県那覇市松川	84. 8.30	•	37	フランス	パリ市	79.12.27	•
15	•	沖縄県那覇市泊浄水場	84. 8.29	小原 浩	38	スイス	チューリッヒ市	80. 9.10	新居敬男
16	•	沖縄県八重山郡伊良部町	84. 7.20	宜保栄光	39	スペイン	マジョルカ市	79.12.27	三宅幸子
17	•	沖縄県平良市	84. 7.20	•	40	•	マドリッド市	79. 9. 5	•
18	•	沖縄県石垣市	84. 7.18	高原貞子	41	U.S.S.R	グルジア共和国トビリシ市	86. 8.19	森井ふじ
19	•	沖縄県八重山郡竹富町波照間	84. 8.17	森井ふじ	42	•	アルメニア共和国エレバン市	86. 8.17	•
20	中華人民共和国	北京市	81. 8. 3	•	43	トルコ	カルス市	86. 8.23	•
21	•	芦山市	81. 8.11	•	44	•	ウルギップ市	86. 8.27	•
22	インド	ニューアラー	80. 1.30	Mrs. B. Cawley	45	イタリア	ミラノ市	79. 9. 3	三宅幸子
23	クエート	クエート	79.10.18	木島 修					

表6-1 水道水中の無機成分の定量値およびその水型

番号	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	アルカリ度 (HCO ₃ ⁻)	SO ₄ ²⁻	Cl	SiO ₂	PO ₄ -P	NO ₃ -N	NH ₄ -N	溶解性 懸濁残留物	水型
1	6.9	17.0	3.7	11.1	1.5	30.5	33.5	15.0	12.8	0.008	0.21	0.01	126	Na-Ca-HCO ₃
2	6.9	21.0	4.4	6.3	1.4	49.0	30.1	8.7	24.2	0.019	1.09	0.00	132	Ca-HCO ₃
3	7.0	6.5	1.0	4.0	0.70	15.8	8.4	5.7	12.2	0.003	0.13	0.00	50	Na-Ca-HCO ₃
4	7.3	11.9	2.0	10.9	2.9	31.2	13.1	15.0	7.9	0.003	0.92	0.00	87	Na-HCO ₃
5	7.0	20.5	2.9	6.6	1.7	65.1	11.4	8.5	11.6	0.013	0.80	0.02	101	Ca-HCO ₃
6	7.1	6.9	1.8	9.0	1.3	26.9	6.6	11.0	14.2	0.006	0.66	0.05	64	Na-HCO ₃
7	6.9	5.7	6.2	17.1	3.5	46.7	9.4	22.0	8.1	0.038	0.45	0.05	101	Na-HCO ₃
8	7.9	56.0	7.0	13.1	1.0	180	8.2	25.3	8.4	0.014	0.44	0.04	230	Ca-HCO ₃
9	7.3	125	9.1	46.0	2.6	354	28.1	73.5	8.6	0.032	9.54	0.04	455	Ca-HCO ₃
10	7.3	35.0	6.9	20.0	2.2	128	11.4	29.3	12.9	0.019	0.37	0.02	192	Ca-Na-HCO ₃
11	7.3	13.1	2.9	22.9	2.8	47.4	7.9	28.0	5.1	0.005	0.20	0.01	131	Na-Cl-HCO ₃
12	7.4	150	5.4	27.5	1.7	450	29.6	38.7	6.6	0.028	1.38	0.01	480	Ca-HCO ₃
13	7.6	29.5	2.8	19.3	1.3	92.7	14.6	26.7	6.6	0.013	0.29	0.00	150	Na-Ca-HCO ₃
14	8.1	28.8	3.1	26.0	1.7	98.4	15.2	27.3	6.0	0.009	0.23	0.01	160	Na-HCO ₃
15	7.5	156	9.0	41.7	3.6	506	26.8	48.0	5.2	0.025	1.79	0.01	520	Ca-HCO ₃
16	8.1	82.5	10.1	76.5	3.5	232	18.6	138	2.2	0.006	4.92	0.05	498	Ca-HCO ₃
17	7.7	92.5	4.2	26.0	1.7	246	20.2	44.2	2.6	0.009	6.59	0.04	362	Ca-HCO ₃
18	7.5	16.7	5.9	46.3	3.6	57.2	13.3	77.5	14.2	0.008	0.48	0.06	228	Na-Cl-HCO ₃
19	7.3	93.5	16.1	104	5.4	305	39.6	173	4.5	0.030	2.81	0.04	595	Na-HCO ₃
20	8.0	100	38.2	33.5	2.3	394	112	30.2	16.1	0.000	3.66	0.00	552	Ca-Mg-HCO ₃
21	7.3	2.7	0.3	1.1	0.39	11.9	1.2	0.33	2.7	0.000	0.14	0.00	18	Ca-Na-HCO ₃
22	7.6	40.0	10.8	12.2	3.3	141	43.7	6.7	8.1	0.004	0.16	0.02	220	Ca-Na-HCO ₃
23	7.9	39.2	14.4	55.3	1.7	42.4	130	72.0	2.1	0.003	0.34	0.04	350	Na-Cl

表6-2 水道水中の無機成分の定量値およびその水型

番号	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	アルカリ度 (HCO ₃ ⁻)	SO ₄ ²⁻	Cl	SiO ₂	PO ₄ -P	NO ₃ -N	NH ₄ -N	溶解性 懸濁残留物	水型
24	7.1	9.0	4.9	12.5	1.4	41.4	8.4	21.0	4.0	0.000	0.22	0.01	91	Na-HCO ₃ -Cl
25	7.3	13.1	10.6	36.4	2.2	66.9	11.0	62.5	42.8	0.061	0.43	0.00	230	Na-HCO ₃
26	7.7	12.0	10.4	39.2	2.8	75.5	10.0	63.3	34.0	0.008	0.54	0.13	228	Na-HCO ₃
27	6.7	6.6	0.8	4.0	0.66	14.0	8.1	5.5	4.4	0.000	0.29	0.02	45	Na-Ca-HCO ₃
28	6.7	5.2	1.0	4.5	0.80	13.3	8.3	5.0	4.4	0.020	0.34	0.03	42	Na-HCO ₃
29	7.7	33.3	12.2	5.5	1.3	133	24.0	10.7	0.5	0.000	0.16	0.00	165	Ca-HCO ₃
30	8.0	36.8	11.8	5.1	1.3	135	24.2	10.3	0.5	0.003	0.20	0.02	169	Ca-HCO ₃
31	7.1	13.4	4.6	7.4	0.80	49.6	10.3	10.7	5.4	0.003	0.06	0.01	88	Ca-Na-HCO ₃
32	7.1	116	6.9	37.5	4.9	267	100	40.3	11.0	0.014	7.38	0.01	506	Ca-HCO ₃
33	8.1	122	4.4	30.0	5.0	295	56.9	43.3	8.5	0.460	9.08	0.02	450	Ca-HCO ₃
34	7.3	18.2	5.1	4.9	1.9	32.8	30.1	12.0	1.4	0.003	0.10	0.03	103	Ca-Na-HCO ₃
35	7.8	38.3	6.7	12.5	4.3	76.1	62.3	15.7	2.1	0.003	0.41	0.04	195	Ca-HCO ₃
36	7.5	114	18.6	38.5	4.4	319	83.8	68.0	18.6	0.003	0.70	0.03	532	Ca-HCO ₃
37	7.5	108	3.4	7.9	2.3	282	15.8	19.5	9.3	0.014	9.36	0.02	362	Ca-HCO ₃
38	7.9	46.3	5.9	4.0	1.0	157	15.0	5.0	1.4	0.050	0.84	0.00	190	Ca-HCO ₃
39	7.7	121	57.1	264	10.9	324	148	490	9.4	0.010	8.78	0.01	1364	Na-Cl
40	7.0	8.3	1.0	4.4	0.79	18.6	10.7	5.0	3.3	0.007	0.18	0.12	46	Ca-Na-HCO ₃
41	7.7	45.7	8.3	10.4	1.2	182	22.6	4.6	8.4	0.020	0.96	N.D	366	Ca-HCO ₃
42	7.3	44.2	18.8	35.1	3.8	213	21.6	49.3	36.8	0.080	4.22	N.D	532	Na-Ca-HCO ₃
43	7.3	44.2	14.7	20.0	4.0	235	14.2	8.8	33.4	0.110	1.33	N.D	474	Ca-Na-HCO ₃
44	7.1	103	29.3	168	15.6	575	172	73.2	50.3	0.20	12.7	N.D	1222	Na-HCO ₃
45	7.5	85.5	16.2	13.9	1.2	221	66.0	22.0	16.2	0.038	6.54	0.01	376	Ca-HCO ₃

No.16, 17では $\text{NO}_3\text{-N}$ が高いが、制限値以下の値である。

中華人民共和国では、北京市(No.20)の水型は Ca-Mg-HCO_3 、芦山市(No.21)のそれは Ca-Na-HCO_3 で、各成分の含有量には大きな差があるが、 Ca^{2+} と HCO_3^- のそれぞれにおけるmol%の順序の位置は同一である。陽イオンとしての Ca^{2+} と陰イオンとしての HCO_3^- の位置は同一である。ニューデリー市(No.22)では Ca-Na-HCO_3 であるが、クエート市(No.23)では Na-Cl で海水から製造されていることが明らかである。

オセアニアおよびアメリカ合衆国については、同一市での採水年月日の異なりを検討した。シドニー市(No.24)では Ca^{2+} の量は Na^+ より少なく Na が主成分で、陰イオンでは HCO_3^- も Cl^- も50%以下であるので水型は $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ である。ホノルル市(No.25, 26)はほぼ相似した値で水型は Na-HCO_3 である。

ニューヨーク市(No.27, 28)は、2試料ともに溶存成分量が少なく、蒸発残留物も非常に低い値である。これはその地質に由来すると思われる。水型の比較では78年の試料では Ca^{2+} も Na^+ も50%に満たないが、80年で Na^+ がようやく50%以上になり、 Ca^{2+} は減少している。それで水型はNo.27では Na-Ca-HCO_3 、No.28では Na-HCO_3 である。

シカゴ市(No.29, 30)では Ca^{2+} がニューヨーク市より5倍以上高い値であり、 Mg^{2+} も10倍以上高い値である。同一市の採水時期の異なりによる含有量の差異は非常に低い。水型は Ca-HCO_3 である。

サンフランシスコ市(No.31)はアメリカ大陸の東部、中央部、西部の3地点における西部の代表として示した。各成分の含有量は Na^+ と SiO_2 は、東部、中央部より高く、その他は東部と中央部との値の間にある。水型は Ca-Na-HCO_3 である。

ヨーロッパではロンドン市(No.32, 33)では両年の各イオンの含有量差は79年(No.33)に SO_4^{2-} が約半分になり、 Mg^{2+} が低い値(約36%)

であるのみで他の成分にはほとんど変わらない値で、水型は Na-HCO_3 である。

ヨーロッパの飲料水のうち Ca^{2+} の含有量の低い試料は、ヘルシンキ市(No.34, 18.2mg/L)とマドリード市(No.40, 8.3mg/L)であり、高い値はロンドン市(No.32, 33)、コペンハーゲン市(No.36)、パリ市(No.37)、スペインのマジョルカ市(No.39)、トルコのウルギップ市(No.44)などであり、いずれも100mg/L以上の値である。

水型がロンドン市と同一の Ca-HCO_3 を示した都市は、ストックホルム市(No.35)、コペンハーゲン市(No.36)、パリ市(No.37)、チューリッヒ市(No.38)、トビリシ市(No.41)、ミラノ市(No.45)などであり、 Ca^{2+} の含有量の低いヘルシンキ市(No.34)、マドリード市(No.40)、トルコのカルス市(No.43)などの水型は Ca-Na-HCO_3 である。

Ca^{2+} 量の高い値であるマジョルカ市(No.39)は、 Na^+ がより高い値であるので水型は Na-Cl で海洋の影響を思わせる。また、ウルギップ市(No.44)は Ca^{2+} よりも Na^+ が高い値であるため水型は Na-HCO_3 である。これは地質の影響と思われる。

4). 海底・湖底堆積物の無機元素分布

海洋あるいは湖沼の堆積物は地球表層構成成分あるいはその風化物などが降水により、水に可溶あるいは懸濁した形で河川水中に移行し、湖沼あるいは海洋に流入してから、さまざまな機構により水中より離脱して沈積したと考えられる。さらに近年の人間活動の著しい増加により、それに伴う排出物なども水圏を通じて、あるいは気圏を経由して水中に加わるようになり、重金属元素などの排出物の量は水質汚染を示す程度にまで増加し、それらは岩石風化物などと同様に海底又は湖底に沈着堆積する。このような堆積物は外界から遮断された水底下にあり、静穏な環境下に長期にわたり徐々に堆積物上部に沈降するので、その層序は地表の土壌などの場合と異な

り乱れることがないと考えられる。したがって、環境よりの排出物の急増はそのまま堆積物中の存在量に反映されるであろうと推定される。しかしながら、堆積物構成成分のあるものはその化学的性質が酸化還元などの環境変化により変化しうるので、堆積物上層部では流動的である。

1971年12月に、琵琶湖の北湖の水深約65mの地点から約200mの湖底堆積物の柱状試料が堀江らにより採取された。過去数十万年の間に堆積したと考えられるこの約200mの柱状試料の採取は世界で最初であるので、この試料に対し種々の方面から研究がなされ、我々はAs、Pb、Cd、Zn、Cu、Mn、Feなどの含有量を測定し報告している。

近年瀬戸内海の汚染は人々の大きな関心事となっており、その水中あるいは底質中のHgなどが報告されている。それでこの内海の2地点（大阪湾神戸港沖と岡山県水島・玉島港沖）の比較的浅い海底より大型柱状不攪乱採泥機により採取された約7~8mの柱状試料、神戸港沖において採取された海底堆積物表層部（0~15cm）の試料および湖底堆積物柱状試料（約10~13.5m長野県木崎湖、滋賀県余呉湖）などから分取調製された合計145試料について、琵琶湖湖底堆積物の200m柱状試料との関連において灼熱減量、P量および重金属量などを定量し種々の検討を行なった。なおこれらの試料は神戸大学理学部安川克巳教授、北海道大学理学部中尾欣四郎教授等により採取され、試料を寄贈して頂いたものである。

4)-1. 試料および分析方法

a). 浅海底堆積物試料

大阪湾神戸港沖試料は1976年6月、神戸港のポートアイランド沖合約6km、水深18m、流速1ノット以下の地点(図4地点B)より大型柱状不攪乱採泥器を用いて約700mの柱状試料を採取した。それより約25~40cm間隔に28試料を分取し、常法により試料調製を行

なった。ついで同年11月に前回とほぼ同一地点でエックマン・レンツ採泥機により堆積物の表層部0~15cmの層別同時採泥を行ない、得られた16試料についても同様に試料調製を行なった。

岡山県水島・玉島港沖試料は1977年6月、主として潮流が弱く、かつ過去において土砂捨場になったり、浚渫などにより乱されたりした事が無い事を条件に選定した地点(図5)より、前年度に用いた大型採泥機によって約800cmの試料が採取された。それより125cm以下は3~15cm間隔に、以深は25cm間隔に合計44試料を分取し、前者と同様な方法で乾燥し試料調製を行なった。

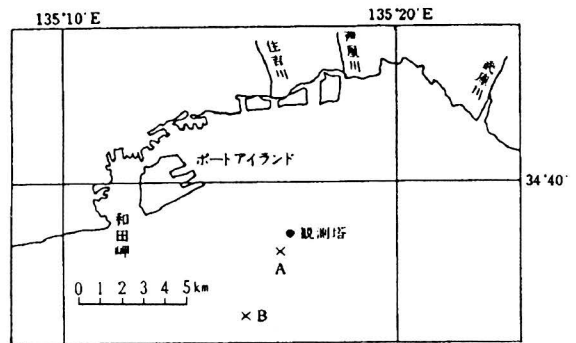


図4 大阪湾神戸港沖海底堆積物試料採取地点 (B地点) (1976年6月および11月 試料採取)

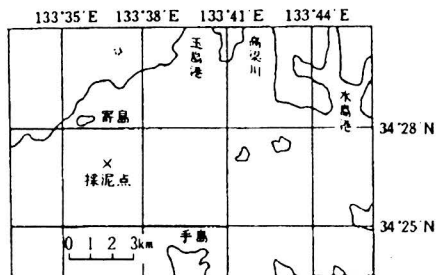


図5 岡山県水島・玉島港沖海底堆積物試料採取地点 (1977年6月 試料採取)

b). 湖底堆積物試料

長野県木崎湖の堆積物試料は1974年9月、湖の最深部（約30m）の地点で前記した大型採泥機により約940cmの柱状試料が採取された。これより42cm以浅は7cm毎に、以深は約50cm毎に合計26試料を分取し、海底試料と同様な方法で試料調製を行なった。滋賀県余呉湖のそれは1975年11月、湖の最深部（14.5m）より採取された。その長さは約920cmである。これより40cm以浅は20cm間隔に、以深は20～25cm間隔に、合計31試料を分取し、分析用試料を調製した。

c). 分析方法

灼熱減量は磁性ろつばを用い、450℃の電気炉中で12時間灰化して求めた。P, Cd, Pb, Cu, Zn, Mnなどは乾燥試料の一定量をHNO₃とHClO₄で湿式灰化後、PはStricklandらの比色法で、その他は原子吸光分光光度法によった。AsとFeは、乾燥試料の一定量を、HNO₃

とHClO₄、H₂SO₄を加え湿式灰化後、Feは原子吸光分光光度法により、Asは自家製のヒ化水素発生セルを用い発生したヒ化水素をアルゴンガスをキャリアーガスとして自家製の長吸収管(60cm)に導入し、アルゴン-水素炎を用い、原子吸光分光光度法により定量した。

4)-2. 結果

a). 大阪湾神戸港沖海底堆積物

1976年6月に神戸港のポートアイランド沖6kmの地点(図4, B地点)で採取された約700cmの堆積物試料の層別の灼熱減量P量および重金属元素(As, Cd, Zn, Cu, Pb, Mn, Fe)の含有量(乾燥物中)は図6のようで、灼熱減量以外の成分はいずれも最表層部が最高値で50cm以深は変動の少ない低い値であった。

それで最表層部の各成分が下層部より著しく高い値であるので、それらよりくわしく知るために、同年11月に、6月採取とほぼ同一

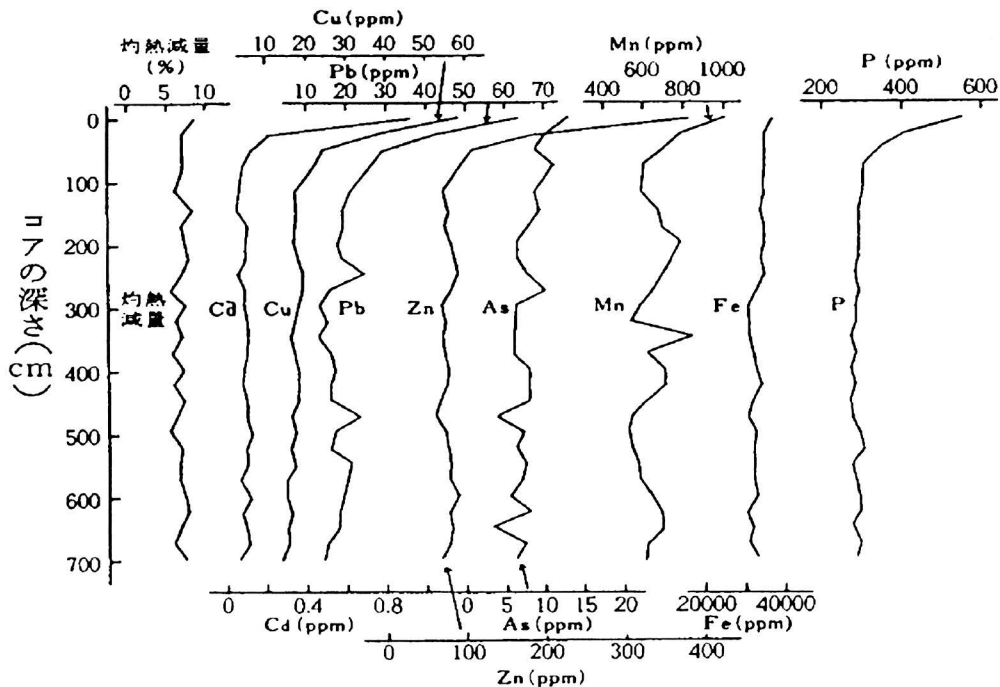


図6 大阪湾神戸港沖海底堆積物中の灼熱減量、リンおよび重金属含有量の垂直分布 (乾燥物中ppm, 1976年6月 試料採取)

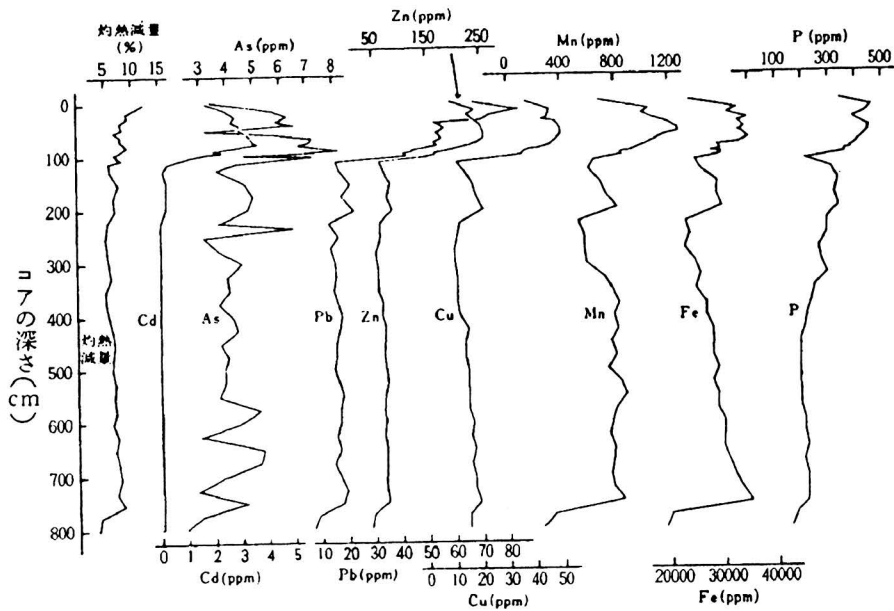


図7 岡山県水島・玉島港沖海底堆積物中の灼熱減量、リンおよび重金属含有量の垂直分布
(乾燥物中ppm, 1977年 試料採取)

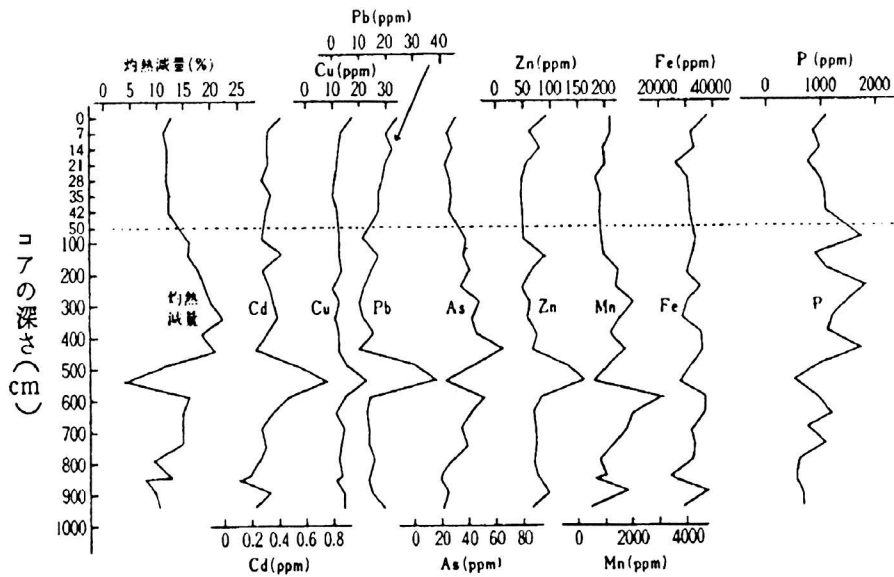


図8 木崎湖海底堆積物中の灼熱減量、リンおよび重金属含有量の垂直分布
(乾燥物中ppm, 1974年 試料採取)

地点の3箇所より、0~15cmの間の層別同時採泥を行なった試料に対する測定値を表7に示す。採取時期(1976年6月と11月)の相違にかかわらず、神戸港沖堆積物部表層部は下層部に比べ高い値であることが判明し、人為的影響があることを示唆している。

b).岡山県水島・玉島港沖海底堆積物

1977年6月に岡山県水島・玉島港沖で採取された約800cmの浅海底堆積物柱状試料より調製された試料の分析結果は図7のようである。最下層が最低値を示し100cm以浅は以深に比べ各成分は著しく高い値で、その差異の最も大きい成分はCdでありPb,Znがそれにつづき、人間活動による影響を示唆していると考えられる。各成分の最高値を示す層はZn,Cu,Mnが59cm層にあり、それら以外は100cm以浅のそれぞれ異なる層中にある。次に、水島・玉島港沖堆積物の110cm以深の平

均値を神戸港沖堆積物の117cm以深のそれとを比較すると(表8)Mn以外はいずれも神戸港沖の方が高い値(5~75%)で人為的な汚染が水島・玉島港沖より早くはじまったことを推定させる。

c).湖底堆積物

木崎湖湖底堆積物の灼熱減量、P量および重金属元素量などは図8のようである。最表層部はFeのみが高い値であり、その他の成分の最高値を示す層は100cm以深にあり、海底堆積物とは異なる様相を示した。灼熱減量、P、As、Mnなどは浅海底堆積物より高い値であり、灼熱減量が最低値を示す540m層ではP量が最低値であるのに対しCd,Pb,Zn,Cuなどは最高値を示した。この540m層は約2200年前の立山の噴火による降灰成分であると報じられている。余呉湖湖底堆積物中の定量値は図9のようである。この値を木崎湖の試料

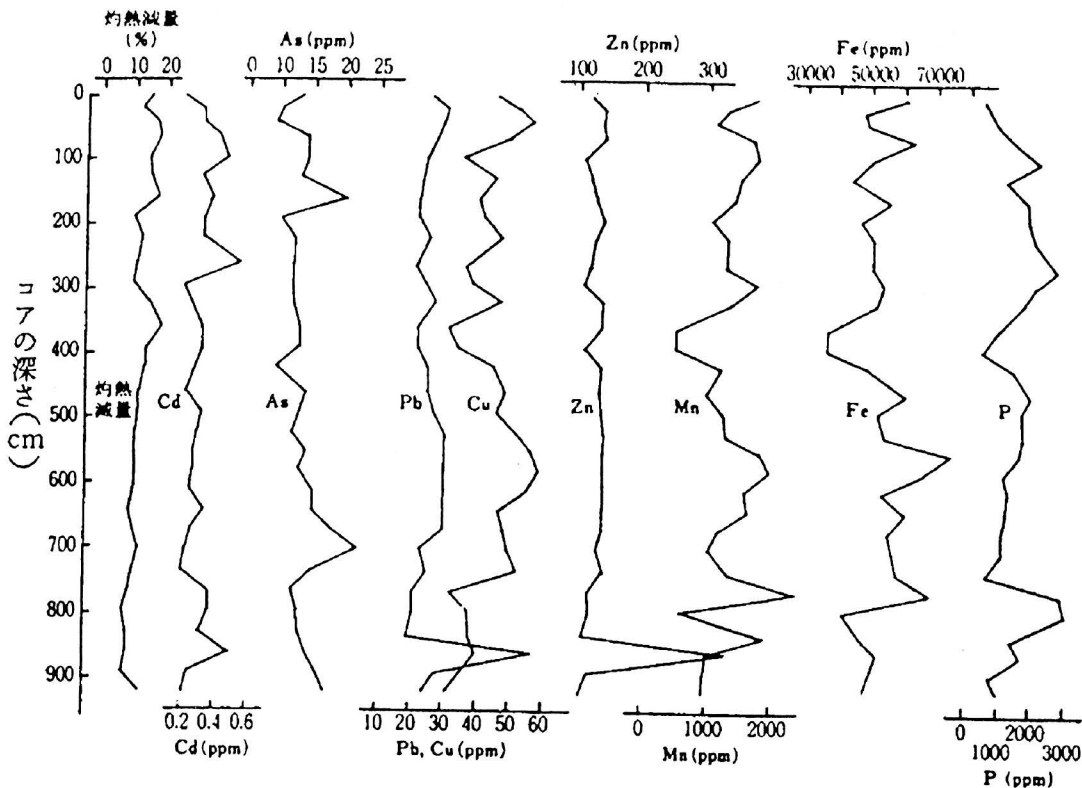


図9 余呉湖湖底堆積物中の灼熱減量、リンおよび重金属含有量の垂直分布 (乾燥物中ppm, 1975年11月 試料採取)

表7 大阪湾神戸港沖海底堆積物中の灼熱減量、P量および重金属含有量

(1976年11月 試料採取)

試料番号	コアの深さ (cm)	灼熱減量 (%)	乾燥物中 ppm							
			P	As	Cd	Pb	Zn	Cu	Mn	Fe
A-6	0	9.6	690	13.3	1.57	74	550	73	770	40000
5	3	10.9	650	11.8	1.50	70	510	69	760	38000
4	6	10.6	640	10.3	1.31	70	500	69	750	38000
3	9	10.3	620	8.6	1.25	64	490	66	840	38000
2	12	11.0	610	8.0	1.31	61	450	59	930	38000
B-6	0	9.5	580	11.3	1.13	63	500	63	800	36000
5	3	9.3	550	9.6	0.97	59	430	59	800	35000
4	6	9.4	550	9.3	0.91	61	430	59	790	36000
3	9	10.1	550	6.9	0.87	57	410	56	830	36000
2	12	9.7	560	7.3	0.91	58	410	55	980	35000
C-6	0	9.3	550	13.5	1.27	86	600	82	690	39000
5	3	9.8	570	13.0	1.24	79	560	78	700	39000
4	6	9.9	570	11.0	1.10	76	530	76	690	37000
3	9	10.6	590	11.3	0.91	75	520	74	690	39000
2	12	10.5	590	10.1	0.95	74	490	71	730	38000
1	15	11.4	700	9.3	0.92	72	430	62	1300	37000

表8 湖底堆積物中の灼熱減量、P量および重金属含有量

(乾燥物中)

試料		灼熱減量 (%)	P (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Fe (%)
神戸港沖 表層部	最高値	11.4	700	13.5	1.57	86	600	82	1300	4.0
	最低値	9.3	550	6.9	0.87	57	410	55	690	3.5
	平均値	10.1	600	10.3	1.13	69	490	67	820	3.7
	標準偏差	±0.6	±50	±2.0	±0.22	±8.2	±55	±8.0	±150	±0.15
神戸港沖 下層部	最高値	8.1	400	11	0.20	42	190	38	840	3.5
	最低値	5.1	270	3.3	0.05	13	64	14	520	3.0
	平均値	6.7	290	7.3	0.09	19	82	18	640	3.3
	標準偏差	±0.7	±26	±1.7	±0.02	±5.8	±23	±1.3	±80	±0.14
水島・玉島港沖 上層部	最高値	12.4	490	8.2	3.7	85	256	50	1270	3.5
	最低値	6.8	340	3.2	1.2	42	153	34	680	2.4
	平均値	8.3	410	6.2	2.6	56	218	43	1000	3.1
	標準偏差	±1.4	±45	±1.4	±0.7	±12	±35	±5.5	±170	±0.30
水島・玉島港沖 下層部	最高値	7.8	330	5.3	0.30	23	86	21	870	3.5
	最低値	3.4	150	2.4	0.02	8.9	42	10	250	1.9
	平均値	6.2	230	4.0	0.08	16	68	15	700	2.8
	標準偏差	±1.0	±52	±0.7	±0.08	±2.8	±9.4	±2.8	±150	±0.35
木崎湖	最高値	22.0	1810	64	0.76	38	160	22	3100	3.8
	最低値	3.7	480	19	0.15	9.6	45	10	490	2.4
	平均値	13.7	990	34	0.23	16	73	13	1200	3.2
	標準偏差	±4.2	±360	±11	±0.12	±6.4	±25	±2.5	±560	±0.37
余呉湖	最高値	18.2	3010	22	0.55	57	330	58	2400	7.5
	最低値	7.0	440	9.1	0.20	19	107	31	510	3.7
	平均値	11.8	1500	14	0.31	126	135	44	1300	5.4
	標準偏差	±3.1	±660	±2.8	±0.09	±6.5	±37	±7.7	±430	±0.84

1) 1976年11月試料採取、16試料 (0~15cm) 2) 1976年 6月試料採取、27試料 (25~697cm)

3) 1977年 6月試料採取、15試料 (0~100cm) 4) 1977年 6月試料採取、29試料 (110~800cm)

5) 1974年 9月試料採取、26試料 (0~940cm) 6) 1975年11月試料採取、31試料 (0~920cm)

表9-1 大阪湾神戸港中海底堆積物 (0~697cm) 中の灼熱減量、P量および
重金屬濃度間の相関係数 (1976年6月試料採取、n=28)

	灼熱減量	P	As	Cd	Pb	Zn	Cu	Mn	Fe
灼熱減量									
P	0.41*								
As	0.25	0.68**							
Cd	0.40*	0.93**	0.53**						
Pd	0.43*	0.94**	0.64**	0.87**					
Zn	0.45*	0.98**	0.63**	0.96**	0.95**				
Cu	0.41*	0.98**	0.69**	0.91**	0.96**	0.98**			
Mn	0.52**	0.67**	0.45**	0.66**	0.63**	0.70**	0.69**		
Fe	0.30	0.59**	0.62**	0.45**	0.64**	0.56**	0.59**	0.53**	

*: 5%水準で有意。 **: 1%水準で有意。

表9-2 岡山県水島・玉島港中海底堆積物 (0~800cm) 中の灼熱減量、P量
および重金屬濃度間の相関係数 (1977年6月試料採取、n=44)

	灼熱減量	P	As	Cd	Pb	Zn	Cu	Mn	Fe
灼熱減量									
P	0.60**								
As	0.50**	0.66**							
Cd	0.62**	0.89**	0.71**						
Pd	0.75**	0.87**	0.61**	0.91**					
Zn	0.68**	0.91**	0.69**	0.98**	0.95**				
Cu	0.68**	0.88**	0.69**	0.98**	0.93**	0.99**			
Mn	0.61**	0.72**	0.63**	0.79**	0.73**	0.83**	0.80**		
Fe	0.60**	0.50**	0.54**	0.56**	0.54**	0.62**	0.62**	0.85**	

** : 1%水準で有意。

表9-3 長野県木崎湖湖底堆積物 (0~940cm) 中の灼熱減量、P量および
重金屬濃度間の相関係数 (1974年9月試料採取、n=26)

	灼熱減量	P	As	Cd	Pb	Zn	Cu	Mn	Fe
灼熱減量									
P	0.76**								
As	0.77**	0.66**							
Cd	-0.22	-0.09	0.11						
Pd	-0.67**	-0.43*	-0.36	0.72**					
Zn	-0.50**	-0.44*	-0.05	0.74**	0.75**				
Cu	-0.47*	-0.38*	-0.10	0.71**	0.72**	0.86**			
Mn	0.52**	0.25	-0.64**	0.14	-0.41*	-0.02	-0.00		
Fe	0.28	0.42*	0.49**	0.11	-0.17	-0.01	0.01	0.53**	

*: 5%水準で有意。 **: 1%水準で有意。

表9-4 滋賀県余呉湖湖底堆積物 (0~920cm) 中の灼熱減量、P量および
重金屬濃度間の相関係数(1975年11月試料採取、n=31)

	灼熱減量	P	As	Cd	Pb	Zn	Cu	Mn	Fe
灼熱減量									
P	-0.29								
As	-0.03	-0.15							
Cd	0.07	0.51**	-0.16						
Pd	-0.23	-0.13	0.00	0.21					
Zn	-0.19	0.01	-0.00	0.35	0.92**				
Cu	0.02	-0.28	-0.07	-0.32	0.29	0.14			
Mn	-0.14	0.20	-0.10	0.01	-0.03	-0.14	0.24		
Fe	-0.22	0.13	0.21	-0.16	0.20	0.09	0.47**	0.69**	

*: 5%水準で有意。 **: 1%水準で有意。

と比較すると灼熱減量とAsは木崎湖が高く、その他の成分は余呉湖試料が高い値であった。浅海底試料と比較すると、CdとPbが浅海底試料において高い値であった。

土壌の組成の中間値は、Pは6ppm、Cdは0.35ppm、Cuは30ppm、Feは40000ppm、Mnは1000ppm、Pbは35ppm、Znは90ppmとされているが、それを地点別、層別の平均値（表8）と比較すると、PとMnは湖底堆積物中に高く、Asは湖底堆積物および神戸港沖表層部に高く、Cdは浅海底表層部試料が高く、CuとZnは浅海底表層部および余呉湖などに高く、Pbは浅海底表層部が高い値であり、Feは余呉湖に高い値であった。

更に自然界におけるZn/Cd比は地殻900、土壌(正常)1400、土壌(汚染、神通川流域)279とされている。その比を今回の試料についてみると神戸港沖表層部(0~15cm)434、同下層部(25~699cm)911、水島・玉島港沖上層部(0~100cm)84、同下層部(110~800cm)850、木崎湖(0~940cm)221、余呉湖(0~920cm)435であった。水島・玉島港沖海底堆積物上層部の低い値は、この層でのCdの高濃度によるものであり、その原因として産業活動による排出物の激増が考えられる。湖底堆積物中のP量は海底堆積物中のそれより高いが、これは生物に由来する運搬物の堆積によると考えられる。

海底および湖底堆積物の各地点別の灼熱減量、P量および重金属元素間の相関を求めると表9-1~9-4のようである。海底堆積物についてはほとんどすべての成分間に相関が認められるが、特にP、Cd、Pb、Cu、Znの間に著しく高い相関があった。湖底堆積物については余呉湖ではPbとZnの間に著しく高い相関が認められるだけであり、木崎湖では灼熱減量がAsとPとの間に、そしてCd、Pb、Cu、Zn相互の間に著しく高い相関があった。これら海底堆積物と湖底堆積物との間の相関の相異は海底堆積物の場合は生物体に由来するもののほかに、人間活動による排出物の影響がかなり

加わっていることを示唆している。これに対し、湖底堆積物の場合は採取地点の相異にもよるが、地質的および人為的な影響のほかに生物体に由来する影響が大きいのではないかと考えられる。

参考文献

- Masayoshi ISHIBASHI and Fuji MORII (1962) Chemical Studies on the Shallow-sea-water Deposits (continued) Records of Oceanographic works in Japan. Vol.6 No.2 163~168
- 藤永太一郎、森井ふじ、西條八束、堀江正治、堀太郎、布施真一郎 (1966) 水質分析班中間報告、琵琶湖生物資源調査団中間報告（一般調査の部）106~217
- 1) 小林純 (1960) 日本の河川の平均水質とその特徴に関する研究、農学研究 48(2) 63~106
 - 2) Jun KOBAYASHI (1957) On geographical relationship between the chemical nature of river water and death-rate from apoplexy. Ber. Ohara Inst. landw. Biol. Okayama Univ. 11 (1) 12~21
 - 3) R.MASIRONI, Z.PISA and D.CLAYTON (1979) Myocardial infarction registry network. Bullions of the World Health Organization. 57 (2) 291~299
 - 4) 森井ふじ、小林純、三宅幸子 (1982) 陸水の化学的研究、農学研究 59:171~188
 - 5) 森井ふじ、中島進、西崎日佐夫 (1981) 海底および湖底堆積物中のリン、ヒ素、カドミウム、鉛、亜鉛、銅、マンガンおよび鉄の分布について、農学研究 59:149~164