

〈寄稿〉

東日本大震災後の気仙沼湾底質における *n*-ヘキサン抽出物重量法による流出油の影響評価の検討

河野恵里子^{1†}, 弓木麻記子¹, 島田克也¹, 横山勝英², 吉永郁生³

Examination of impact assessment of the oil spill using *n*-hexane extracts gravimetric method on Kesennuma Bay sediment after the Great East Japan Earthquake

Eriko KONO^{1†}, Makiko YUMIKI¹, Katsuya SHIMADA¹, Katsuhide YOKOYAMA² and Ikuo YOSHINAGA³

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震の津波により、気仙沼漁港では22機のオイルタンクが破壊され、11,500 m³の油流出や大規模火災が発生した。それらの湾内底質への影響を把握するため、気仙沼湾で底質表層試料（2011年5月）及び柱状試料（2012年11月）の採取・分析を行った。底質の油分含有量を示す*n*-ヘキサン抽出物（*n*HE）と鉱物油では、両者の濃度に違いがみられ、*n*HEの方が10倍程度高い値となった。*n*HEには鉱物油以外にも硫黄化合物や植物プランクトン由来の色素成分等が含まれることから、油分存在量を過大評価したと考えられ、本対象海域で海底の油汚染の影響を正しく理解するためには鉱物油を分析することを提案した。また、柱状試料の結果から、気仙沼湾の底質表層は震災後に新しく堆積したものであり、鉱物油濃度も着臭指標濃度より低いことから、流出油による水産物への油臭等の影響は低いと推察された。

Kesennuma port is the largest fishing port in northeast Japan. Twenty-two oil tanks stipulated to refuel fishing vessels in this port were destroyed by the tsunami that occurred on March 11, 2011. This resulted in a massive oil spill of 11,500 m³ accompanied by a massive fire in Kesennuma Bay. The distribution of spilled oil in the sediments of the bay was investigated in the present study. Surface sediments were sampled in May 2011, and the sediment core was sampled in May and November of 2012. The concentration of *n*-hexane extracts (*n*HE) was compared with that of mineral oil, in order to serve as another indicator of oil content of the sediments. The *n*HE concentration was 10 times higher than the mineral oil concentration. The *n*HE concentration overestimated the amount of oil present in Kesennuma Bay, because the *n*HE contained not only mineral oil but also sulfur compound and chlorophyll pigment. Hence, it was proposed that the mineral oil must be analyzed independently, in order to understand the extent of oil pollution in the marine sediments. A vertical core study revealed that several centimeters of the surface deposit were made up of new phytoplankton detritus and that the mineral oil concentration increased at depths of 5–10 cm. Since the sediment surface was covered with newly formed deposits and the maximum concentration of mineral oil was 1.2 mg/g, it was inferred that the influence of oil odorant of the marine products by oil spill in Kesennuma Bay was low.

Key words: Kesennuma Bay, *n*-Hexane extract, Mineral oil, Sulfur compound, Chlorophyll pigment

2013年9月13日受付, 2015年11月17日受理

¹ いであ株式会社国土環境研究所, 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-2

Institute of Environmental Informatics, IDEA Consultants, Inc., 2-2-2 Hayabuchi, Tsuzuki, Yokohama, Kanagawa 224-0025, Japan

² 首都大学東京都市基盤環境コース, 東京都八王子市南大沢1-1

Department of Civil and Environmental Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minamiosawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan

³ 鳥取環境大学環境学部環境学科, 鳥取県鳥取市若葉台北1-1-1

Department of Environmental Studies, Faculty of Environmental Studies, Tottori University of Environmental Studies, 1-1-1, Wakabadai-Kita, Tottori 689-1111, Japan

† eriko@ideacon.co.jp

はじめに

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震による津波発生において、太平洋沿岸地域は壊滅的な被害を受けた。気仙沼湾では、湾内の漁船に燃料を補給するための石油タンク22基が破壊された結果、重油等の鉱物油、約11.5千klが流出した。この流出油に引火した海上火災は市街地まで広がったほか（気仙沼市，2011；佐々木，2012），湾内で漂流していた大型漁船に引火し、炎上した。震災後の2011年5月21日に著者らが現地へ赴いた際は、気仙沼湾の海面に油膜が張っており、海上でも油臭がわかるほどであった。気仙沼湾は起伏に富んだ典型的なリアス式海岸であり、気仙沼港口には大島があるため港内は年間を通して静穏な海域であり、三陸有数の漁港であると共に、かき・ほたて貝、わかめの養殖漁場でもある。しかし、地震とそれに続く巨大な津波により、湾奥部の浸水深は最大11.9 mとなり、臨海部の家屋はほぼ全壊し、平成25年2月末時点で気仙沼市内の漁港のうち復旧工事に着手できているのは31漁港中8漁港となっている（気仙沼市，2013）。この流出油や陸上から流出した様々な化学物質の分布や挙動について把握し、水産物へ与える影響を把握するため、環境省、東京海洋大学及び宮城県水産技術総合センター等は海域に残存する流出油を継続的に調査しており（環境省，2011；中村ほか，2013；宮城県水産技術総合センター，2011），2011年8月調査と半年後の2012年3月調査では、気仙沼港付近では底質に残存する油分が減少している一方で、大島瀬戸海域では増加する傾向であることを報告している（中村，2012）。

水産用水基準第7版（日本水産資源保護協会，2013）では、海底の底質に含まれる油分の評価指標として n -ヘキサン抽出物重量比で0.1%（ $=1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ）としている。水産用水基準では、「水産動植物の正常な生息および繁殖を維持し、その水域において漁業を支障なく行うことができ、かつ、その漁獲物の経済価値が低下しないこと」を目的としている。また、この基準値は、論文の試験値や各種の基準値等を基に設定しているため、「必要に応じて対象水域に生息する水生生物、地形、水理等の条件を調査検討するとともに、個々の参考資料を活用して、当該水域の条件に適合した基準を設定する必要がある」と利用に当たっての注意が記載してある。

海底質の油分の指標は水産用水基準のみであることから、底質中の油分の存在状況を確認する際には n -ヘキサン抽出物の重量比を用いることが多く、環境省が東日本大震災後に行った被災地の公共用水域の底質モニタリング調査においても n -ヘキサン抽出物の重量をもって油分濃度としていた。しかしながら、後述するように n -ヘキサンによって抽出される物質には油分以外も含まれることから、海域の底質特性によっては油分の評価が適切でない場合も考えられる。同基準においても利用に際しては当該水域の条件

に適合した基準を設定する必要があると記載してあることから、本研究では、「沿岸環境調査マニュアル」等に記されている石油分の分析法を用いて鉱物油を定量し、 n -ヘキサン抽出物の重量測定による結果と比較して港湾や漁場における底質の油汚染を検討するうえでの留意点を整理した。さらに震災によって流出し、気仙沼湾とその周辺海域の海底に堆積したと思われる n -ヘキサン抽出物と鉱物油の存在状況について考察し、今後、油汚染が生じた際の適切な油分の分析方法を提案する。

材料と方法

調査地点及び分析項目

調査は宮城県北部に位置する気仙沼湾とその支湾である舞根湾でおこなった（Fig. 1）。調査海域は東西約4.8 km、南北約3.6 kmであり（海上保安庁，2013），最大水深は38 mである。

底質調査は、2011年5月、2012年5月及び2012年11月の3回行い（Table 1）、気仙沼湾奥部の気仙沼港（St. 15）、湾口部（St. 11）から舞根湾にかけての大島瀬戸（St. 8, St. 9, St. 10）、及び舞根湾（St. 2, St. 3, St. 4, St. 5, St. 6）で試料を

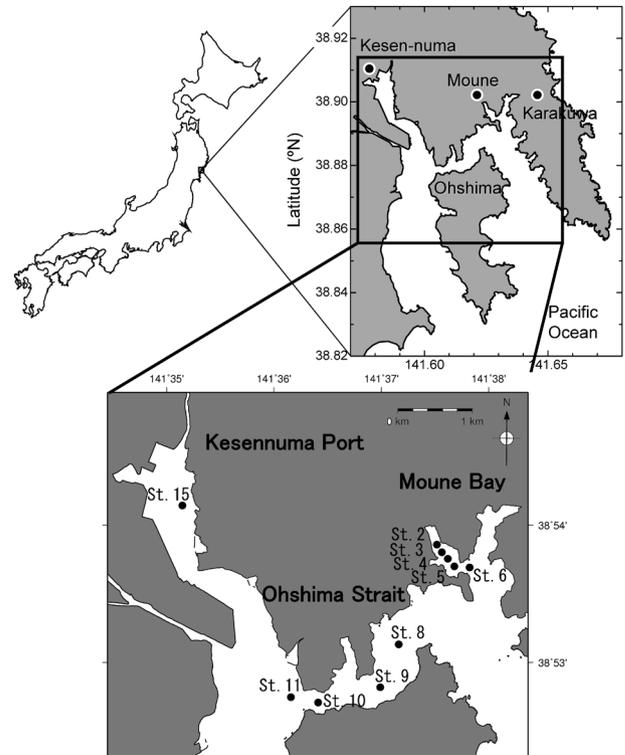


Figure 1. Sampling locations in Kesennuma Bay that include Kesennuma Port, Ohshima Seto, and Moune Bay. Sediments were sampled at three stations (St. 2, St. 4, and St. 5) in May 2011, at seven stations (St. 3, St. 6, St. 8, St. 9, St. 10, St. 11, and St. 15) in May 2012, and one station (St. 8) in Nov. 2012.

Table 1. Sample and Items for measure in this study. The concentrations of each item were analyzed within a few weeks after each sampling, but the items with *1 were analyzed on Sep. 2012, and *2 on Nov. 2012.

Date	Station	Item
May-2011	St. 2, St. 4, St. 5 (Surface layer)	<i>n</i> -Hexane extract, Mineral oil*1, Total Sulfur*2
May-2012	St. 3, St. 6, St. 8, St. 9, St. 10, St. 11, St. 15 (Vertical core)	<i>n</i> -Hexane extract, Mineral oil, Total Sulfur*2
Nov-2012	St. 8 (Vertical core)	<i>n</i> -Hexane extract, Mineral oil, Sulfide, Total Sulfur, Chemical Oxygen Demand (COD), Total Organic Carbon (TOC)

Table 2. Analytical methods.

Item	Manual title source	Overview of analytical methods	Sediment usage	Analytical instrument
<i>n</i> -Hexane extract	“Water Pollution Investigation Guidance (new version)”, (2008). Kouseisha-kouseikaku Corporation.	After soxhlet extraction with <i>n</i> -hexane, the weight of residues is measured by evaporating <i>n</i> -hexane solvent.	Dry sediments, 20–30 g	Electronic force balance
Mineral oil	“Coastal Environment Research Methods (Sediment/Organism edition)”, (1986) The Oceanographic Society of Japan edition. Kouseisha-kouseikaku Corporation. “Japanese Industrial Standards K 0102 (2008) Annex”, Japanese Standards Association	After alkaline treatment, extracted to <i>n</i> -hexane, dried, concentrated, eluting to carbon tetrachloride, the infrared absorbance is measured.	Wet sediments, 30–50 g	Infrared absorptiometer
Total sulfur	Japanese Industrial Standards Z 7302-7, 7.1b, 2002	After putting planchets into a water-filled cylinder, samples are incinerated through oxygen pressure process. The sulfur content is measured by an ion chromatography after absorbing the generated gas by water.	Dry sediments, 1 g	Ion chromatograph
Chlorophyll <i>a</i>	Holm-Hansen et al.	After extraction with dimethylformamide, the Chlorophyll <i>a</i> content in solvent is measured by a fluorometer.	Wet sediments, 0.1 mg	Fluorometer

採取した (Fig. 1). 調査は東日本大震災による海域の被害状況を調査する目的で, 多研究機関より結成した気仙沼舞根湾調査グループが生物, 物理及び化学分野から定期的な調査を実施しているため, 調査地点及び採取層厚等が調査時期により異なっている. 2011年5月調査は舞根湾の3地点で簡易型スミス・マッキンタイヤ式採泥器 (採取部たて25 cm, よこ25 cm) を用いて堆積物を採取し, その表層 (0–8 cm) をスコップ等を用いてナイロンバッグに分取した. 2012年5月調査では, 気仙沼湾奥から舞根湾までに設けた7地点で佐竹式コアサンプラー (アクリル製パイプφ5.4 cm, 全長50 cm) または不攪乱柱状採泥器 (HR型) (アクリル製パイプφ11 cm, 全長50 cm) を用いて堆積物の柱

状試料を採取し, 5–10 cmごとに分割して表層, 中層, 下層を切り出し, 別々にナイロンバッグに分取した. 2012年11月調査は, 2012年5月に調査を実施した大島瀬戸に位置するSt. 8において, アクリル製パイプ (φ11 cm, 長さ50 cm) を用いて柱状試料をダイバーにより直接採取し, 1–2 cmごとに分割して同様にナイロンバッグに分取した. いずれの試料も速やかに凍結し, 測定までマイナス20°Cで保管した. また, 採取試料は, 2011年5月調査では採取直後に, 2012年5月調査及び11月調査では分割直後に目視による油滴等の観察と油臭の確認を行った.

分析方法

分析の参考とした調査マニュアル及びその概略を Table 2

に示す。試料中の油分の評価指標として、一般に用いられている *n*-ヘキサン抽出物重量に加えて、「沿岸環境調査マニュアル」等を参照に、流出油の主成分である鉱物油を定量した。さらに、*n*-ヘキサン抽出物の測定に影響を与える硫黄化合物に関連する全硫黄及び硫化物、有機物に関連する化学的酸素要求量 (COD) 及び全有機炭素量 (TOC)、植物色素に関連するクロロフィル *a* について定量分析した。

採取した堆積物試料は、小石や貝殻等の異物を除去し、均等に混合した後に分析に供した。風乾試料 20–30 g に *n*-

ヘキサンを添加し、ソックスレー抽出器を用いて5時間、環流抽出を行った。その後溶媒を蒸発させて残った残渣の重量を *n*-ヘキサン抽出物重量とした。一方、鉱物油の濃度は、堆積物 (湿重 30–50 g) を 1 M 水酸化カリウム・エタノール溶液を用いてアルカリ処理した後に *n*-ヘキサンで抽出・濃縮乾燥後、四塩化炭素で溶出し、赤外線吸光度計 (OIL CONTENT METER POC-100, 島津製作所) により測定した。硫化物濃度は、試料採取直後に酸化を防ぐために現地で固定し、室内において堆積物 (湿重 2–5 g) をろ過し、ろ紙上の残渣を水蒸気蒸留により硫化水素を分離し、よう素による滴定を行った。全硫黄濃度は、乾燥泥約 1 g を専

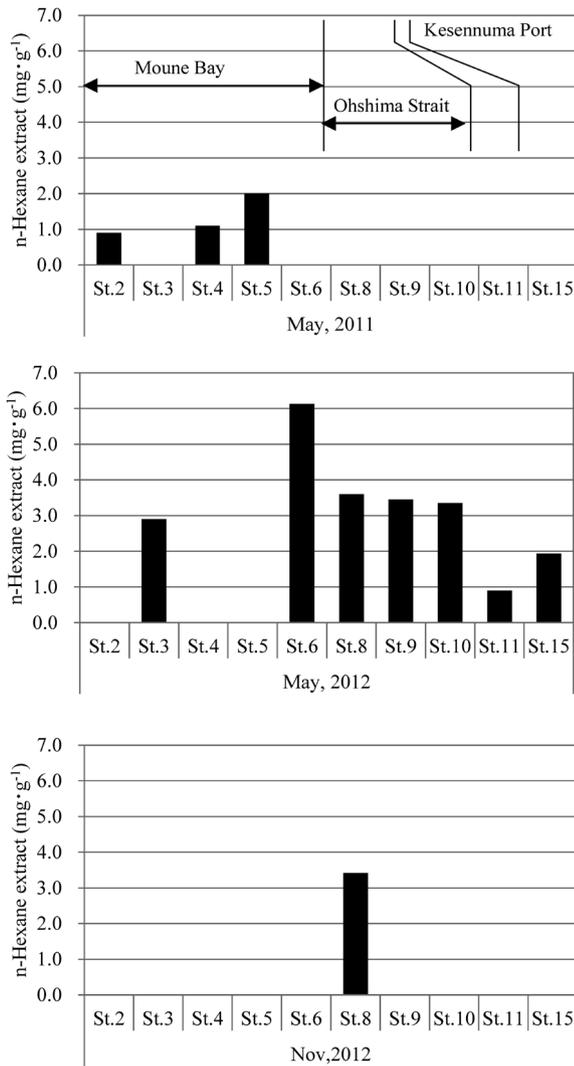


Figure 2. Distributions of *n*-hexane extracts concentrations in sediments. Surface layer of sediments were collected by Smith–McIntyre mud-sampler in May 2011, and vertical cores were sampled in May and Nov. 2012 with a core sampler. Average values of *n*-hexane concentration in surface layers (0–10 cm) were calculated for the samples of May and Nov. 2012. Blanks in the graph show no sample collected.

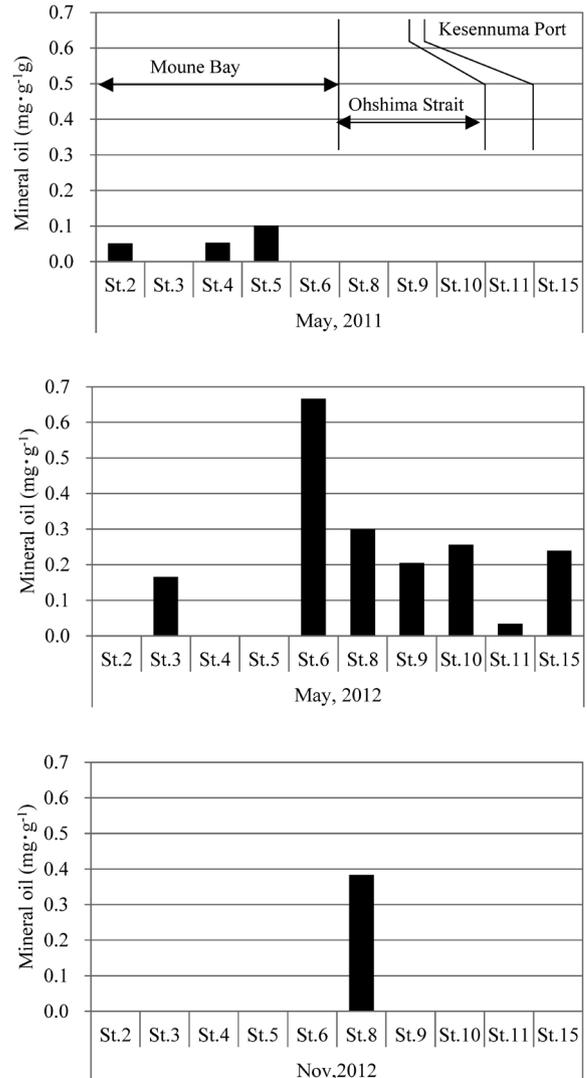


Figure 3. Distributions of mineral oil concentrations in sediments. The collection procedure and data analysis procedure were the same as for *n*-hexane in Figure 2. The mineral oil concentration in May 2011 may be underestimated because the sediment samples had been stocked in a refrigerator and part of the mineral oil might have evaporated.

用容器で燃焼させ、生じた気体を水に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法により定量を行った。化学的酸素要求量 (COD) は、湿泥 10 g 程度をアルカリ性とし、沸騰水浴中で 30 分間加熱して消費される過マンガン酸カリウム溶液の量を滴定した。全有機炭素量 (TOC) は、風乾試料約 1 g を燃焼し、発生した二酸化炭素量を CHN 分析計 (JM 10, ジェイ・サイエンス・ラボ) により測定した。クロロフィル *a* 濃度は、堆積物 (湿重約 0.1 mg) をジメチルホルムアミドにて 24 時間抽出し、遠心分離により回収した上澄み液を蛍光光度法により測定した。

結果

底質表層の油分量の変化と分布

3 回の底質調査における海底の底質表層の *n*-ヘキサン抽出物濃度と鉱物油濃度の分布を Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。ここで、各調査における試料の採取方法が異なるため採取した表層の厚さが異なることから、全調査で比較可能な層厚とするために、2012 年 5 月及び 11 月に採取した堆積物試料について表層 0–10 cm 層の濃度となるように濃度を平均化した。その結果、*n*-ヘキサン抽出物濃度 (Fig. 2) は、2011 年 5 月調査では 0.9–2.0 mg·g⁻¹、2012 年 5 月調査では 0.9–6.1 mg·g⁻¹、さらに 2012 年 11 月調査では St. 8 で 3.4 mg·g⁻¹ となり、いずれの調査時期でも大部分の地点で水産用水基準 (0.1% = 1 mg·g⁻¹) を上回っていた。分布傾向は舞根湾で 2011 年 5 月調査では St. 5 が、2012 年 5 月調査

では St. 6 が最も高く、湾奥から湾口へ向かうほど濃度が高くなる傾向がみられた。同様に、気仙沼湾奥 (気仙沼港) では、2012 年 5 月調査から湾奥の St. 15 よりも湾口側に位置する大島瀬戸海域 (St. 8–St. 10) の方が高い傾向がみられた。

一方、同じ試料中の鉱物油濃度 (Fig. 3) は、2011 年 5 月調査では 0.052–0.10 mg·g⁻¹、2012 年 5 月調査では 0.034–0.67 mg·g⁻¹、2012 年 11 月調査では 0.38 mg·g⁻¹ (St. 8) となった。分布傾向は *n*-ヘキサン抽出物濃度のそれと同様に舞根湾、気仙沼湾ともに湾口へ向かうほど濃度が高くなり、湾奥で低い傾向がみられた。いずれの地点においても表層の鉱物油濃度は *n*-ヘキサン抽出物濃度よりも低く、*n*-ヘキサン抽出物濃度の 1/10 程度であった。

鉛直分布

2012 年 5 月調査における、気仙沼湾 (St. 15)、湾口部 (St. 11)、大島瀬戸 (St. 8, St. 9, St. 10) 及び舞根湾 (St. 3, St. 6) の *n*-ヘキサン抽出物と鉱物油の鉛直濃度分布を Fig. 4 に示す。*n*-ヘキサン抽出物濃度は 0.5–9.3 mg·g⁻¹ となり、水産用水基準 (0.1% = 1 mg·g⁻¹) を上回る検体数は 23 検体中 20 検体であった。一方、鉱物油濃度は 2012 年 5 月調査では 0.032–1.2 mg·g⁻¹ となり、鉛直分布においても鉱物油濃度は *n*-ヘキサン抽出物濃度のおおよそ 1/10 の値となった。

n-ヘキサン抽出物濃度及び鉱物油濃度ともに、舞根湾の最奥部に位置する St. 3 と気仙沼湾の最奥部に位置する St. 15 では、中層や下層と比べ表層の濃度が高い傾向が見ら

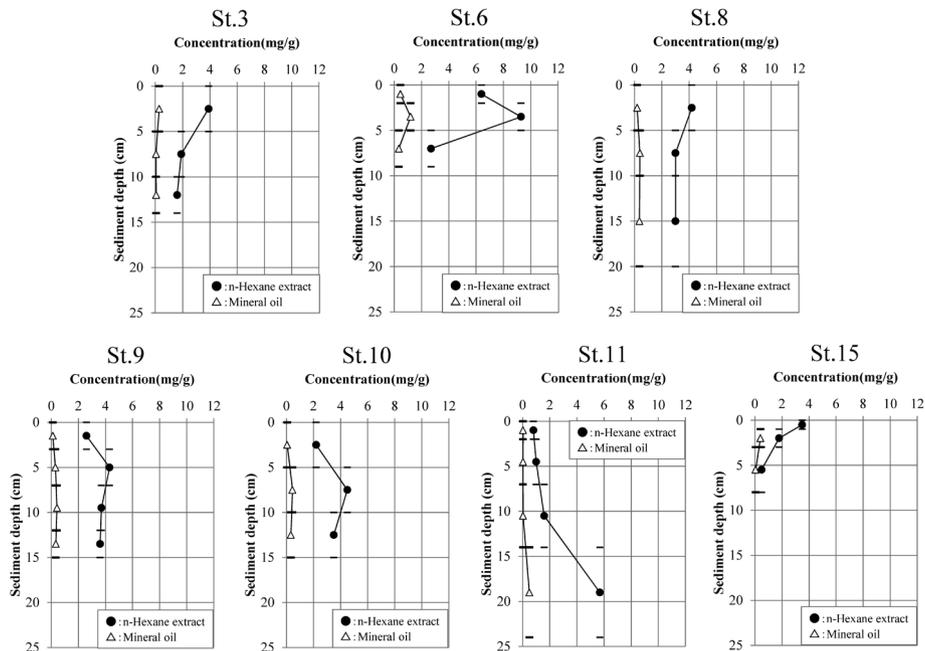


Figure 4. Vertical profiles of *n*-hexane extracts concentrations and mineral oil concentrations in sediments. Symbols ‘-’ in the figure show the slice positions. The slice thicknesses were 5 and 10 cm from the surface in St. 3, St. 8, and St. 10. The slice thickness in St. 6, St. 9, St. 11, and St. 15 were determined by sediment characterization.

れた。それに対して、St. 6, St. 9, St. 10 及び St. 11 では、*n*-ヘキサン抽出物及び鉍物油において表層の濃度が中層や下層よりも低い傾向がみられ、St. 11 以外の地点では中層（2–10 cm 層）で最大値となった。一方、大島瀬戸の舞根湾寄りに位置する St. 8 では、表層（0–5 cm）で *n*-ヘキサン抽出物濃度が中層や下層の濃度よりも高かったものの、鉍物油濃度では逆の傾向が見られた。

試料採取時に目視により観察した新生堆積物の厚さと油滴及び油臭の関係について示す（Table 3）。各地点の表層 0–3 cm 層では表層に沈降した植物プランクトン残渣が主成分であると考えられる新生堆積物が確認され（Fig. 5）、また油滴及び油臭は新生堆積物層では確認されず、それより下の中層あるいは下層で確認された。

Table 3. Thickness of newly deposited sediment layer (NDSL) and oil droplet and oil smell of sediment core samples.

Date	Station	NDSL	Oil droplet/oil smell
May, 2012	St. 6	0–2 cm	2 cm deeper
	St. 9	0–3 cm	3–7 cm
	St. 11	0–2 cm	16 cm deeper
	St. 15	0–1 cm	1 cm deeper
Nov., 2012	St. 8	0–3 cm	4 cm deeper

考察

n-ヘキサン抽出物と鉍物油における濃度差の要因

Fig. 6 に、本研究において採取した採取地点、採取時期、採取層が異なる各試料中（52 検体）の *n*-ヘキサン抽出物の濃度と鉍物油の相関関係を示した。どの試料においても *n*-ヘキサン抽出物の濃度は鉍物油の濃度よりもおおむね 10 倍程度高い値となった（Fig. 6）。これは、Table 4 に示すように *n*-ヘキサン抽出物と鉍物油の分析方法の違いによる一定の関係性を示しているものと考えられる。この関係性について分析方法の違いについて着目すると、*n*-ヘキサン抽出物は抽出後に溶媒を揮発させ、残留物の重量を求めることから、油分以外にも *n*-ヘキサンによって抽出され得るクロロフィル等の植物色素や硫黄化合物等の重量も合算される。一方、鉍物油は *n*-ヘキサン抽出後にフロリジルカラムを通して油分以外の物質を除去後に重量を測定している。油汚染の原因が鉍油類かどうかの確認方法として *n*-ヘキサン抽出法が適用されている「油汚染対策ガイドライン—鉍油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応の考え方—」（中央環境審議会土壌農業部会ほか、2006）においても、試料中の硫黄化合物やヘキサン可溶性有機物の影響で測定値に正の誤差が生じるとされていることから、今回調査を行った気仙沼海域でもこのような物質が、震災によって流出した鉍物油に混入して油分測定値となった可能性が考えられた。

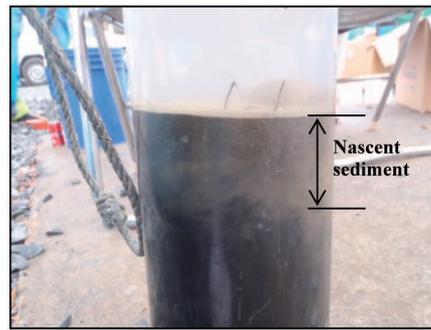


Figure 5. Photos of newly deposited sediment layers on sea bottom. Upper-left shows surface observation of a sediment sample collected by a Smith–McIntyre mud-sampler in May 2011. Upper-right shows a sediment core sample collected by acrylic cores in May 2012. Lower-left shows the cup a *n*-hexane extracts from a sample of May 2012. Needle-shape crystals of sulfur are found.

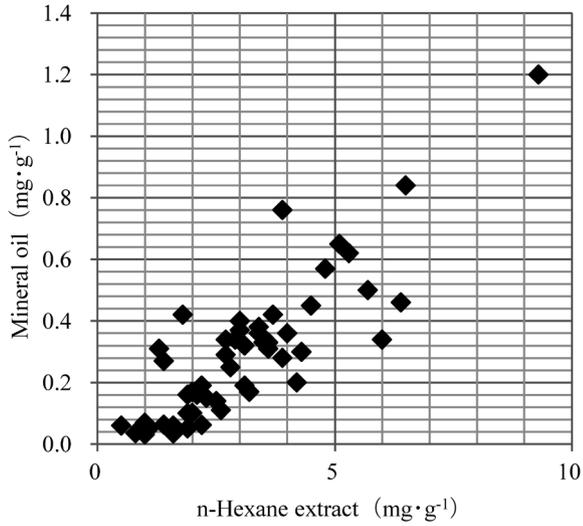


Figure 6. An overall relationship between the values of *n*-hexane extracts and mineral oil in sediment samples analyzed in this study.

実際、本研究で分析した*n*-ヘキサン抽出物の試料残渣には、硫黄化合物と思われる黄色の結晶が視認できた (Fig. 5)。また、環境省の公共用水域の底質モニタリング調査結果 (Fig. 7, (環境省, 2012年より作成)) によれば、三陸沿岸の海域 (志津川湾, 広田湾等) の底質中の硫化物濃度は2012年採取の試料で0.01未満–1.4 mg·g⁻¹ (環境省, 2012) であると報告されている。気仙沼湾の底質中の硫化物濃度は、震災前の1998年及び2001年に0.1–13.0 mg·g⁻¹ (伊藤, 2008) 及び0.01–2.51 mg·g⁻¹ (鈴木ほか, 2003) であり、震災後においても1.0–1.8 mg·g⁻¹であることから、気仙沼湾の底質における硫黄化合物は三陸沿岸の他海域と比較して10倍程度高濃度であり、これが*n*-ヘキサン抽出物の乾重量に影響している可能性が強い。これは、震災以前の*n*-ヘキサン抽出物の調査結果にも鉱物油のみでなく、硫黄化合物の重量も含まれている可能性があることに留意してデータを取り扱う必要があることを示している。

また、Table 3に示すように、2012年11月にSt. 8より採取した堆積物試料では植物プランクトン残渣が起源と思われる新生堆積物が表層0–3 cm層で確認されており、水中

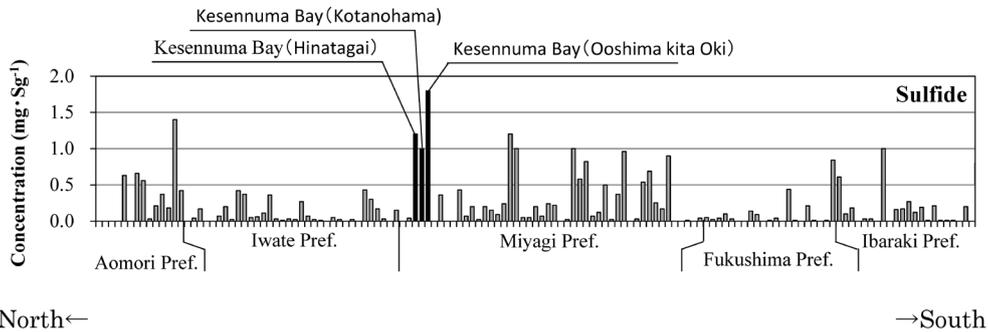


Figure 7. Sulfide concentrations of sediments in sea bottom in Sanriku area, including Kessennuma Bay, Miyagi Pref. Referred from “Bottom Sediment Quality Monitoring Results of Public Waters in Disaster Area by Ministry of the Environment” (Mar. 2012, Ministry of the Environment). One hundred and thirty-two results from sea areas affected by the Tsunami of the Disaster on 3.11 were lined up from north to south.

Table 4. Two different methods for estimation on oil content in sediments, *n*-hexane extracts and mineral oil.

Item	<i>n</i> -Hexane Extract	Mineral oil
Target substance	Mineral oil Chlorophyll, Pheophytin Sulfur compound	Mineral oil
Methods of analyses		
Extraction method	Extraction with <i>n</i> -hexane for 5–6 h.	Adding potassium hydroxide-ethanol solutions, the samples are heated to reflux for more than 1 h, and then extracted with <i>n</i> -hexane.
Purification	—	After the extraction, nonvolatile animal or plant oil is removed by a florisil column (activated magnesium silicates column).
Measurement	After evaporating the hexane, the residue is weighed.	After filtration with florisil columns and the solvent (<i>n</i> -hexane) being evaporated, the residues are dissolved into carbon tetrachloride, and measured colorimetrically with an infrared spectrophotometer.

の珪藻などの一次生産がそのまま沈降・堆積し、厚い新生堆積物層を形成している可能性がある。さらに Table 5 に示すように、同地点 (St. 8) における 2011 年 11 月のクロロフィル *a* の鉛直分布は、0–1 cm 層で $20.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、1–2 cm 層で $85.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であるのに対し、それより深い層 (9 cm 層以深) では $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下であった (表層のクロロフィル *a* 濃度が高い理由は後述する)。また、気仙沼湾には海藻草類が生育しており、海底には付着藻類も生育している可能性もある。そのため、植物プランクトンに加えて、海藻草類や付着藻類の枯死体 (以後、「植物プランクトン等」という。) も海底に堆積している可能性もある。この場合、植物プランクトン等に含まれる色素成分はそのまま残されるため、この重量も *n*-ヘキサン抽出物に加算されてしまう可能性が考えられる。Fig. 4 に示した St. 8 の鉛直分布で見られる表層の高濃度の *n*-ヘキサン抽出物は、植物プランクトン等に由来する色素成分が多く含まれていたのではないかと推測している。

以上のことから気仙沼湾の底質試料には硫黄化合物や植物色素等が多く含まれており、それら油分以外の物質の影響を受けて *n*-ヘキサン抽出物濃度が高く見積もられている可能性が考えられた。

気仙沼湾における油分指標の適性

堆積物試料において *n*-ヘキサン抽出物を油分及び油汚染の指標として用いることの適正性は、調査する底質の特性により異なることが考えられる。油分の環境基準は水質についてのみ定められており、*n*-ヘキサン抽出物が用いられている。一方、底質の油分に関しては法律に基づく環境基準は無く、底質の評価はこれまで (社) 日本水産資源保護協会により定められた水産用水基準と比較されることが多かった。水産用水基準では油分の指標として *n*-ヘキサン抽出物が用いられており、これまでの底質中の油分調査では *n*-ヘキサン抽出物を測定することが多かった。さらに、環境省が公表している底質調査方法 (環境省水・大気環境局, 2012) においても油分の分析項目として *n*-ヘキサン抽出物の分析方法が記載されており、実際、環境省が東日本大震災後に行った被災地の公共用水域の底質モニタリング調査においても *n*-ヘキサン抽出物濃度を測定していた。

しかしながら、上述のように *n*-ヘキサン抽出物には鉱物油を含む典型的な油分以外にも植物色素や硫黄化合物等を含有することから、鉱物油を対象とした海域の分布調査を行う場合には他の油分分析方法を用いることも多い。海上保安庁が昭和 47 年より底質及び海水で実施している海洋汚染調査では脂肪族炭化水素を指標としており、環境省中央環境審議会が公表した土壌における油汚染対策ガイドラインでは、ガスクロマトグラフィーを用いた全石油系炭化水素 (Total Petroleum Hydrocarbon (TPH)) を油汚染の指標としている。また、前述の底質調査法においても鉱油類等の定性分析を行う際には、*n*-ヘキサン抽出物の詳細を、ガスクロマトグラフィーで解析する手順が記載されている。

そのため、今回の地震によって海域へ流出した鉱物油の底質への影響を評価する際には、単に *n*-ヘキサン抽出物の重量を計量するだけでは植物色素や硫黄化合物も含まれた重量となることから、鉱物油の蓄積量を過大に見積もる可能性が否定できない。そのため、このような海域で鉱物油の影響を検討する際には、*n*-ヘキサン抽出物の測定ではなく、本研究で行ったような鉱物油を対象とした分析方法を用いた測定が適切ではないかと考える。

流出油の存在状況

本調査で得られた *n*-ヘキサン抽出物濃度は、調査地点は若干異なるものの、震災後 (2011 年 7 月–2012 年 12 月) に気仙沼湾で実施された別の調査 (中村, 2012; 宮城県水産技術総合センター, 2011; 中村ほか, 2013) の値 ($0.07\text{--}0.12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 気仙沼湾 29 地点の平均 $0.42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 気仙沼湾 22 地点の最大値 $8.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) と同程度であった。

震災後に気仙沼湾臨海部より流出した鉱物油は、震災後約 1 年 2 ヶ月が経過した 2011 年 5 月には舞根湾の湾口 (St. 6) で最も高く、次いで湾口部の St. 11 と大島瀬戸海域 (St. 8–St. 10) で高かった (Fig. 3)。この傾向は *n*-ヘキサン抽出物濃度でも同様であった。これは、大島瀬戸海域は水深が最大で約 30 m と深く、気仙沼湾内の流れにより運ばれた油混じりの泥が水深の深い海域に集積した可能性が考えられる。

また、鉱物油濃度の鉛直分布は、表層よりも、5–10 cm

Table 5. Chlorophyll-*a* content in sediments at St. 8 collected in Nov. 2011. The reference is the chlorophyll-*a* content (average with range in parentheses) in the surface layer (0–5 cm) of sediments ($n=38$) in Mikawa Bay (Kaneko et al., 2011).

St. 8 in Kessenuma Bay, this study		Mikawa Bay (Kaneko et al. 2011)	
Analysis layer (cm)	Chlorophyll <i>a</i> content ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Analysis layer (cm)	Chlorophyll <i>a</i> content ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
0–1	20.4	0–5	10.2 (0.0–59.9)
1–2	85.1	—	—
9–10	8.1	—	—
19–20	5.1	—	—

層で高くなる地点が多くみられた。これは、本研究で2012年11月に採取した堆積物試料の現場での観察から、多くの調査地点で表層0–3 cm層まで新生堆積物が確認された (Table 3) ためと考えられる。震災後に比較的厚い新生堆積物が表層に堆積した理由として、震災直後 (2011年5月) に同海域にて潜水観察を行った益田 (2012) は、死んだ魚やアワビの死骸などが随所に見られ、津波により沿岸の魚類の大半は死滅したと報告していることから、現在、本来の食物網は復活の途中と考えることができ、それゆえ、一次生産の多くはまだ高次の生物に利用されずにそのまま海底に堆積した可能性が強いと推察される。西谷ほか (2012) も同海域の調査結果より震災後の植物プランクトンによる基礎生産は高次消費者に消費されることなく、流出・死滅後に堆積した可能性を指摘している。この層の植物プランクトン等由来の色素について、植物プランクトン等の生産が活発で近年の底質クロロフィル *a* のデータがある三河湾の例では、38検体の平均が $10.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0.0\text{--}59.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) であったことから (金子ほか, 2011), 他の海域と比較しても本研究の結果は高い値であった (Table 5)。そのため、震災直後に海底に堆積した流出油 (鉍物油) の上に、鉍物油を含まない植物プランクトン残渣が徐々に堆積していると考えるのが妥当である。既往の報告においても、気仙沼湾の水中では、全域にわたり震災直後から高濃度のクロロフィル *a* が確認されている (山本ほか, 2012)。以上より、この海域では水中で活発に増殖した植物プランクトン等の光合成色素がそのまま沈降・堆積し、これが新たな堆積層を形成していると考えられる。結論として、気仙沼湾の底質試料は植物プランクトン等の光合成色素が多く堆積していることに加え、もともと多くの硫黄化合物を含有しているため、水産用水基準の *n*-ヘキサン抽出物濃度 $0.1\% = 1 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下という指標のみで底質の油汚染の評価を行うことには注意を要する。同基準を定める際に根拠とされた報告例では、飼育試験において $0.2\% = 2 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ の鉍物油を含有する泥上では、ハゼは1日のうちに着臭する一方、魚を油汚染泥に触れないようにした場合は着臭しないことが確認されている (科学技術庁研究調整局, 1964)。Fig. 3 及び Fig. 4 から本研究の底質試料の鉍物油濃度は最大でも $1.2 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ と鉍物油で着臭した濃度を下回っているうえ、底質の表層は鉍物油を含まない新生堆積物に覆われていることから、現状において魚の着臭の危険性は低いと推察できる。

まとめ

本研究は、東日本大震災により気仙沼湾内に流出した油について、油流出の2ヶ月後から1年8ヶ月後までに3回の底質調査を実施し、気仙沼湾における油分指標の適正性を検討し、複数の指標を用いて流出油の現状を把握した。

底質の *n*-ヘキサン抽出物と鉍物油をそれぞれ分析したと

ころ、*n*-ヘキサン抽出物は鉍物油の約10倍の重量濃度となった。現在、海域の底質中に含まれる油分の基準としては *n*-ヘキサン抽出物濃度を指標とした水産用水基準が適用されることが多いが、水産用水基準の留意点に基づき当該水域の条件に適合した基準を設定するための検討を行ったところ、本研究海域の底質試料のような海域特性や災害後の底質試料については、*n*-ヘキサン抽出物に硫黄化合物や植物プランクトン等由来の色素成分など、鉍物油以外の成分が含まれていることから、*n*-ヘキサン抽出物の重量濃度のみで油分による魚臭への着臭等、海洋生物への影響を議論することには注意を要する必要がある。油分の指標としては鉍物油の分析データを用いることが適当であると考えられる。

流出油は津波により海底土砂と混合し、油混じりの堆積物として海底に集積しており、調査を実施した気仙沼湾の中では、水深の深い大島瀬戸海域で高い傾向を示した。また多くの調査地点で、底質表層には水中から沈降した植物プランクトン等が主成分であると思われる新生堆積物が数 cm 程度確認できた。鉍物油濃度は表層5–10 cm層で高くなる地点が多くみられ、濃度範囲は $0.032\text{--}1.2 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。すなわち、気仙沼湾の底質表面には震災後に新生堆積層が形成されており、さらにその下層に位置する底質の鉍物油濃度は水産用水基準を定める際の根拠となった着臭指標濃度 $2 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下であることから、海面養殖が主たるこの海域の水産物への油臭の影響は少ないと考えられる。

今後も継続的に調査を実施することで、流出油の底質中の相対的な鉛直移動や濃度変化を把握し、環境への影響を慎重に評価してゆく必要がある。

謝辞

本研究は三井物産環境基金・2011年度東日本大震災助成 (K11-F1-037) 及び一般財団法人みなと総合研究財団・平成25年度未来のみなとづくり助成の援助を受けて実施された。調査実施にあたり、作業船はモリエコロジ-株式会社の森 鐘一氏が舞根湾に搬入したものを使用させて頂いた。現地調査には気仙沼舞根湾調査グループの皆様ならびに水山養殖場の皆様から多大なるご協力を頂いた。ここに感謝の意を深く記す。

引用文献

- 独立行政法人水産総合研究センター水産工学研究所 (2011) 漁港施設被害の概要。港湾・空港・漁港技術講演会資料。
- Holm-Hansen, O., C. J., Lorenzen, R. W., Holmes and J. D. H. Strickland (1965) Fluorometric determination of chlorophyll. *J. Cons. Int. Explor., Mer.*, **30**, 3–15.
- 伊藤 博 (2008) 気仙沼湾における貧酸素水の発生状況と底質の経年変化。宮城県水産研究報告, 2008, No. 8, 41–47.
- 科学技術庁研究調整局 (1964) 異臭魚に関する特別研究報告書昭和38年度。

- 海上保安庁海洋情報部 (2012) 海図 (気仙沼湾 W1099), 2012年11月.
- 金子健司・橋口晴穂・宮向智興・今尾和正・和久光靖・石田基雄・鈴木輝明 (2011) 浚渫窪地における底質の極度の悪化と底生生物群集の動態—三河湾の事例—. 水環境学会誌, **34**, 47–55.
- 環境省中央環境審議会土壌農薬部会・土壌汚染技術基準等専門委員会 (2006) 油汚染対策ガイドライン—鉱油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応の考え方— (平成18年3月).
- 環境省 水・大気環境局 (2011) 被災地の公共用水域の水質モニタリング調査結果 (速報) の公表について (http://www.env.go.jp/jishin/monitoring/result_pw110630.pdf, 2013年9月11日).
- 環境省 水・大気環境局 (2012) 底質調査方法 (<https://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/index.html>, 2013年9月11日).
- 環境省 水・大気環境局水環境課 (2012) 被災地の公共用水域の底質モニタリング調査結果の公表について (<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=14935>, 2013年9月11日).
- 気仙沼市 (2011) 主な地区の津波被害の状況について, 第1回震災復興会議 資料6 (<http://www.city.kesenuma.lg.jp/www/contents/1308917412557/index.html>, 2013年9月11日).
- 気仙沼市秘書広報課 (2013) けせんぬま復興ニュース, 第18号.
- 益田玲爾 (2012) 気仙沼舞根湾における魚類潜水センサス. 海洋と生物, **34**, 562–568.
- 宮城県水産技術総合センター (2011) 東日本大震災災害復旧に係る漁業・養殖業再開のための緊急環境調査結果 分析結果報告書.
- 宮城県水産業基盤整備課 (2012) 赤潮情報 (<http://www.pref.miyagi.jp/soshiki/suikisei/akasio.html>, 2013年9月11日).
- 中村 宏 (2012) 海底油分調査について. 東京海洋大学神鷹丸入港記念 気仙沼市における復興支援講演会 要旨.
- 中村真由子・中村 宏・山川 紘・尾長幸夫 (2013) 東日本大震災による気仙沼湾海底泥の油分堆積状況. 平成25年度日本水産学会春季大会講演要旨集, 166.
- 日本海洋学会編 (1986) 「沿岸環境調査マニュアル (底質・生物篇)」。恒星社厚生閣, 東京.
- 日本規格協会 (2002) JIS Z 7302-7 (2002年制定).
- 日本規格協会 (2008) JIS K 0102 (2008) 附属書.
- 日本水産資源保護協会編 (2008) 「新編水質汚濁調査指針」。恒星社厚生閣, 東京.
- 日本水産資源保護協会 (2013) 水産用水基準第7版 (2012年版).
- 西谷 豪・山本光夫・夏池真史・劉 丹・吉永郁生 (2012) 気仙沼舞根湾の植物プランクトンの動態. 海洋と生物, **34**, 542–555.
- 佐々木邦昭 (2012) 東日本大震災 (平成23年3月11日) に伴う油濁について (気仙沼と大船渡の油濁を考える). 油濁情報, 2012, No. 1, 5–13.
- 水産庁漁港漁場整備部整備課 (2012) 平成23年東日本大震災を踏まえた漁港施設の地震・津波対策の基本的な考え方.
- 鈴木貢治・千葉充子 (2003) 気仙沼湾の底質及び水質の経年変化. 宮城県水産研究報告, No. 3, 53–62.
- 高橋秀彰 (2011) 東日本大震災における港湾の被災状況と復旧状況. 建設マネジメント技術, 2011, 10月号, 37–42.
- 山本光夫・横山勝英・吉永郁生 (2012) 気仙沼舞根湾における重金属類と流出油の水質・底質への影響. 海洋と生物, **34**, 538–544.