

(17) 児島湾周辺における金属の分布と存在形態

岡山大学農業生物研究所
岡山大学工学部

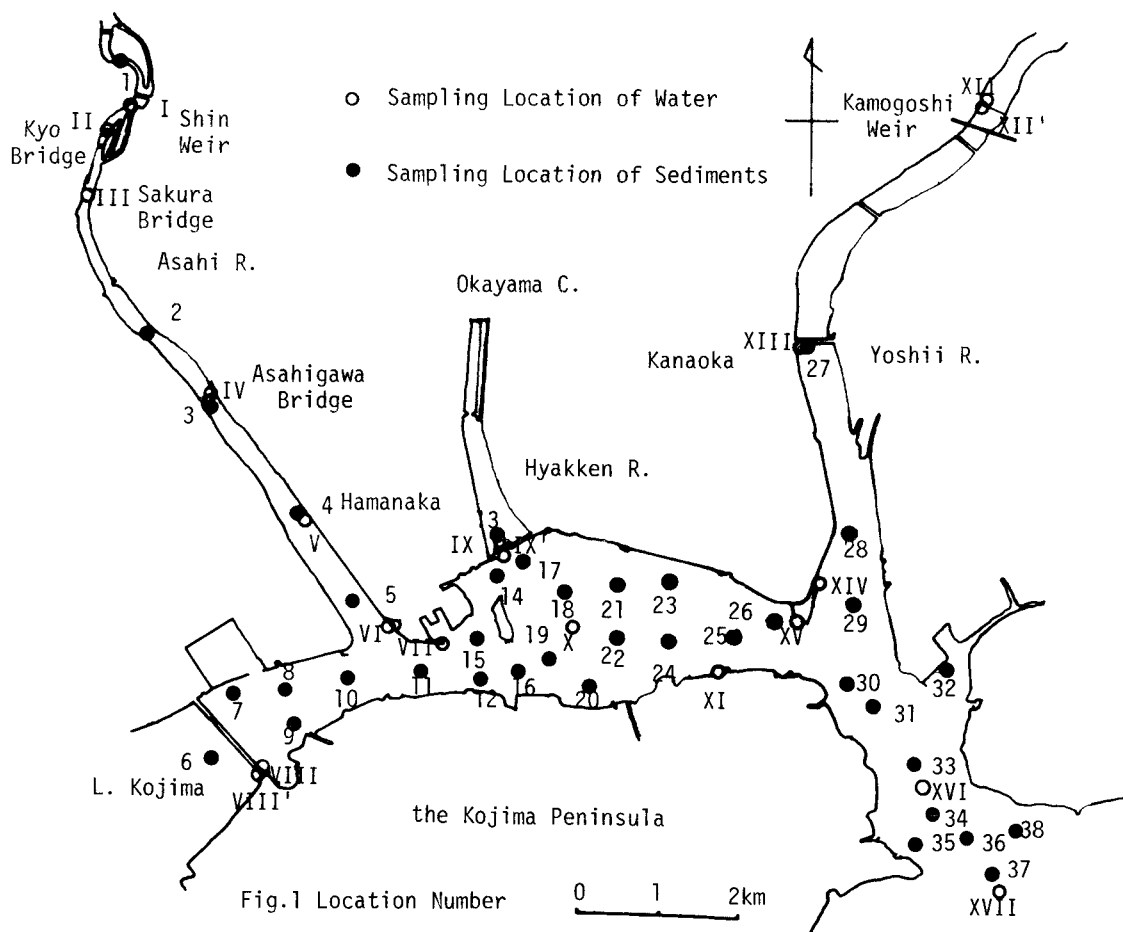
○青山 勲, 浦上 佳子
河原 長美, 名合 宏之

1. はじめに

海洋は種々の物質の最終的な受容体である。内陸部と海洋との境界をなす感潮域は河川から流入する淡水が海水と混合する過程にあり、その結果水塊の化学的変化は水質物質、特に金属類の分布と存在形態に異なった様相を生じしめるものと思われる。

本研究の目的は感潮域における水質汚濁機構を解明する第1歩として、岡山県児島湾周辺感潮域における淡水と海水との希釈混合の物理特性を把握し、その構造特性と水質の長期集積効果を表わすものとして底質中の金属の地域的濃度分布と存在形態との関連を明らかにすることである。

本研究で取りあげた児島湾は、Fig.1に示すごとく細長い湾であり、一級河川の旭川および吉井川がそそいでいる。両河川の感潮部ならびに河口には、工場や終末処理場の排水口があり、またいくつかの汚濁された小河川も流入している。児島湾の西には児島湖が、湾中央部には百間川があり、干潮時には淡水が放流されている。



2. 水質の場所的变化と底泥の粒度分布

2-1 調査・分析方法

採水、採泥地点をFig.1に示す。採水は、昭和52年12月19日9時より翌20日8時まで1時間おきに表面水について行なった。採泥地点については、700メートル間隔で設定し、六分儀で位置を確認しながら、できるだけ当初設定した地点で採泥するように努めた。採泥にはエクマンバージ採泥器を用い、採取した泥は十分に混合し分析に供した。

水質分析項目は、COD(Mn)、浮遊物質、塩素イオンであった。COD(Mn)には、検体数が多いことと塩素イオンの妨害とを考慮して、5分間煮沸アルカリ性法を採用した。浮遊物質はグラスファイバー濾紙法で、塩素イオンは電気伝導度により、それぞれ測定した。底泥の粒度分布については、沈降法の一つであるアンドレアセンピペット法を用いた。

2-2 結果と考察

(1) 底泥の粒度分布

粒径加積曲線より、粒径分布には大別して三つの型が存在することが認められた。Fig.2にこれらを示す。図よりうかがえるように、各型の特徴は、1)ある一つの粒径近辺に粒子が多く存在する(A型)、2)ある二つの粒径近辺に粒子が多く存在する(B型)、および、3)どの粒径にも比較的均等に存在する(C型)、であった。A型およびB型の場合、多量に存在する粒子の径は、100~500 μ および10 μ 前後の場合が多いようである。

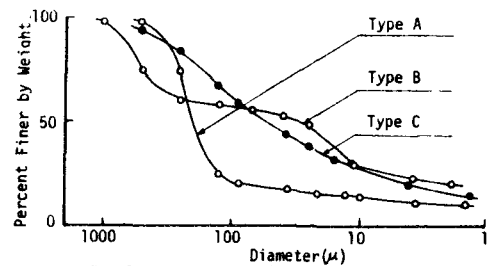


Fig.2 Particle Size Analysis

通過重量百分率が25, 50, および75パーセントのそれぞれに対応する粒径を、それぞれ $\phi 25$ $\phi 50$ $\phi 75$ と表わし、各地点の粒度分布を示したのがTable-1である。児島湾および周辺水域に分布する底泥の粒度分布には、次のような特徴がうかがえよう。1) 旭川では上流側から河口にむかって粒径が小さくなっているが、吉井川では、河口近辺で粒径が大きく上流側では小さくなっている。2) 児島湾で粒径が大きいのは、高島の南側、吉井川河口近辺、百間川河口近辺、および湾口付近の一部の地点である。前2者には潮流が、百間川河口近辺については水深が浅く波食作用が、湾口付近については水深の浅い($\phi 38$)ことと潮流が早いこと($\phi 33, 34$)とが、それぞれ関与していると考えられる。3) 粒度分布の型式と粒径の大小については、A, B, Cの順に粒径が小さくなるようだ。C型の粒度分布を示す地点では、数 μ 以下の微細粒子が25%以上存在する場合が大半である。なお、ここに用いている粒径はストークス径であることを断わっておく。

(2) 水質の場所的变化

Fig. 3~5に旭川から湾口にかけての水質の分布を示す。各地点の水質値は、経時的に不規則に大きく変動するので、上潮時(13~18時)と引潮時(19~24時)とに分けて、6時間の平均値で示した。各指標ごとに変化の様子は異なるが、以下の点で共通している。河川では上流側から河口(I~VI)に向かって高くなるが、湾内から湾口にかけては、そのような傾向はみられない。河川において、感潮部上流側と下流側とでは潮汐に伴う変化の仕方が逆転している。なお、これらの傾向は、半周期ずらせた1周期についても、また吉井川から湾口にかけての水質分布についても同様であった。

Table-1 Particle Size Analysis

Loc. No.	Type	$\phi 25$ (μ)	$\phi 50$ (μ)	$\phi 75$ (μ)
1	A	520	600	630
2	-	-	-	-
3	B	4.8	470	720
4	B	7.4	30.5	510
5	B	1.1	30.3	70*
6	A	82	233	380
7	C	7.1	53	170
8	C	0.3*	1.8	7.7
9	AorB	1	6.1	11
10	C	0.7*	1.9	6.2
11	B	0.8*	6.5	50
12	C	0.3*	2.4	9.3
13	B	4.5	18.2	100
14	A	17	56.6	88
15	C	1.4	6.4	20
16	A	26	131	230
17	A	26	84	110
18	A	54	96	140
19	A	120	191	250
20	C	1	5.9	18
21	A	8.2	34	85
22	C	0.9*	13.2	32
23	C	3.8	23	70
24	C	0.5*	5.5	19
25	B	1.0*	14	74
26	A	200	365	380
27	AorB	1	9.5	27
28	C	0.7*	8.6	27
29	A	20	255	310
30	B	28	255	340
31	C	1.6	24	77
32	A	16	45	80
33	A	53	136	170
34	A	24	101	140
35	C	1.5	15	70
36	C	2.5	27.5	77
37	C	3.4	20.5	56
38	A	10	211	260

*:estimated values

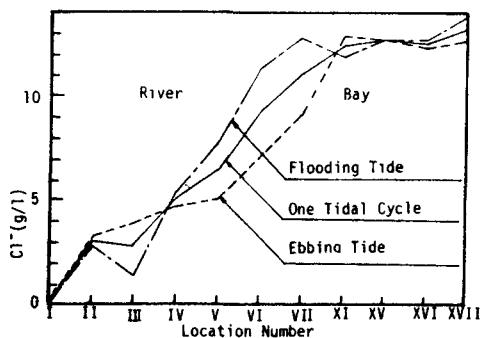


Fig.3 Distribution of Cl^-

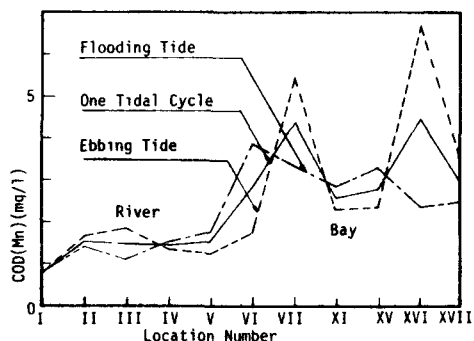


Fig.5 Distribution of $\text{COD}(\text{Mn})$

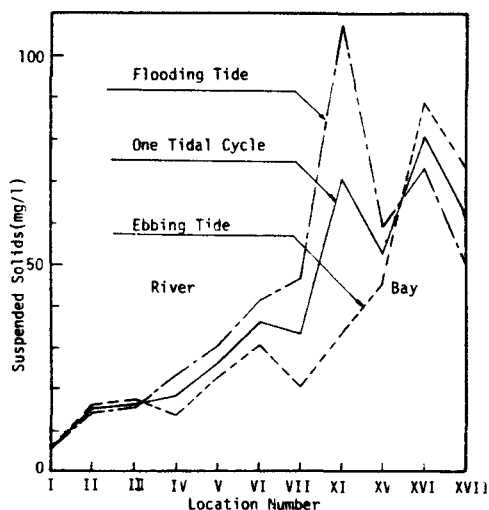


Fig.4 Distribution of Suspended Solids

各指標ごとに検討を加えると、塩素イオンについては、上潮時に湾口から感潮部下流側にかけて、一部の地点を除き濃度が上昇し、海水の流入と混合により塩素イオンが高くなる様子がうかがえよう。この変化は河川部で大きく、湾では小さいこともうかがえよう。浮遊物質とCOD(Mn)については、地点XVIとXVIIにおける潮汐に伴う変化より、児島湾の水質は瀬戸内海の海水により希釈されていることがうかがえる。塩素イオンと比較して場所的・時間的変化が両者共に大きい、両者間の相関は必ずしも高くない。これは、無機成分もしくは難分解性成分の浮遊物質に占める割合が場所的に大きく相違することによると思われる。各図における河川部の濃度増加の様子は、境界条件が類似していることにより、各場合とも淡水と海水との混合状態を表わすとも考えられるが指標間の相違もあるようだ。これには、底泥のまきあげや汚水の流入などの影響が表われているようだ。児島湾内での分布の相違も、同様に、これらの影響が大きいものと考えられる。

3. 金属の地域分布と相関

3-1 分析方法および結果

採泥地点はFig.1に示されている。ピーカーに移した底質および上澄水の酸化還元電位を測定した。データは標準電位に換算して表示した。CODの測定は重クロム酸カリウム法の簡略法による。底質を3,000 rpmで20分間遠心分離したものを基準湿泥とし、この約5 gを磁製のつぼにとり105℃で1昼夜乾燥する。このときの重量差から単位湿泥量に対する比を水分量とした。さらにこれを450℃で5時間灼熱し、乾泥に対する灼熱減量(I.L.)を求めた。乾泥10 gを王水・過塩素酸分解し、溶液を100 mlに定容して原子吸光法により金属濃度を測定した。分析結果をTable-2に示す。

3-2 考察

底質の物理化学的性質についてみると、地点1を除き全般的にシルト質あるいはシルトを含む粘土質にヘドロを含み、I.L.は3~12%、CODは1~67%であった。pHは6.8~7.5の狭い範囲に集中しており、地域的

Table-2 Analytical Results of Sediments

Location Number	pH	ORP (mV)	Sediment	Water	Water Cont. (%)	Φ_{50} (μ m)	I.L. (%)	COD (%)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppm)	Mg (ppm)	Fe (%)
1	6.9	239	249	21.6	600	1.21	0.167	5.0	8.4	41.0	195	Tr	1700	1.10	
2	7.0	-131	269	78.0	-	22.0	-	43.0	72.6	557	270	1.44	3700	2.45	
3	7.5	-66	189	26.0	470	2.63	4.86	10.1	15.6	74.0	280	0	7200	1.58	
4	7.2	-81	179	41.4	30.5	6.68	4.89	21.0	40.0	187	440	0.64	6000	2.63	
5	7.2	-116	199	51.3	30.3	8.94	8.13	32.2	55.2	269	525	1.08	6100	2.90	
6	7.2	-81	274	30.4	233	3.27	2.13	12.6	15.4	96.7	370	0.30	3700	1.85	
7	7.3	46	196	33.5	53	4.54	2.88	20.0	25.6	110	613	0.28	5300	2.84	
8	7.0	-111	229	62.8	1.8	10.1	6.67	46.0	67.4	284	790	0.95	9300	3.66	
9	7.0	6	186	65.6	6.1	11.7	5.66	48.0	74.4	332	685	1.13	13000	3.68	
10	7.2	-81	199	63.7	1.9	11.2	5.28	40.0	49.8	216	925	0.78	8800	3.03	
11	7.3	-71	219	57.6	6.5	10.2	4.74	45.0	52.4	248	1050	0.72	10000	3.29	
12	7.6	139	229	61.4	2.4	9.71	4.56	45.0	51.2	233	1450	0.67	9700	3.41	
13	7.2	29	184	45.5	18.2	7.38	4.57	24.6	29.4	175	540	0.48	4400	4.10	
14	6.8	149	239	34.2	56.6	4.75	2.02	16.6	19.8	112	525	0.42	4700	2.71	
15	7.0	54	239	58.1	6.4	8.60	4.80	39.0	47.4	228	910	0.72	8400	3.49	
16	7.1	76	286	28.7	131	4.72	1.94	20.0	38.8	124	445	0.40	5000	2.44	
17	-	184	229	29.7	84	4.53	1.66	18.9	16.8	92.4	555	0.38	4600	2.71	
18	7.4	229	239	24.6	96	3.29	0.92	11.0	12.2	85.0	670	0.24	4400	2.28	
19	7.3	81	226	24.6	191	3.02	1.08	16.0	19.0	70.7	513	0.27	5300	2.44	
20	7.4	-61	209	58.8	5.9	10.2	4.92	38.4	58.0	272	1400	0.82	11000	3.66	
21	7.2	106	226	36.3	34	5.52	2.60	22.0	27.4	141	725	0.72	6100	3.20	
22	7.1	69	229	53.7	13.2	9.52	4.15	43.6	55.0	244	805	1.07	6700	3.33	
23	7.4	114	199	36.1	23	5.44	2.95	22.6	29.0	138	735	0.52	6500	3.25	
24	7.1	-31	199	52.8	5.5	9.88	4.45	47.0	61.8	309	1160	1.30	7700	3.49	
25	7.3	-24	226	46.2	14	8.23	4.62	40.6	50.0	218	1080	0.70	8200	3.29	
26	7.3	76	201	24.2	365	3.18	1.73	10.0	15.8	71.0	395	0.50	3400	1.68	
27	7.0	-34	186	53.0	9.5	9.50	7.15	33.0	41.9	186	790	0.88	6800	3.66	
28	7.2	-4	266	34.6	8.6	4.80	5.05	11.4	19.6	87.4	390	0.20	6900	1.80	
29	7.0	276	286	24.7	255	2.25	4.12	3.8	8.8	48.7	550	Tr	4300	1.68	
30	7.4	-41	229	27.7	255	2.82	1.54	11.4	14.6	64.4	965	Tr	4800	1.73	
31	7.2	39	209	50.1	24	7.80	3.56	38.0	72.0	235	900	0.62	1700	3.59	
32	7.2	146	226	31.6	45	3.59	1.93	22.0	20.2	118	820	0.18	5300	2.79	
33	7.2	-11	239	30.9	136	3.37	1.77	15.0	23.6	119	540	0.30	4900	2.44	
34	7.3	-4	216	30.3	101	3.33	2.13	14.0	22.6	109	490	0.14	6100	2.53	
35	7.8	-11	269	52.1	15	6.67	3.64	43.0	51.4	234	1070	0.40	7400	3.29	
36	6.8	49	-	49.0	27.5	8.96	3.06	37.8	52.2	238	740	0.88	7900	4.05	
37	7.1	-31	189	45.3	20.5	6.97	3.14	33.0	54.2	202	705	0.75	5300	3.59	
38	7.4	-51	189	34.5	211	4.06	1.70	22.6	26.4	138	700	0.30	5000	2.64	

な特徴はみられない。金属濃度については著しい偏在はみられないが、Pb, Cu は旭川河口より湾奥部に比較的高濃度に蓄積している。Mnは旭川河口部から児島半島側の潮流の流路に沿って高濃度地点が多くみられる。一方吉井川河口部では低濃度である。Zn/Cd比を計算すると、地点番号1～20ではおよそ300前後であるが、地点21以上では200～800の範囲に分布しており、両金属の底質への吸着に選択性がみられる。

Zn/Cu比は各地点とも5前後で、Cu/Cd比は30～160の範囲でZn/Cd比と同様に地点21以後では変動が大きい。一般にI.L.の大きい底質中のPb, Cu, Zn, Cd等の重金属濃度は高い。I.L.を有機物量とする訳にはいかないが、ほぼ比例するものと考えられよう。有機物の分解過程で種々の有機酸が生成されるが、有機酸と重金属の結合力は強い。それ故有機物含量の多い底質には多量の重金属が保持されることになる。全試料の各分析項目間の

相関係数を

Table-3に示す。

表中 Φ_{50} は底質

の粒度分布累積

百分率の50%値

に相当する粒径

である。 Φ_{50} と

他の分析項目と

はいずれも負の

相関関係がある。

CODやI.L.源

は化学物質ある

Table-3 Correlation Coefficients among Analytical Data

	Φ_{50}	COD	I.L.	Fe	Mn	Mg	Pb	Cu	Zn	Cd
Φ_{50}	1	-0.60	-0.84	-0.78	-0.40	-0.61	-0.71	-0.67	-0.71	-0.70
COD		1	0.76	0.49	0.32	0.64	0.57	0.65	0.62	0.64
I.L.			1	0.59	0.30	0.83	0.83	0.85	0.78	0.88
Fe				1	0.64	0.63	0.81	0.74	0.56	0.64
Mn					1	0.67	0.71	0.52	0.37	0.34
Mg						1	0.73	0.68	0.50	0.49
Pb							1	0.94	0.86	0.83
Cu								1	0.91	0.86
Zn									1	0.89
Cd										1

Table-4 Correlation Matrix for Metal Concentration in Middle Area of Kojima Bay

いは有機物であると考えられ、これらは砂やシルトに比べて粒径はきわめて小さいので、CODやI.L.の多い程 ϕ_{50} は小さくなり、両者は負の相関となる。金属との相関は、既に指摘されているように、粒径の小さい程比表面積が大きく金属濃度は高くなる。金属間の相関については親銅元素であるPb,Cu,Zn,Cd間へ相関が特に高く、親石元素のMn,Mg間にも高い相関があった。地球化学的分類では親鉄、親石元素のカテゴリーにも属するPbは両属の金属とも高い相関性があった。しかし親銅元素と親石元素間の相関性は低い。特にMnは ϕ_{50} , COD, I.L.との相関も低く特異な挙動をする。

地点毎の金属の分布様式は金属個々の濃度から類推することは困難である。そこで地点間の相関を総合的に把握するために濃度相関マトリックスを求めた。濃度相関マトリックスは各試料毎に2種の金属濃度比を三角行列で表わし、2つの地点の各行列要素の比をとり、この比が一定の範囲にあるものの割合を2地点間の相関数と呼び、この相関数を三角行列で表わしたものである。この相関数を決定するのにある評価基準が必要である。これにはある値Mを設定し、濃度比マトリックスの要素の値 y_{ij} が $1/M \leq y_{ij} \leq M$ 内にあるものの比率から相関数を決める。この相関数が大きい程2地点のサンプル間の相関が高いことを示す。これは対象とする分析項目に対する構成比の類似性(相関性)を表わすものであるから、同一汚染源の影響範囲や、負荷源の種類の違いを判断する一つの基準になる。上のようにして求めた濃度相関マトリックスの例をTable-4,5に示す。今対象とする地域において、例えば地点1と27,あるいは6と38というように遠く隔たったサンプル間の相関を求めても意義が乏しいので計算から省いた。

ここで相関性を判断する基準が必要となる。今38地点からの各試料間の相関数を求めると総計703個になる。このうち比較的近接部の試料について208個の相関数を求め、その累積度数分布を示したのがFig.6である。この図から相関数0.7は基準M=13に対して15%, M=1.5に対しては40%の水準で相関が認められる。Table-4,5の相関数はM=1.3に対するもので、Table-4は児島湾中央部、Table-5は旭川河口部の値である。干潮時には旭川の河川水は河口から湾内南側を流れるために、流路に沿った地点11,12,15,22,24の相関数が高く、又湾の北側地点14,21,23,26の地点間も高い相関が得られた。表には示されていないが、湾口付近(地点30~38)では、近接点でも必ずしも相関数は大きくない。これは満潮時に瀬戸内海から流入する海水によって底質が攪乱されるためかも知れない。同様に旭川河口部でも、地点3,4,5と地点10,11間の相関性が低いのは、潮の干潮時における塩分差の大きい水塊の移流のために金属の底質への吸脱着に選択性が生じたためと思われる。

4. 底質中金属の存在形態

水系における重金属汚染の影響評価にあたって、底質土壌と液相間の金属の交換は重要な問題のひとつとなる。底質から液相へ再溶出する金属量は環境条件の変化とともに底質の化学的性質や底質中での金属の存在形態に依存する。この存在形態は複雑であるが、一般に、①水溶性、②イオン交換性、③還元溶解性、

Table-5 Correlation Matrix for Metal Concentration in Estuary of the Asahi River

Loc. No.	3	4	5	10	11	12
3	1					
4	0.29	1				
5	0.20	0.67	1			
10	0.29	0.57	0.38	1		
11	0.20	0.52	0.29	1.00	1	
12	0.10	0.05	0.29	0.57	0.71	1

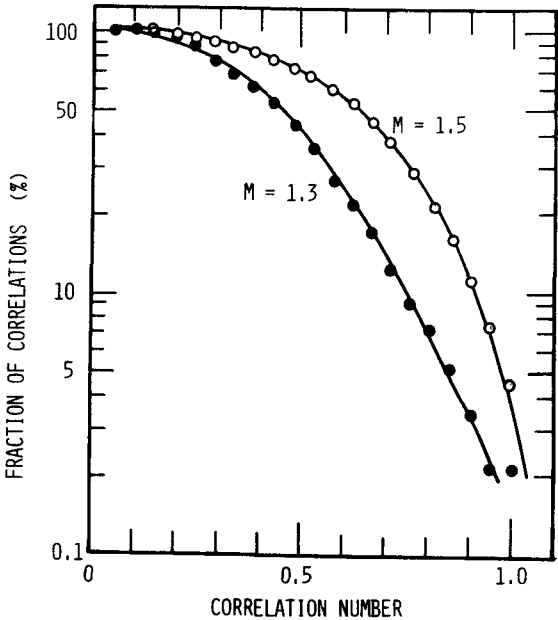


Fig.6 Distribution of Correlation Number for 282 out of 703 Cases

④土壌有機物との結合性, ⑤Fe, Mn などの酸化物との結合性, ⑥鉱物への結晶格子内への貫入などに分類できる。本研究では重金属による土壌汚染の評価を容易に行なう立場から, ①物理的な攪拌だけで溶出する水溶性のもの, ②イオン交換反応によって溶出し, 生物に利用されやすいもの, ③還元作用によって溶出するもの, ④2次汚染に起因すると思われるもので, 鉱物の結晶格子を破壊することなく溶出するもの, の4つに分類し, それぞれ, ①蒸留水, ②1M 錯酸アンモニウム, ③0.02M 修酸アンモニウム, ④0.01M EDTA-2Naを抽出液として用いた。

4-1 実験方法および材料

乾泥10gを250 mlポリビンに入れ, 抽出液100 mlを加え, 3時間連続振とうする。静置後上澄液を東洋濾紙SCで濾過後, 濾液を原子吸光法により金属濃度を測定する。蒸留水およびEDTA-2Na液のpHは未調整のまま, 錯酸アンモ, 修酸アンモについてはそれぞれ錯酸および修酸で蒸留水と同じpHに調整した。振とう操作によって0.5前後のpH増加があったが, 振とう中のpH調整は行なわなかった。分析に用いた試料は主潮流の道筋になる18地点から採取したものである。

4-2 実験結果および考察

Table-6は各抽出液によって抽出された金属の全含有量に対する比率をパーセントで表わし, 全試料の最大値, 最小値を除く範囲と平均値を示したものである。蒸留水にはどの金属もほとんど抽出されず, Cuがわずかに平均1.5%抽出されたに過ぎない。Caは錯酸アンモによって最大75%, 平均でも42%抽出され, イオン交換によって溶出しやすい。Pb, Caはキレート剤であるEDTAによって約70%の溶出が起こり, 2次汚染による影響が強いことを示している。Cu, Zn, MnはEDTAによっても30%弱, Feは5%弱

しか溶出されず, Pb, Caとは存在形態が異なるものと思われる。Mnは土壌中では主として酸化物, リン酸塩として沈んでいるが, 還元剤溶液によっても45~28%の溶出しかみられなかった。

5. おわりに

本研究では児島湾周辺の感潮域における希釈混合特性と底質中金属の分布, 存在形態について検討した。水中のSS, Cl, COD濃度は河川域から湾口に向けて, 凸凹はあるが増加傾向にあった。しかし底質の金属濃度は一過的な水質の影響よりも主要な湾内流に支配されて濃度分布ができるように思われ, 相関性も高かった。主として相関分析による金属の分布特性を明らかにしたが, 何故そのような選択的な分布が起こるのかについては述べられていない。今後, 底質や金属の物理化学特性と水質との関連を検討することによって明らかになろう。

紙面の制限により参考文献は省略した。なお本研究をすすめるにあたって, 岡山大学生松永薫, 連下誠之, 柴田克実, 今田安信の各君の協力を得た。又採泥にあたっては株式会社大本組技術研究所の支援を受け, 岡大農生研森井ふじ助教授には有益な助言を得たことを記し, 謝意を表わす。

Table-6 Partitioning Range of Metals Extracted by Different Chemical Extractants

Extrac- tants	Distilled Water (%)	NH ₄ OAc 1M (%)	(COONH ₄) ₂ 0.2M (%)	EDTA-2Na 0.01M(%)
pH	6.0	6.0	6.0	4.8
Pb	Tr	3.6-16 (7.9)	1.7-21 (5.8)	48-90 (72)
Cd	Tr	17-78 (42)	4.2-21 (11)	48-100 (69)
Cu	0.26-4.0 (1.5)	0.2-2.3 (1.1)	6.9-19 (13)	18-35 (27)
Zn	0.018-0.17 (0.057)	4.4-14 (9.0)	11-21 (15)	17-35 (26)
Mn	0.10-1.9 (0.79)	6.5-45 (19)	4.5-28 (14)	11-51 (28)
Fe	0.001-0.008 (0.003)	0.004- 0.064 (0.028)	1.1-3.0 (1.7)	2.4-8.3 (4.6)

Average in parentheses