

有明海底質中の重金属について

水質課 原口貴雄*1 小林孝弘*2 江口妙子*3
村山卓雄*4

1 はじめに

2mm以下に調製したもの。

有明海は佐賀・長崎・福岡・熊本の4県に囲まれた大きな内湾で、湾奥部が佐賀県水域となっている。この有明海は、沖積層の泥土が激しい干満の差(最大潮位差6.5m)によって巻き上げられ河川の感潮域は高い濃度のSSを示している。過去において水銀、カドミウム汚染で問題になった海域で当センターでも底質中(環境基準点)のPCB、水銀、カドミニウムの測定を毎年1回行っている。

④ 経年変化用試料は風乾し保存した試料(昭和48年5月23日採取、昭和53年7月11日採取、昭和58年5月9日採取)

この有明海における流入河川水中の浮泥の存在は、液相中の有機素のリン、有機物等の分解・除去に影響を与えるをいう報告書が、昭和53年度有明海栄養塩類収支変動調査の一部として出された。これに関連して昭和57年度に有明海流入河川河口部の重金属の挙動調査を行い底質の形態分別を試みた。

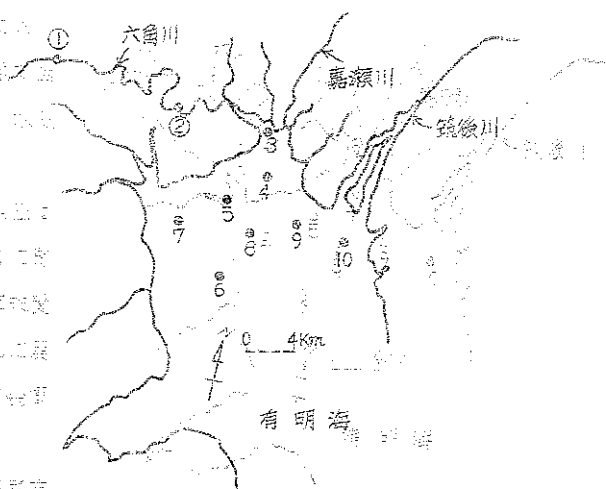


図-1 有明海底質調査地点

そこで今回は、流入河川の浮泥及び有明海底質中の重金属挙動調査を行った。同時にカドミニウム汚染の経年変化を化学的分別溶出法を用い形態分別を行った結果、若干の知見を得たので報告する。

(2) 分析方法

2 実験方法

(1) 調査水域及び試料

- ① 有明海(六角川(延長47km、流域面積341km²で中流域までは感潮区域である。))
- ② 調査地点は有明海(環境基準点)8地点と河川感潮域2地点で図-1のとおり。
- ③ 試料は有明海底質(昭和58年4月19日採取、六角川浮泥(昭和58年5月9日採取)を風乾、粒径

- ① 図-2に示すような化学的分別溶出法を用いて形態別に分離した。
- ② 測定項目は鉄・マンガン、カドミニウム、鉛・銅・亜鉛
- ③ 測定方法は亜鉛の一部と鉄とマンガンについては、直接原子吸光法により測定し、他の項目についてはDDTC-酢酸n-ブチル抽出を行って原子吸光法により測定した。

*1 佐賀県藤島環境所 *2 佐賀県小城市環境所 *3 佐賀県鳥栖環境所 *4 佐賀県公害対策課

(3) 分析機器

島津原子吸光 AA-646

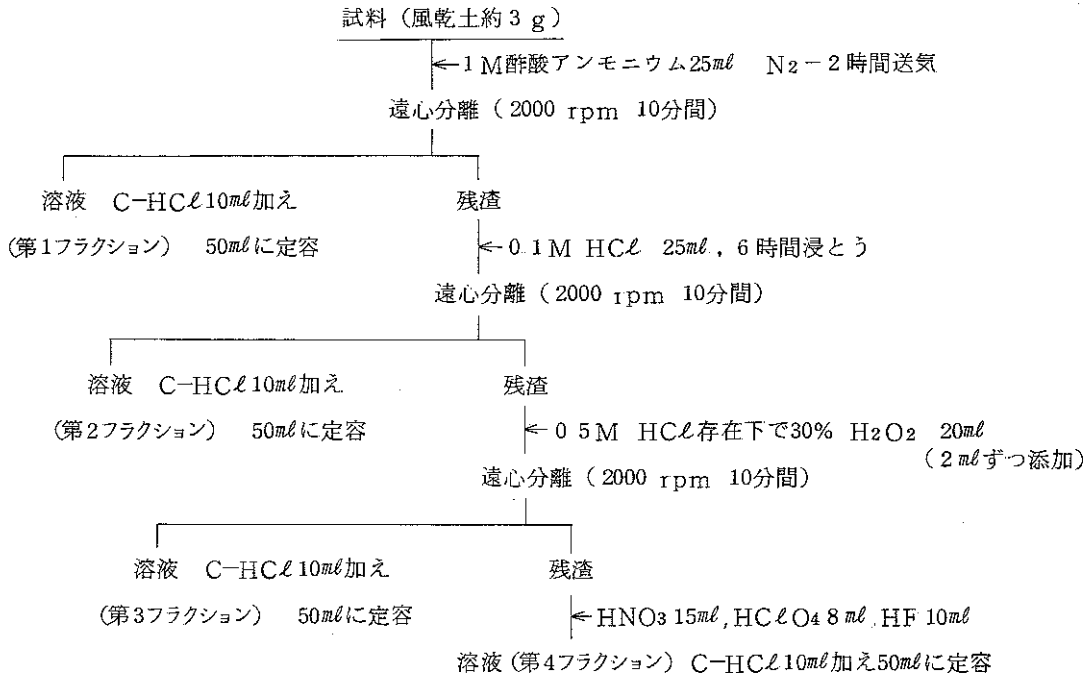


図-2 化学的分別溶出法 フローチャート

3 結果及び考察

昭和57年河川河口部底質中の重金属について中島らが行った化学的分別溶出法で調査研究を行った。今回比較を含めて海域についても同様の方法で調査した。

この実験方法では第1フラクション(1M酢酸アンモニウム溶液による処理)に溶出する重金属は交換吸着的にゆるく結合した状態、第2フラクション

(0.1M塩酸による処理)では硫化物、水和酸化物等の形態、第3フラクション(30%過酸化水素水による処理)では主に有機物結合態、第4フラクション(フッ化水素酸-硝酸-過塩素酸による処理)ではケイ酸塩中のものが検出されると推定されている。

測定結果は表-1(図-3)に示すとおり

表一 有明海底質測定結果

昭和58年 5月9日採取	フラクション	鉄		マンガン		カドミニウム		鉛		銅		亜鉛	
		mg/kg乾	溶出%	mg/kg乾	溶出%	mg/kg乾	溶出%	mg/kg乾	溶出%	mg/kg乾	溶出%	mg/kg乾	溶出%
St. 1	1	4	0.0	123	7.2	0.19	22.6	0.27	1.1	0.05	0.2	13.4	5.6
	2	2	0.0	277	16.1	0.26	30.9	0.29	1.2	0.11	0.4	47.4	19.7
	3	404	1.3	672	39.2	0.35	41.7	0.03	0.1	3.83	14.6	46.8	19.4
	4	32,000	98.7	644	37.5	0.04	4.8	24.30	97.6	22.18	84.8	133.0	55.3
	合計	32,410		1,716		0.84		24.89		26.17		240.6	
St. 2	1	3	0.0	147	8.6	0.21	24.4	0.07	0.2	0.18	0.7	10.6	4.7
	2	4	0.0	327	19.1	0.21	24.4	0.48	1.6	0.22	0.8	35.2	15.6
	3	270	0.8	617	36.0	0.37	43.0	0.10	0.3	2.66	9.6	47.8	21.1
	4	34,000	99.2	624	36.3	0.07	8.2	29.53	97.9	24.60	88.9	132.5	58.6
	合計	34,277		1,715		0.86		30.18		27.66		226.1	
St. 3	1	3	0.0	84	6.1	0.22	34.9	0.33	1.3	0.03	0.1	1.2	0.7
	2	5	0.0	312	22.8	0.17	27.0	0.28	1.1	0.25	1.2	4.9	3.1
	3	248	0.9	439	32.1	0.21	33.3	0.27	1.0	2.07	9.5	30.3	18.9
	4	29,000	99.1	531	39.0	0.03	4.8	24.24	96.6	19.33	89.2	123.7	77.3
	合計	29,256		1,366		0.63		25.12		21.68		160.1	
St. 4	1	3	0.0	43	4.8	0.35	39.8	0.12	0.6	0.02	0.1	1.7	1.2
	2	86	0.3	210	23.2	0.31	35.2	0.08	0.4	0.45	2.6	12.5	9.0
	3	553	1.9	155	17.2	0.20	22.7	0.01	0.0	3.69	21.6	44.0	31.7
	4	29,000	97.8	495	54.8	0.02	2.3	20.61	99.0	12.92	75.7	80.8	58.1
	合計	29,642		903		0.88		20.82		17.08		139.0	
St. 5	1	4	0.0	41	5.0	0.35	33.7	0.00	0.0	0.03	0.1	1.7	1.0
	2	16	0.0	147	18.2	0.30	28.8	0.17	0.7	0.05	0.2	6.7	3.9
	3	407	1.4	168	20.8	0.35	33.7	0.10	0.4	3.11	14.4	42.6	25.0
	4	31,000	98.6	453	56.0	0.04	3.8	25.42	98.9	18.40	85.3	119.1	70.0

St. 6	合計	31,427	809	4.1	1.04	25.69	21.59	170.1	0.7
	1	3	32	4.1	0.23	31.5	0.01	0.1	0.90
	2	10	137	17.5	0.21	28.8	0.03	0.2	4.41
	3	367	207	26.4	0.27	37.0	2.10	10.6	35.28
	4	29,000	408	52.0	0.02	2.7	17.61	89.1	95.81
合計	29,380	784		0.73	19.92	19.75	136.4		
St. 7	合計	32,504	1,002	6.3	0.77	19.47	20.55	157.5	0.4
	1	3	69	6.9	0.27	35.1	0.01	0.0	0.7
	2	9	214	21.3	0.25	32.5	0.02	0.1	4.6
	3	492	230	23.0	0.22	28.5	3.19	15.5	37.9
	4	32,000	489	48.8	0.03	3.9	17.33	84.4	114.3
St. 8	合計	30,324	824	6.3	0.92	22.36	21.67	178.0	0.8
	1	3	52	6.3	0.30	32.6	0.06	0.3	1.4
	2	12	166	20.1	0.25	27.2	0.07	0.3	5.7
	3	309	165	20.0	0.31	33.7	2.30	10.6	37.9
	4	30,000	441	53.6	0.06	6.5	19.24	88.8	133.0
St. 9	合計	31,532	1,110	6.5	1.08	25.02	21.08	170.3	1.4
	1	3	72	6.5	0.38	35.2	0.00	0.0	2.5
	2	14	345	31.1	0.34	31.5	0.08	0.4	11.1
	3	515	209	18.8	0.32	29.6	3.80	18.0	50.9
	4	31,000	484	43.6	0.04	3.7	17.20	81.6	105.8
St. 10	合計	33,767	1,083	5.7	0.10	17.48	14.57	84.9	0.8
	1	3	62	5.7	0.03	30.0	0.00	0.0	0.7
	2	20	214	19.8	0.01	10.0	0.04	0.3	1.0
	3	744	271	25.0	0.06	60.0	2.98	20.4	7.4
	4	33,000	536	49.5	0.00	0.0	11.55	79.3	75.8
合計	33,767	1,083		0.10	17.48	14.57	84.9		

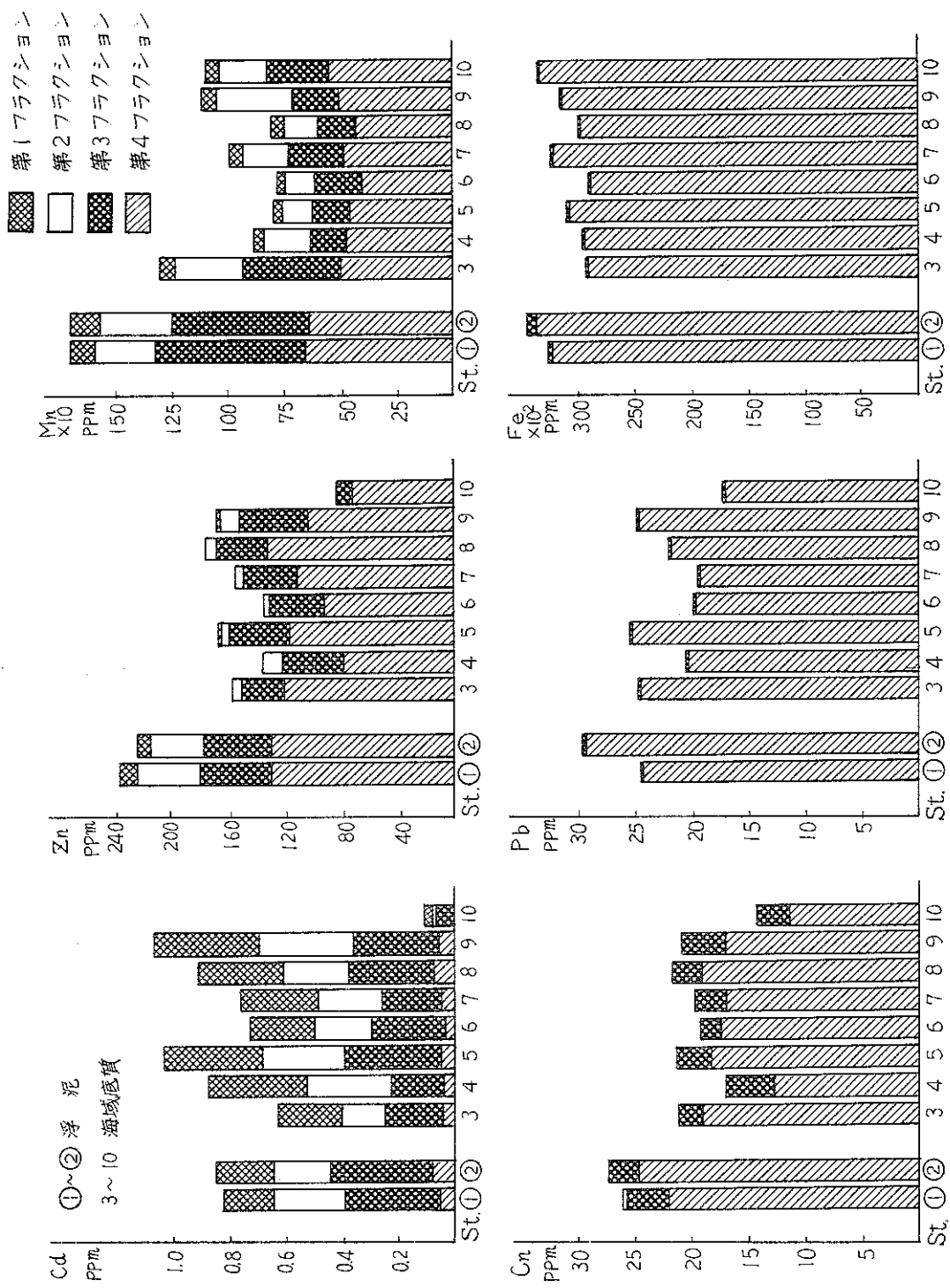


図-3 浮泥及び底質の化学分別溶出法による結果

表-1に示すようにカドミニウムは他の重金属と異なり第1, 第2フラクションが全体の50%以上で特に第1フラクションは, 30数%を占め比較的ゆるく結合した状態で底質中に存在している。逆に鉛は第4フラクションが90数%以上, 銅も80%以上を占め底質中に強く結合している。亜鉛は第3, 第4フラクションで80%以上を占め鉛, 銅とは少し異なった結合形態を示す。

重金属のスカベンジャーとして有効と思われる鉄, マンガンについては, 鉄が98%以上第4フラクションに存在するのに対し, マンガンは第3フラクションが30数%, 第4フラクションも30数%存在している。これらは昭和57年度に調査を行った河川河口部底質中の形態と比較して特異的な傾向は見られなかった。

浮泥においては, 海域の底質に比べマンガンと亜鉛の濃度が高くなっている。特に亜鉛の濃度は, 第1, 第2フラクションが河川感潮部において全体の20数%を占め海域底質とは異なっている。これは感潮域に流れ込んだ亜鉛が浮泥に交換吸着的に取り込まれ河川を流下するに伴い海水中のイオン濃度が高まり交換吸着量が減少するためではないかと考えられる。

昭和45年有明海全体がカドミニウム汚染の疑いがもたれ, 国及び関係機関による調査が実施された。佐賀県においても昭和49年有明海底質26カ所を調査

し, 最高4.2ppm平均1.56ppmを検出した。当公害センターでは昭和52年から底質調査法(昭和50年10月 環境庁水質保全局)により毎年カドミニウムの測定を行い, わずかずつではあるが測定値が減少してきている。そこで今回経年変化をみるため昭和48年(10年前), 昭和53年(5年前)並びに昭和58年の同一地点3カ所の底質の化学的分別を行った。その結果は表-2(図-4)のとおりである。

この結果からカドミニウムについては, 第3, 第4フラクションは各地点ともほぼ同じ濃度であるのに対し第1, 第2フラクションは10年前, 5年前, 今年度と減少している。これは有明海底質のカドミニウム全体の濃度差は第1, 第2フラクションの含量の濃度の違いによってほとんどきまる。そこでこの部分が河川等からの負荷とみなし, 第3, 第4フラクションがバックグラウンドではないかと推定される。今後重金属汚染底質調査に化学的分別による調査を試みバックグラウンドの推定とあわせて分析方法の検討をしていきたい。又, 他の鉄, マンガン, 鉛, 銅, 亜鉛については経年的に特異な変化はみられなかった。

今回の調査結果については, 検体の保存方法, 化学的分別溶出法の方法, 標準物質を使用して各フラクションへの溶出の確認, データーの評価等の問題点について今後検討していきたい。

参考文献

- 1 北野 康: 重金属元素の海水への供給と除去, “水汚染の機構と解析”(日本地球化学会編)P12~23. 産業図書
- 2 中島 進: 琵琶湖柱状堆積物中の重金属元素の形態分別。陸水学雑誌 43, 2, 67~80 1982。
- 3 大塚治子ら: 汚濁感潮河川における底泥の巻き上げと懸濁態リン・重金属元素の挙動, 陸水学雑誌 41, 3, 172~181, 1980。

表-2 経年変化測定結果

	フラクション	鉄		マンガン		カドミニウム		鉛		銅		亜鉛	
		mg/kg乾	溶出%	mg/kg乾	溶出%	mg/kg乾	溶出%	mg/kg乾	溶出%	mg/kg乾	溶出%	mg/kg乾	溶出%
St. 3 (48)	1	1	0.0	253	26.3	0.51	43.6	0.42	1.5	0.18	0.6	17.2	7.2
	2	83	0.2	239	24.8	0.43	36.7	0.25	0.9	0.16	0.6	12.8	5.4
	3	1,091	3.3	185	19.2	0.23	19.7	0.25	0.9	7.56	26.5	110.0	46.0
	4	33,000	96.5	286	29.7	0.00	0.0	26.58	96.7	20.58	72.3	99.2	41.4
	合計	34,175		963		1.17		27.5		28.48		239.2	
St. 3 (53)	1	0	0.0	295	26.3	0.46	43.8	0.38	1.4	0.11	0.4	4.6	0.6
	2	22	0.1	322	28.7	0.34	32.4	0.00	0.0	0.10	0.4	17.6	2.2
	3	701	2.0	206	18.3	0.25	23.8	0.57	2.1	5.70	20.7	62.9	8.0
	4	33,000	97.9	300	26.7	0.00	0.0	25.58	96.4	21.60	78.5	699.3	89.2
	合計	33,723		1,123		1.05		26.53		27.51		784.4	
St. 3 (58)	1	3	0.0	84	6.2	0.22	34.9	0.33	1.3	0.03	0.1	1.2	0.7
	2	5	0.0	312	22.8	0.17	27.0	0.28	1.1	0.25	1.2	4.9	3.1
	3	248	0.9	439	32.1	0.21	33.3	0.27	1.1	2.07	9.5	30.3	18.9
	4	29,000	99.1	531	38.9	0.03	4.8	24.24	96.5	19.33	89.2	123.7	77.3
	合計	29,256		1,366		0.63		25.12		21.68		160.1	
St. 4 (48)	1	0	0.0	101	11.0	0.71	43.8	0.47	2.0	0.03	0.2	4.2	2.4
	2	23	0.1	221	24.0	0.62	38.3	0.30	1.3	0.14	0.7	20.9	11.9
	3	954	2.9	169	18.3	0.28	17.3	0.39	1.7	5.88	29.5	69.7	29.6
	4	32,000	97.0	431	46.7	0.01	0.6	22.30	95.0	13.88	69.6	81.2	46.1
	合計	32,977		922		1.62		23.46		19.93		176.0	
St. 4 (53)	1	0	0.0	91	9.8	0.49	43.8	0.10	0.5	0.05	0.3	2.6	2.1
	2	116	0.3	233	25.1	0.46	41.0	0.25	1.1	0.11	0.6	23.5	19.3
	3	1,230	3.7	135	14.5	0.17	15.2	2.14	9.8	6.08	33.4	43.6	35.8
	4	32,000	96.0	470	50.6	0.00	0.0	19.28	88.6	11.97	65.7	52.2	42.8

St. (58)	合計	33,346	929	4.8	1.12	21.77	18.21	121.9	1.2
	1	3	43	4.8	0.35	0.12	0.02	1.7	1.7
	2	86	210	23.2	0.31	0.08	0.45	12.5	9.0
	3	553	155	17.2	0.20	0.01	3.69	44.0	31.7
	4	29,000	495	54.8	0.02	20.61	12.92	80.8	58.1
合計	29,642	903		0.88	20.82	17.08	139.0		
St. (48)	1	0	191	16.8	0.42	0.20	0.06	3.13	1.6
	2	2	260	22.9	0.30	0.21	0.08	6.32	3.1
	3	346	306	26.9	0.29	0.85	3.23	170.13	84.8
	4	32,000	380	33.4	0.00	22.13	17.90	21.11	10.5
	合計	32,348	1,137		1.01	23.39	21.27	200.69	
St. (53)	1	0	173	17.7	0.28	0.29	0.11	2.36	1.9
	2	8	253	25.9	0.27	0.19	0.07	7.53	5.9
	3	850	218	22.3	0.25	0.89	5.28	71.93	56.5
	4	33,000	334	34.1	0.01	20.98	17.46	45.38	35.7
	合計	33,858	978		0.81	22.35	22.92	127.20	
St. (58)	1	3	69	6.9	0.27	0.27	0.01	0.79	0.5
	2	9	214	21.4	0.25	0.40	0.02	4.68	3.0
	3	492	230	22.9	0.22	0.07	3.19	37.97	24.1
	4	32,000	489	48.8	0.03	18.73	17.33	114.39	72.4
	合計	32,504	1,002		0.77	19.47	20.55	157.83	

検体 S 48.5.23採取

S 53.7.11 "

S 58.4.19 "

調査地点（3地点）

St. 3 St. 4 St. 7

検体採取年月日

1 昭和48年 5月23日

2 昭和53年 7月11日

3 昭和58年 4月19日

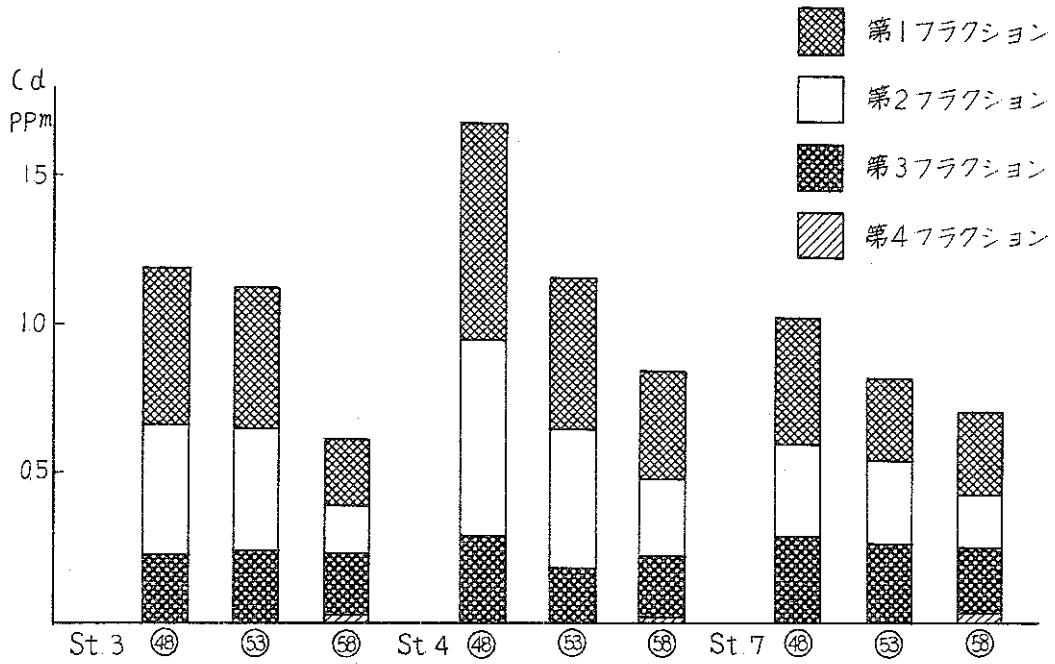


図-4 Cdの化学的分別溶出法による経年変化の結果