

播磨灘北西沿岸部の底質における重金属の鉛直分布

西岡 洋
物質系工学

Vertical distribution of heavy metals in bottom sediment at northwest coast of Harima-nada

Hiroshi NISHIOKA
Department of Materials Science and Chemistry

Abstract

Vertical distributions of some heavy metals in bottom sediment of Harima-nada are described. A high accumulation of chromium was found at the point C. This result probably corresponds to the number of leather mills on the Basin of Ibo River. The tendency to decrease of chromium in every point showed that the environmental policy was successful in this area. The vertical distribution of manganese showed its typical tendency. Surface layer of sediment was relatively oxidative. Therefore, manganese accumulates as the deposit of manganese dioxide. In lower layer, manganese will dissolve as manganese ion. As for copper and zinc, relatively high accumulations were found at the point A and B. These accumulations are due to natural resources from Ikuno mine locating headwaters of Ichi River.

Key words: vertical distribution, heavy metal, sediment, Harima-nada

1 緒言

水底に沈積した堆積物（底質）は種々の化学種を吸着保持しているため、底質中の化学種の鉛直分布を分析することは、水環境汚染の履歴に関する情報を得る観点からも意義は大きい。閉鎖性水域である瀬戸内海の底質に関しては環境省（旧環境庁）による瀬戸内海環境情報基本調査と瀬戸内海環境管理基本調査が定期的に行われ、瀬戸内海における重金属の分布の特徴が示されている¹⁾。海底の底質中の重金属濃度が高い海域としては、大阪湾、播磨灘、広島湾、備後灘、燧灘及び周防灘が示されている。特に大阪湾や播磨灘の後背地には阪神工業地帯があり、人口も多く、各種の排水が流入しているという背景がある。さらに播磨灘北部では、流入する河川流域の産業活動の影響が海域底質に反映されていることも示唆されている。例えば、カドミウムに関しては瀬戸内海全域の中で最大値が示されている。しかしながら、これらの値は瀬戸内海全域における底質の表面層の値であり、播磨灘北西部の狭い範囲について、比較的表層における底質中の重金属の鉛直分布を調べた結果は得られていないのが現状である。そこで、河川の影響を受けやすい海域を中心として、播磨灘北西沿岸部で採取した底質試料における鉛直方向の重金属分布を調べたので報告する。

2 実験

2.1 試薬および装置

重金属イオン溶液：クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、鉛およびカドミウムの各溶液は、市販の原子吸光分析用標準液（ 1g dm^{-3} ）を水で適宜希釈して使用した。

その他の試薬はいずれも市販の特級品を使用し、水はイオン交換水をさらに蒸留したものを使用した。

重金属の分析には、日本ジャーレルアッシュ製原子吸光分析装置 AA-880mark II を使用した。重金属ごとの分析条件は制御コンピュータ内蔵の測定条件に準じた。

2.2 底質試料の採取と調製

採取地点を Fig.1 に示す。A 地点は市川河口沖、B 地点は広畑沖、C 地点は揖保川河口沖、D 地点は御津漁港沖、E 地点は赤穂市東部の沖である。底質試料の採取は沿岸環境調査マニュアル²⁾に従った。各地点の緯度・経度を Table 1 に示すが、サンプリングの間にも風や海流によって船が流されていくため、この座標からは微妙にずれていることも付記する。なお、柱状試料における元素の鉛直分布を調べる場合の前提条件として、試料が攪乱されていないことが必須である。採取地点は漁場ではないため、底引き網などによる攪乱はないものと考えられるが、

航路確保の浚渫による攪乱も考えられるため、海図を参考にして航路となっている海域は避けて採取した。しかし、底棲生物（ベントス）による攪乱も考えられるため、採取した試料中にベントスが確認された場合には、再度サンプリングを行った。底質試料は離合社製の不攪乱柱状採泥器（HR型）を使用して採取した。採取した泥状試料は表面から厚さ1cmずつ切り出し乾燥した後、均一になるよう十分混合し、通常1gを採取して硝酸と塩酸による加熱分解を行い、原子吸光分析用の測定溶液を調製した。詳細な分解操作は環境省の底質調査方法³⁾に従った。底質の性状はいずれもシルト・粘土質であった。なお、A地点より東部でのサンプリングも試みたが、潮流が早いと柱状採泥器が海底に対して垂直に刺さらないことや底質が砂礫質主体であるため、深く刺さらないことなどの理由により鉛直分布を調べるための試料は得られなかった。

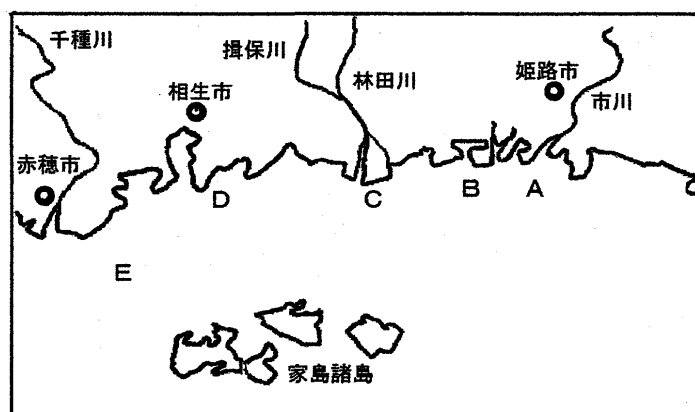


Fig.1 Sampling points in Harima-nada

Table 1 Latitude and longitude of each sampling point

Point	Latitude	Longitude
A	34° 44' 54" N	134° 40' 07" E
B	34° 45' 01" N	134° 37' 50" E
C	34° 45' 06" N	134° 34' 58" E
D	34° 44' 58" N	134° 29' 33" E
E	34° 42' 19" N	134° 25' 42" E

3 結果と考察

3.1 クロムの鉛直分布

底質中のクロムの鉛直分布を Fig.2 に示す。なお、図の表記については、底質における鉛直分布を示す際の一般的な表記に基づき、左上を原点として、縦軸に深さを、横軸に濃度を記した。クロム濃度が最も高かったのは C 地点であった。C 地点は揖保川河口に位置するため、河川による影響が大きく反映されたものと考えられる。揖保川に流入する林田川流域には播磨地域の地場産業である皮革産業の事業場が複数存在している。皮革産業においては皮の鞣し工程でクロム化合物を使用するため、処理施設や環境施策が不十分であった過去においては高濃度のクロム化合物が環境中へ流出した経緯がある。したがって、C 地点における高濃度の値は過去のクロム含有排水に由来するものと推察される。C 地点に次いでクロム濃度が高かったのは A 地点であった。A 地点は市川の河口沖であり、こちらも市川流域に存在する皮革関連事業場の影響を受けていたものと考えられる。濃度が C 地点よりも低い理由としては、河口からの距離が長いこと、市川流域における皮革関連事業場の数が少ないことが挙げられる。A、C 両地点のクロムの鉛直分布パターンとしてはいずれも減少傾向を示しており、特に C 地点では顕著であった。駒井ら⁴⁾によると、播磨灘における底質中重金属が高濃度を示す層は表層から 20~30cm であり、年代としては 1960 年代と示されている。市川流域の皮革関連事業場からの皮革排水が下水処理場に接続されたのが 1983 年であるのに対し、林田川流域の皮革排水の全量を下水道に受け入れたのは 1994 年であり、10 年程度の差があることも A 地点と C 地点でのパターンに反映されている。すなわち A 地点では表層から 10cm 以上ではほぼ一定の濃度になっているのに対し、C 地点では表層から 5cm 以上で一定値となっている。本実験の試料が 2001 年夏季に採取されたことや、播磨灘沿岸部における堆積速度⁴⁾ から考えても、ほぼ環境施策に対応したパターンが認められた。一方、B 地点では表層部ほど増加する傾向が見られた。B 地点は A 地点と C 地点の中間

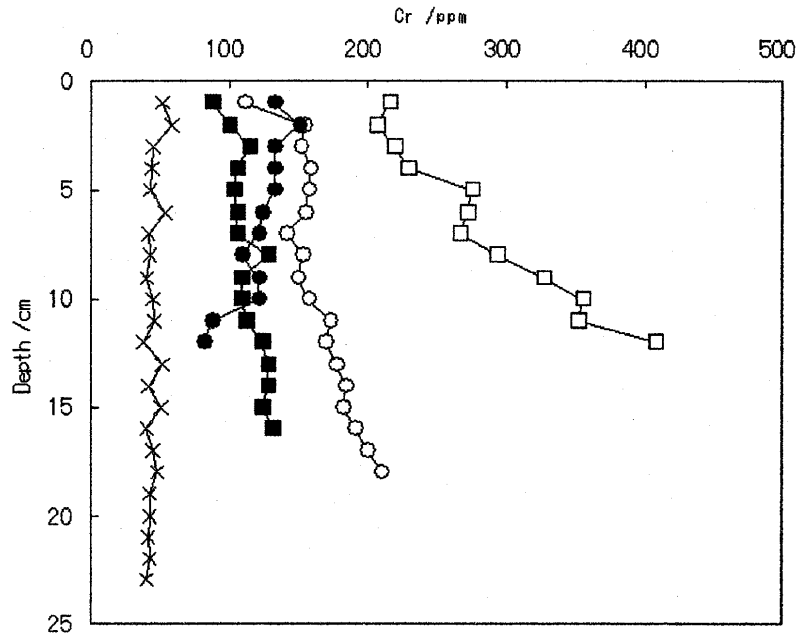


Fig.2 Vertical distribution of chromium in bottom sediment at each point

○ : A, ● : B, □ : C, ■ : D, × : E

に位置することより、両者の堆積物の拡散による影響を受けて増加していることも考えられるため、今後も引き続き定期的に調査する必要があると思われる。D地点ではわずかに表層部にかけて減少傾向が見られたが、揖保川河口からも離れているため、皮革排水による影響は小さいものと考えられる。E地点は5つの地点のうち事業場や河川の影響を最も受けにくい地点であるため、クロム濃度はバックグラウンド値の数十 ppm 程度であり、下層から表層への変化は認められなかった。なお、E地点での分布パターンは深部から表面まで変化が見られないため、試料が攪乱を受けている可能性が懸念されたが、Fig.3以降に示す他の元素の分布パターンは明らかに異なっているため、攪乱されていないものと判断した。これは他の試料においても同様である。

3.2 マンガンの鉛直分布

マンガンの鉛直分布を Fig.3 に示す。マンガンは鉄に次いで高濃度に検出された重金属であった。マンガンの分

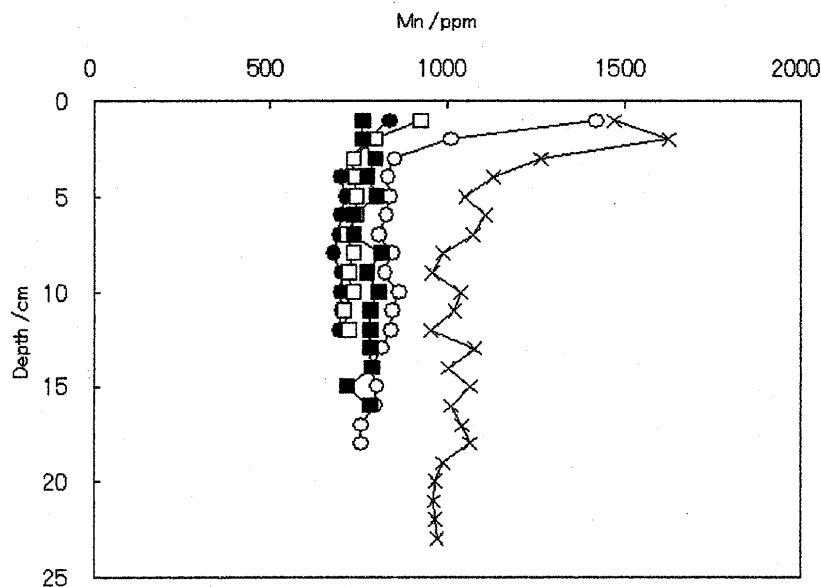


Fig.3 Vertical distribution of manganese in bottom sediment at each point

○ : A, ● : B, □ : C, ■ : D, × : E

布には2種類のパターンが見られた。一方のパターンは、A、CおよびE地点で見られるように、表面で最も高い値を示し、表層から5cm程度にかけて減少してゆき、それより深部では一定の値を示すタイプである。マンガンは4価の状態⁵⁾となり、酸化物や水和酸化物の形態で堆積しているが、底泥の深部など貧酸素雰囲気下では2価に還元され、海水中に溶出するという特徴がある。マンガンの濃度分布パターンと、A地点およびC地点が河口沖であること、E地点は排水の影響を受けにくい地点であることを考え合わせると、これらの地点は海水中の溶存酸素濃度が比較的高い地点であることが推察される。もう一つのパターンはB地点やD地点に見られるタイプで、表面から深部までほぼ一定の濃度分布を示すものである。これらの地点は海水の停滞性が強く有機物濃度も高いことから、海底付近の溶存酸素濃度が極めて低く、還元的雰囲気にあるものと考えられる。サンプリング時においても、これらの地点における底質試料は硫化水素臭が感じられ、還元的雰囲気であることが推察された。播磨灘中央部における底質表層中のマンガンの測定値は1000~1500 ppmであることが示されている¹⁾ので、嫌気性地点を除くと測定結果としてはほぼ一致した値が得られたものと考えられる。

3.3 ニッケルの鉛直分布

ニッケルの鉛直分布をFig.4に示す。ニッケルの場合にはマンガンの場合と異なり、還元性の高いB地点やD地点で高い値が見られた。このことから、ニッケルの堆積物における化学形態はマンガンとは異なるタイプであるものと推察される。ニッケルに関する発生源は不明であるが、減少傾向にあることや、濃度としては低いことを考えると特に大きな問題はないものと考えられる。

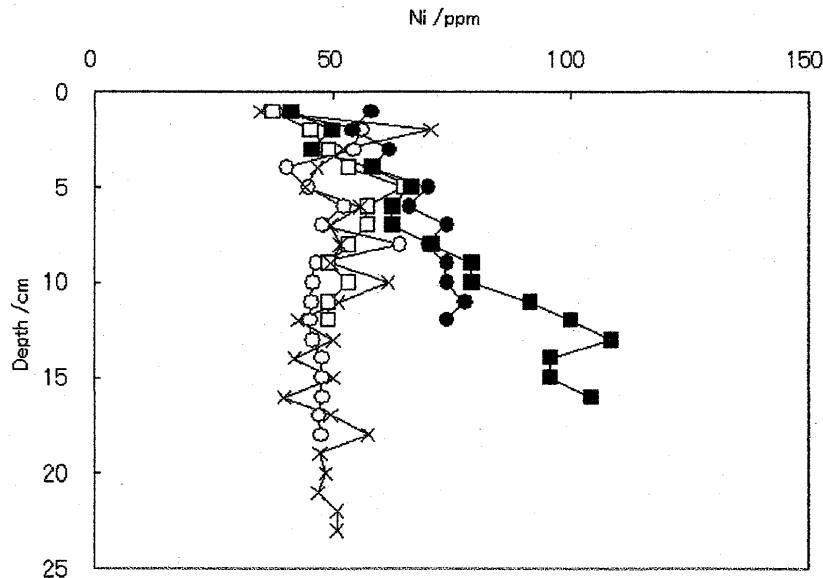


Fig.4 Vertical distribution of nickel in bottom sediment at each point

○ : A, ● : B, □ : C, ■ : D, × : E

3.4 銅の鉛直分布

銅の鉛直分布をFig.5に示す。播磨灘南部の40ppm程度の値¹⁾と比較すると、沿岸部であり、工業活動などの影響を受けるため高い値を示している。B地点やD地点に見られる傾向はニッケルと同様であり、発生源や堆積パターンに類似性がある可能性も考えられる。A地点で最も高い値が見られたが、これは市川の最上流部に日本最古の非鉄鉱山である生野銀山が位置していること、市川の底質自体における銅、亜鉛濃度も高いこと^{6, 7)}を考えると、過去の鉱業活動に基づくものであると考えられる。しかしいずれも減少傾向にあるため、大きな問題はないものと考えられる。

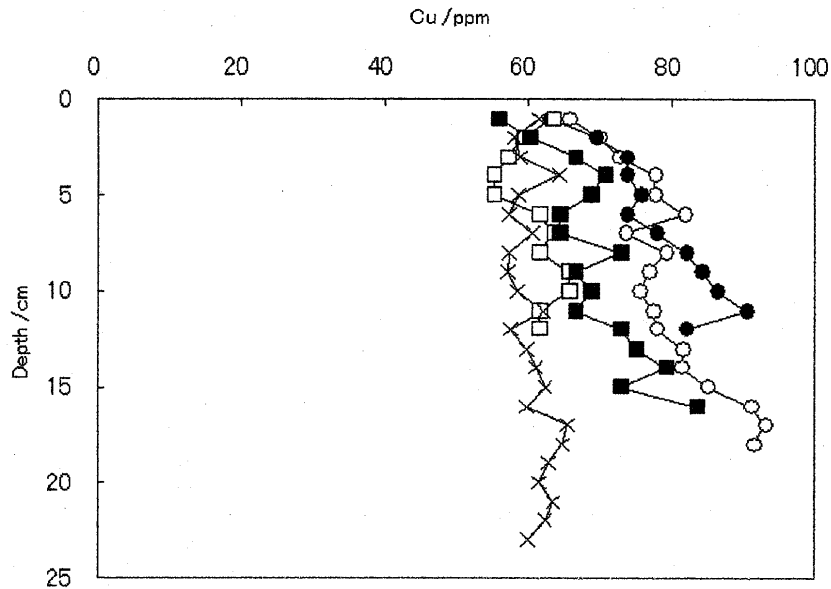


Fig.5 Vertical distribution of copper in bottom sediment at each point

○ : A, ● : B, □ : C, ■ : D, × : E

3.5 亜鉛の鉛直分布

亜鉛の鉛直分布を Fig.6 に示す。播磨灘南部における値が 200ppm 程度¹⁾であることを考えると、やや高い値が見られたが、特定の発生源に起因するようなパターンは認められなかった。図の中では A 地点における値が突出しているが、これは 3.4 に示した理由によるものと考えられる。

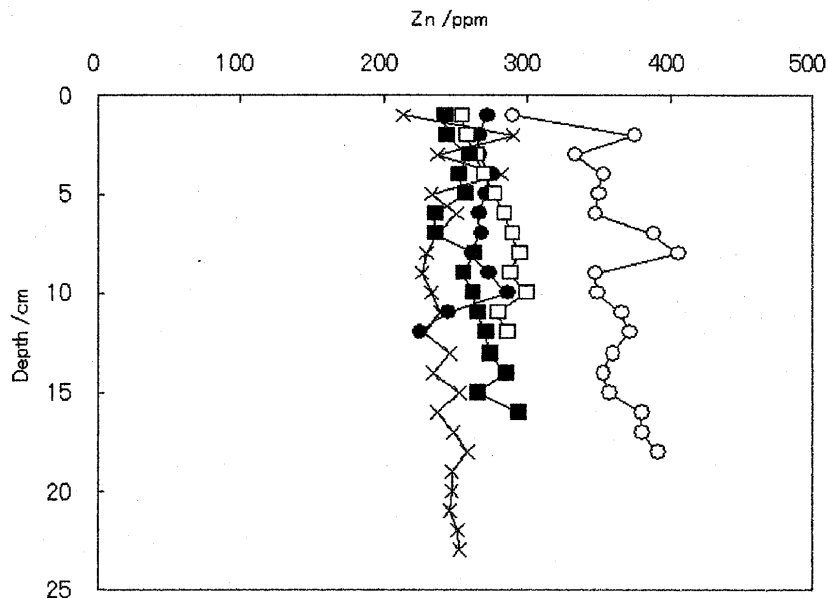


Fig.6 Vertical distribution of zinc in bottom sediment at each point

○ : A, ● : B, □ : C, ■ : D, × : E

3.6 鉛の鉛直分布

鉛の鉛直分布を Fig.7 に示す。鉛に関しては、測定に必要な十分量の試料が得られなかったため、B、C および D 地点の結果を示している。播磨灘南部における底質表層中の鉛濃度が 30~40ppm であることを考えると、B 地

点では6倍程度の高濃度を示す層も見られた。鉛も減少傾向にあるが、高濃度に堆積していた時代もあることを考えると、今後も監視する必要がある元素と思われる。

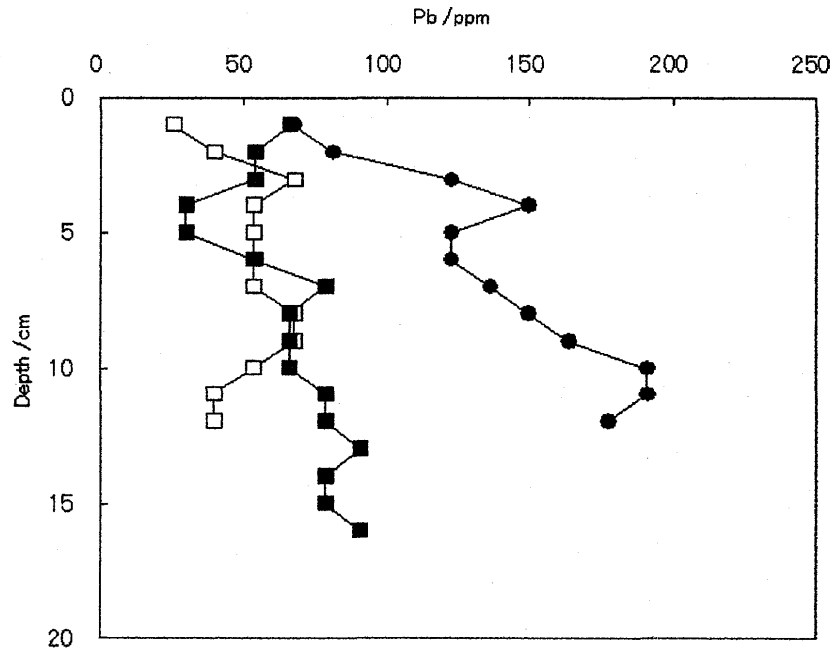


Fig.7 Vertical distribution of lead in bottom sediment at each point

● : B, □ : C, ■ : D

3.7 カドミウムの鉛直分布

カドミウムの鉛直分布を Fig.8 に示す。カドミウムは他の重金属と比較しても2桁以上低濃度であるため、試料の分取量を多くする必要があった。そのため、十分な試料量が得られた B 地点のみの結果を示す。播磨灘南部における底質表層中のカドミウム濃度は 0.3ppm 程度¹⁾であることを考えると、高い値が得られた。しかし B 地点付近におけるカドミウムに関しては 1ppm 以上の値が報告されている¹⁾ため、今後は試料採取量を多くして長期的な動向を監視する必要があるものと考えられる。

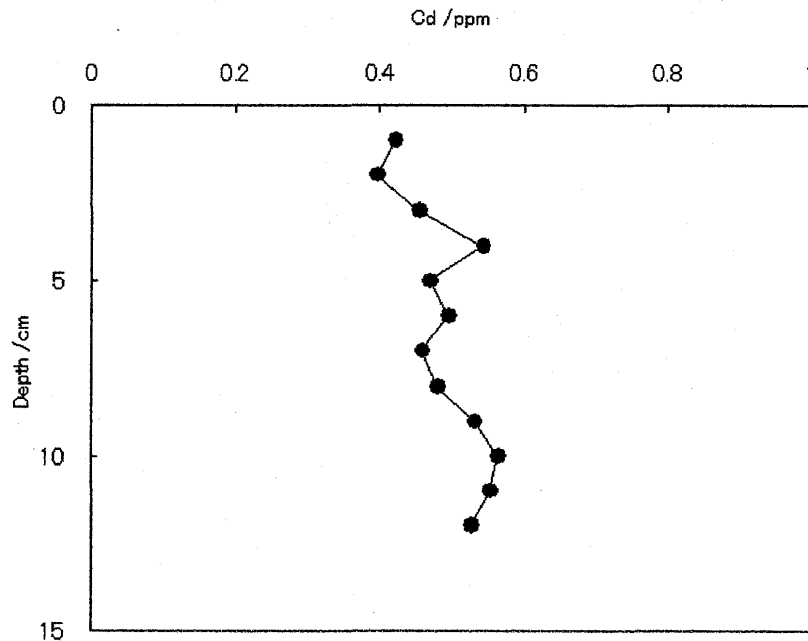


Fig.8 Vertical distribution of cadmium in bottom sediment at point B

4 まとめ

播磨灘北西沿岸部の底質の柱状試料を採取し、その中に含有されるクロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、鉛およびカドミウムの鉛直分布を測定し、以下の結果を得た。

- ・クロムのパターンからは、過去における皮革排水の影響を受けていることが推察され、揖保川と市川の河口付近で顕著なパターンが認められた。同時に、環境施策による改善効果も減少傾向のパターンに反映されていることが明らかとなった。
- ・マンガンのパターンは海底の酸化還元的環境を示しており、B地点やD地点の海底は他の地点と比較して還元的雰囲気強いことが明らかとなった。
- ・ニッケルはB地点とD地点において高い値が測定されたが、発生源に関しては不明であった。
- ・銅と亜鉛は市川河口のAポイントで顕著なパターンを示し、過去の鉱業活動に起因するものと考えられる。
- ・鉛はB地点において高濃度に検出された。発生源の特定は困難であり、減少傾向にあるが、長期的な監視が必要と考えられる。
- ・カドミウムについては1地点の分布しか得られなかったため、今後詳細に調査する必要がある。
- ・測定した7種の重金属のうち、マンガン、銅、亜鉛、鉛およびカドミウムは過去の調査¹⁾で示されている測定値とほぼ一致した結果となったが、突出した測定値が得られた地点も認められた。これは海底の形状や、海流の影響、さらには局所的な不法投棄による影響なども考慮する必要があり、今後も長期的な監視が必要と思われる。

参考文献

- [1] 瀬戸内海環境保全協会：瀬戸内海環境管理基本調査結果報告書（底質重金属解析編）(1996).
- [2] 日本海洋学会編：沿岸環境調査マニュアル（底質・生物篇）、恒星社厚生閣(1986).
- [3] 環境庁水質保全局水質管理課編：底質調査方法とその解説、丸善(1996).
- [4] 駒井幸雄、星加 章、古武家善成、清木 徹、永淵 修、村上和仁、小山武信、蛎灰谷 喬：瀬戸内海の底質中重金属の分布について、EMECS'99(1999).
- [5] 日本化学会編：地球環境と計測化学、学会出版センター(1996).
- [6] 寒川喜三郎、日色和夫：最新の底質分析と化学動態、技報堂出版(1996).
- [7] 浅見輝男：日本土壌の有害金属汚染、アグネ技術センター(2002).