

平成22年5月20日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19380139

研究課題名（和文） 有明海における重金属の集積過程と底泥の重金属保持特性の解明

研究課題名（英文） Process of heavy metal accumulation in Ariake Bay and the assessment of heavy metal retention by sediment mud

研究代表者

大坪 政美（OHTSUBO MASAMI）

九州大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：80112316

研究成果の概要（和文）：

有明海および流入河川の底泥中の重金属の定量、底泥の物理的・化学的性質の調査、および室内バッチ試験を行い、重金属保持に寄与している因子を明らかにした。有明海底泥の重金属濃度(mg/kg)は、Cd=0.04-1.02, Pb=3.6-24.1, Cu=10.2-63.0, Zn=31-157であった。重金属濃度と底泥中の有機炭素含量との間には有意な相関があることから、有機物は重金属保持の重要な因子であるといえる。

研究成果の概要（英文）：

We examined the heavy metal concentrations, physical and chemical properties of sediment mud in Ariake Bay and inflowing rivers, and also conducted batch tests on heavy metal sorption on the mud samples. Based on the data obtained, the factors that affect heavy metal retention for the mud were assessed. The heavy metal concentration in Ariake Bay mud was in the range of 0.04-1.02 mg/kg for Cd, 3.6-24.1 mg/kg for Pb, 10.2-63.0 mg/kg for Cu, and 31-157 mg/kg for Zn. A significant correlation was observed between the heavy metal concentrations and organic carbon in the Ariake Bay mud, which indicates that organic matter in the sediment mud is an important factor for heavy metal retention.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2008年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2009年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	12,300,000	3,690,000	15,990,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農業工学・農業土木学・農村計画学

キーワード：有明海, 底泥, 重金属, 吸着, 土質

## 1. 研究開始当初の背景

各種の発生源から排出された重金属は、さまざまな輸送経路を経て河川に運ばれ、最終

的には海域に到達する。本研究で対象とする有明海は湾であり、その面積に比べ湾口が狭いので半閉鎖系の水域である。湾内の海水と

外海との交換は限られているため、汚染物質は外海に拡散するより湾内に集積すると予想される。有明海には複数の河川が流入しており、重金属の供給源となっている。近年有明海的环境は著しく悪化しており、その原因究明に向けて多くの研究が行われている。しかしそのほとんどは有機性の水質汚濁に関するものであり、底泥の重金属を取り扱った研究は非常に少ない。

## 2. 研究の目的

### (1) 有明海底泥中の重金属分布

重金属を保持した懸濁物質は、河川から有明海に流入した後潮流によって運搬され、ある地点で沈降して底泥を形成する。湾内多地点の底泥中の重金属を定量して重金属濃度の分布を把握する。同時に底泥の物理的・化学的性質を調査して、重金属との関連性を検討し、これらの性質のいずれの因子が重金属保持に寄与しているかを明らかにする。

### (2) 底泥の重金属保持特性

陸上の土壌の重金属保持特性については、多くの研究がなされている。これに対し海域の底泥は、海水の存在、生物の遺骸による炭酸塩や珪藻を含むことにより、その構成要素は土壌の場合とはかなり異なる。各構成要素の重金属保持への関与について調べる

### (3) 流入河川底泥の重金属

有明海には複数の河川が流入している。河川集水域の都市や産業施設から発生する重金属は、河川に流入して懸濁物質に吸着・保持され河口まで移動する。流入河川の底泥の物理的、化学的性質、重金属濃度を把握して、有明海底泥のデータと比較する。

## 3. 研究の方法

### ① 有明海、流入河川底泥の試料採取

有明海をメッシュ状に区切り、各点の底泥をエックマンバージにより採取する。河川底泥については上流から下流に向かって複数点の試料を採取する。

### ② 底泥の土質特性

鉱物組成については、X線分析により粘土鉱物を同呈する。化学的性質については、間隙水に塩濃度とイオン組成（河川底泥のみ）、pH、有機物、炭酸塩、陽イオン交換容量を測定する。重金属については、カドミウム、鉛、銅、亜鉛、クロムの全含有量を測定する。

### ③ 重金属保持の支配因子とバッチ試験による意味づけ

メッシュ状に区切った地点から採取した底泥中の重金属含量と物性（粘土分、有機物量、炭酸塩量、pH、CECなど）の相関性を見ることにより、重金属保持の主要な支配因子を特定する。そして各因子がどのようなメカニズムで重金属を保持しているかについてバッチ試験をもとに解明する。

## 4. 研究成果

### (1) 底泥の物理・化学的性質

有明海底泥の粒度分布については、粘土分（ $<2\mu\text{m}$ ）は29~52%の範囲に分布しており、有明海湾奥西側および諫早湾沖では、多い傾向がみられた。液性限界と塑性限界はそれぞれ、50~149%、27~49%の範囲にあり、有明海湾奥西側および諫早沖で大きな値を示した。Fig.1は、粘土分と塑性限界の関係を表したものである。同一の粘土分において塑性限界は広い範囲で変化している。これを定量的に表すために活性度（塑性限界/粘土分）を用いると、その値は0.3~2.8である。このような活性度の変動は、粘土鉱物の違いに起因していると推察される。即ち、流入河川の母材は異なっているため、これが粘土鉱物の相違に反映している。

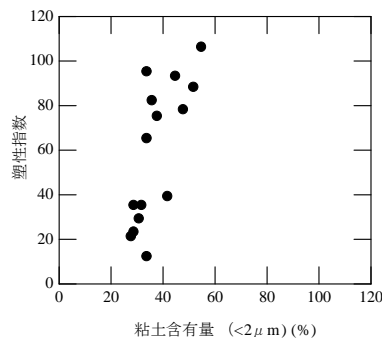


Fig.1 有明海底泥の粘土分含量と塑性指数の関係

有機炭素含量は、0.3~3.0%の範囲にあり、粘土分と同様に有明海湾奥西側および諫早湾沖で高かった。従って、河川に流入した有機物は、粘土粒子と結合して湾の海水中に浮遊し、その後沈降して底泥の一部となったと推察される。

硫化物含有量は、0.02~0.79 mgS/g の範囲にあり、有明海湾奥西側および諫早湾沖で高い値をとり、粘土および有機炭素含有量の高い地点とほぼ一致した。硫化物の発生は、有機物の存在と底泥の嫌気化が大きく影響する。硫化物量と有機炭素含量との相関は  $r = 0.59$ 、硫化物量と酸化還元電位との相関は低かった。

底泥の炭酸塩の多くは炭酸カルシウムであり、主に貝殻生物遺骸からなる。炭酸塩含量と水深の間には  $r=0.71$  という有意な相関があった。これは、深い地点の試料には、砂分と貝殻が多く含まれることと関係している。

### (3) 重金属含量

底泥に含まれる重金属含有量の平面的分布を Fig.2 に示す。含有量(mg/kg)は、Cd=0.04~1.0、Pb=3.6~24.1、Cu=10.2~63.0、Zn=31~155 であった。含有量は、湾口に比べて湾奥とその東岸および西岸で高かった。有明海の湾流は、反時計回りに流れており、河川から流入した、重金属を保持する懸濁物質はこの湾流により湾内を移動して湾奥に沈降堆

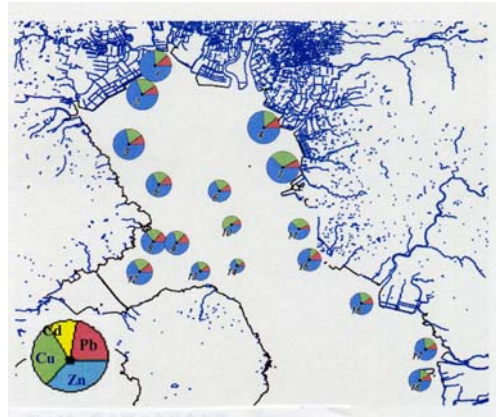


Fig.2 有明海底泥における重金属濃度の分布

積した。その結果 Fig. 2 のような重金属含量の分布が生じた。

重金属は、一般に砂質土より粘土質土に吸着されやすいことから、土に含まれる重金属量は、粘土含有量に関連すると予想される。そこで、底泥中の重金属量と粘土分 (<math>2\mu\text{m}</math>) の相関を調べた。その結果、粘土分と Pb および Cd 含有量の間には、それぞれ  $r=0.62$  (1%水準で有意) および  $r=0.57$  (5%水準で有意) が存在する。その他の重金属との間には有意な相関は見られなかった。

重金属は、土に含まれる有機物、金属酸化物、炭酸塩などと結合することにより土粒子に保持されている。この中でも特に有機物は、重金属と結合する能力をもつ物質として重要である。そこで重金属含量と有機炭素含有量との関係をプロットすると Fig. 3 のようになる。有機炭素含量と Pb および Zn 濃度の間には 1%水準で正の有意な相関が見られた。一方、Cd および Cu 濃度とは有意な相関は見られなかったが、ばらつきが大きな地点 (Cd では S7, Cu では S7, 10, 11) を除くといずれも 1%水準で有意な相関が得られた。以上のことから底泥による重金属の保持に関しては有機物が重要な役割をもつことがわかる。

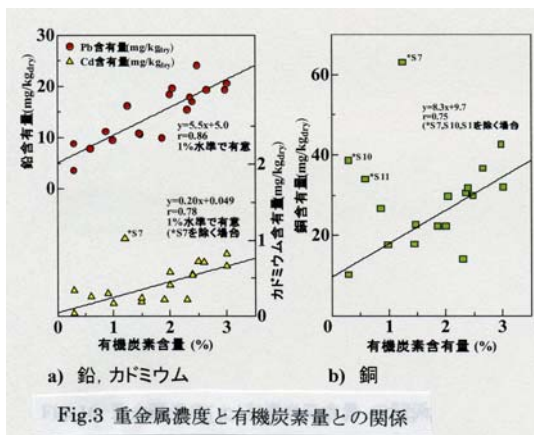


Fig.3 重金属濃度と有機炭素量との関係

炭酸塩含量と重金属含量の関係については、Pb および Zn 濃度との相関がそれぞれ、 $r=-0.70$  と  $-0.80$  であった。炭酸塩が多いほど重金属濃度が多いと予想したが逆の結果

となった。これは炭酸塩が多い試料ほど有機炭素量が少ないので (両者の間には負の相関がある)、重金属濃度は低くなったためである。

#### (4) 底泥の重金属吸着特性

前項で底泥の重金属吸着において、有機炭素が他の因子に比べて重要な役割をもつことを提示した。ただ、自然条件下での底泥の重金属保持には、有機炭素以外の諸性質も関与しているので、有機炭素が底泥への重金属の吸着にどの程度関与するかを調べるには他の因子を除外した室内試験が必要である。そこで、4種類の底泥試料を選んでそれに処理を施したものを供試体とし、人為的に鉛溶液を添加してバッチ試験を行い、重金属の吸着特性を評価した。

4種類の試料の内の二つは、粘土分と有機物含量が比較的多いもの、他の二つはそれらが少ないものである。これらの試料に対して以下のような処理を施した。①除塩した風乾試料、②有機物除去試料-30%過酸化水素水で処理、③除塩した風乾試料を  $75\mu\text{m}$  ふり通過させたもの。

バッチ試験には pH 5 の硝酸鉛溶液を用いた。鉛溶液の初期濃度は、①②については  $1000\sim 5000\text{ mg/L}$ 、③については  $2000\sim 7500\text{ mg/L}$  の範囲とした。鉛濃度  $4000\text{ mg/L}$  の溶液と①の試料を混合し、吸着した鉛の形態別内訳を選択的連続抽出 (SSE) 試験によって算定した。

①の試料についてバッチ試験を行った結果、有機物の少ない試料の方が鉛の吸着量は大きかった。これは予想とは異なっていた。SSE 試験で鉛吸着後の鉛の吸着形態を調べると、有機物の少ない試料では、鉛の吸着は炭酸塩態が支配的であった。これは、pH 5 の溶液では炭酸塩が溶出して炭酸鉛が形成された結果である。自然の底泥の pH は  $7\sim 8$  であるため、上のような現象は生じない。

SSE で測定した全鉛吸着量の内、有機物と結合した鉛の濃度と底泥の有機炭素含有量との関係をとると、正の相関が確認された (Fig. 4)。これは、有機物含有量の増加は、有機物と結合する鉛の増加に結びつくことを意味している。

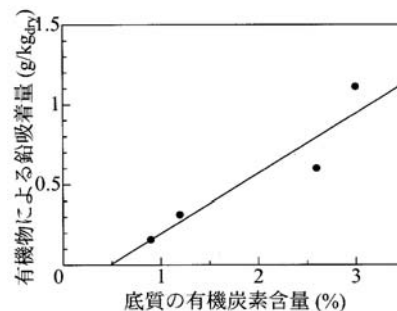
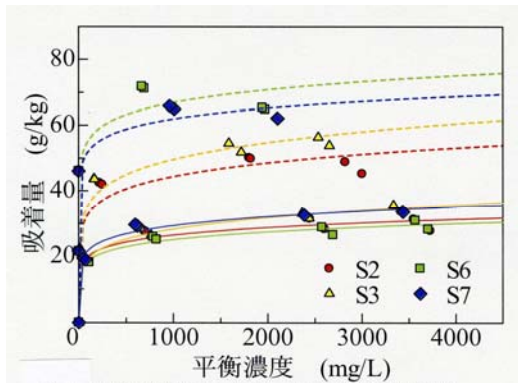


Fig.4 底質の有機炭素含量と SSE での有機物態鉛吸着量との関係

有機物の除去により鉛の吸着量がどのように変化するかを調べるために①②の試料についてバッチ試験を行った。その結果、有機物の除去に伴い、すべての供試体において鉛の吸着量が減少した (Fig. 5)。これは、基本的には有機物量が減少して有機物と結合する鉛が少なくなった結果である。ただ、有機物の分解過程において、pH が低下したことから硫化物や酸化アルミニウムや酸化鉄の一部に分解・溶出が起こったと考えられるので、このことが鉛の吸着量の低下に部分的に寄与している。以上の結果は、底泥の重金属吸着に有機物が大きく寄与していることを示している。

①と③の試料についてバッチ試験を行い、粒度が鉛の吸着に及ぼす影響を調べた。しかし、両者の鉛吸着量には顕著な差異は認めら



れなかった。これは、鉛の吸着が粒度によっては一義的に決まらないことを示唆している。

#### (5) 流入河川底泥の重金属濃度

筑後川、嘉瀬川、六角川、大牟田川の底泥の重金属濃度を測定した。筑後川では、河川の上流から下流に向けて重金属濃度の規則的な変化は認められなかった。筑後大堰付近で Ni, Pb が高い値を示した。これは市街地が工場からの排出された金属が滞留したためであろう。濃度の平均的な値を河川間で比べると、大牟田川、諏訪川 > 筑後川 > 嘉瀬川、六角川であった。有明海底泥中の重金属濃度に比べ河川底泥のそれは高い値を示した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 件)

[学会発表] (計 1 件)

岡本雅美, 大坪政美, 東孝寛, 金山素平: 有明海北部底質の物理・化学的性質と重金属分布, 農業農村工学会九州支部講演会, 208-209,

2008. 10. 30. 沖縄県那覇市

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大坪 政美 (OHTSUBO MASAMI)  
九州大学・大学院農学研究院・教授  
研究者番号: 80112316

##### (2) 研究分担者

東 孝寛 (HIGASHI TAKAHIRO)  
九州大学・大学院農学研究院・准教授  
研究者番号: 00181066

金山素平 (KANAYAMA MOTOHEI)  
九州大学・大学院農学研究院・助教  
研究者番号: 60398104

筑紫二郎 (CHIKUSHI JIRO)  
九州大学・大学院農学研究院・教授  
研究者番号: 00127458

平松和昭 (HIRAMATSU KAZUAKI)  
九州大学・大学院農学研究院・教授  
研究者番号: 10199094

肥山浩樹 (HIYAMA HIROKI)  
鹿児島大学・農学部・准教授  
研究者番号: 10208788

##### (3) 連携研究者

( )  
研究者番号: