

矢作川河口海域における底質の化学分析

上 條 は つ み

Chemical Structure of Sediments in the Estuary of the Yahagi River

HATSUMI KAMIJO

はじめに

水質分析・生物調査等と並び底質の状況を把握することは、その水系における汚染状況を知る上で重要であると考えられる。そこで、主として矢作川から流入する有機物質による汚染状況を解明する目的で、河口海域における底質の分析を行なった。試料の採取については季節的な変動を考慮し、1979年の各季1回ずつ計4回のサンプリングを実施した。

方 法

1. 試料採取地点および日時

試料の採取は、Fig. 2, 3, 4-Aに示す4地点(春季)またはFig. 1~5-B~Dに示す8地点(夏季・秋季・冬季)で行なった。採取の日時については次に示す通りである。

春季： 1979年5月26日，10時～13時，18時40分満潮。

夏季： 1979年7月28日，10時30分～13時30分，7時57分満潮。

秋季： 1979年11月17日，11時～13時，16時23分満潮。

冬季： 1979年12月17日，10時30分～12時，16時20分満潮。

2. 採取方法

熊田式採泥器を用いた。採取した泥は、泥温測定後、広口ポリエチレン瓶に集め、冷却ボックス中に氷冷保存して実験室に持ち帰った。

3. 試料の前処理

試料を風乾後150メッシュの篩にかけ、この通過部分を再び海水に戻して3,000r.p.mで20分間遠心分離した。その沈殿物を分析のための湿泥試料とした。

4. 分析方法

(1) 水分量 (%)

60℃，48時間の熱風乾燥により測定した。

(2) pH (H₂O)

60℃，48時間乾燥泥(以下乾泥と略す)10gに蒸留水25mlを加え、よく振とう後30分間放置し、軽くかき混ぜてその上澄液のpHをガラス電極pH計で測定した。

(3) 強熱減量 (%)

林(1976年)の方法に従い、600℃，2時間自動温度調節式電気炉内に灼熱した。ただし、夏季試料については、るつぼ中ガスバーナーを用いて灼熱し、恒量を求めた。

(4) COD (O_2 mg/g)

乾泥についてアルカリ性過マンガン酸カリウム酸化法により分解し、滴定はヨード法によった。乾泥 0.5 g を取り、1/10 N $KMnO_4$ 、15 分間煮沸湯浴上にて加温後、このろ液を 1/10 N $Na_2S_2O_3$ で滴定した。

(5) 全硫化物 (T-S, mg/g)

湿泥について窒素ガス気流下に酸分解し、ヨウ素-ヨウ素酸カリウム溶液に吸収させ、これを滴定する方法を用いた¹⁾。湿泥 1~2 g を取り、これに約 50 ml の蒸留水を加えた。これを硫化水素吸収装置にセットして窒素ガスを通気し、4 N HCl 10 ml を加え、加熱分解 (60 分~90 分) した。滴定は、1/100 N $Na_2S_2O_3$ で行なった。

結 果

四季における各調査地点の底質の分析結果を Table 1~3 に、その平面分布を Fig.1~5 に示した。次にその内容を項目別に記す。

(1) 泥 温

春季を除く各季節における試料採取地点の泥温を、他の環境測定値 (気温・水温・水深) とともに Table 1 に示した。夏季で 20.5~28.0℃、秋季で 15.0~18.5℃、冬季では 12.5~14.0℃ の値を示し、気温の高い季節ほど各地点の泥温の差が大きくなる傾向がみられた。

(2) 水分量 (H_2O , %)

夏季における水分量は、22~54%、秋季で 29~45%、冬季では 26~48% であり、季節的に大きな変動はみられなかった。St.7 および St.8 の底質は砂質であり、各季を通じて低い値を示した (Table 2)。

(3) pH

春季において 7.0~7.5、夏季 7.3~8.2、秋季 6.9~7.7、冬季においては 7.3~7.8 の pH 値が測定された (Table 2, 3)。これを平面分布図上でみると、矢作川河口部 (春季の St.1、他季の St.1, 2) で pH の低いことがわかる (Fig. 2)。

(4) 強熱減量 (IL)

春季の 3 地点 (St.1, 3, 4) はいずれも底質は泥土であり、強熱減量の値は 10~13% とほとんど差がみられなかった (Table 3)。St.2 は砂質であったが、試料が十分でなかったため測定できなかった。他季については、夏季で 3~14%、秋季で 2~12%、冬季で 2~13% という巾広い値が測定された (Table 2)。平面分布図による等値線はいずれも St.7, 8 で低く、衣浦港防波堤寄り、あるいは矢作川河口付近に向い高くなる傾向を示した (Fig. 3)。

(5) COD

各季節の乾泥による COD 値、およびその湿泥への換算値を Table 2, 3 に示した。夏季を除く各季節においてはともにかなり高い値が測定された。即ち、春季においては乾泥値で 36~50 O_2 mg/g、他季において湿泥換算値で夏季 3~19 O_2 mg/g、秋季 4~36 O_2 mg/g、冬季 6~40 O_2 mg/g であった。このような高い COD 値は、特に矢作川河口付近 (春季以外の St.1, 2 および St.5, 6 など) で目立った (Fig. 4)。また夏季に比べ冬季の測定値が高く示される傾向がみられた。

(6) 全硫化物 (T-S)

夏季に 0.5~1.1 S mg/g、秋季に 0.4~1.8 S mg/g、冬季においては 0.3~1.3 S mg/g の値を示した (Table 2)。COD 同様、矢作川河口付近の St.1, 2, 5, 6 で高い値を示す傾向がみられた (Fig. 5)。季節的に大きな変動は認められなかった。

Table 1. Temperature, water temperature, sediment temperature and water depth at the stations, 1-8.

| St. NO. | Temperature (°C) | | | Water Temperaturer (°C) | | | Sediment Temperaturer (°C) | | | Water Depth (m) | | |
|---------|------------------|------|------|-------------------------|------|------|----------------------------|------|------|-----------------|-----|-----|
| | S | A | W | S | A | W | S | A | W | S | A | W |
| 1 | 31.5 | 17.8 | 11.0 | 28.5 | 18.0 | 13.2 | 27.0 | 18.0 | 13.0 | 4.5 | 3.5 | 3.5 |
| 2 | 29.0 | 17.5 | 11.0 | 29.5 | 16.7 | 12.8 | 20.9 | 17.5 | 13.8 | 7.3 | 8.5 | 8.0 |
| 3 | 29.5 | 14.0 | 12.2 | 29.0 | 17.0 | 12.8 | 20.5 | 15.0 | 13.5 | 15.5 | 5.0 | 5.0 |
| 4 | 28.5 | 17.0 | 11.8 | 28.0 | 17.5 | 12.0 | 21.0 | 15.0 | 13.0 | 17.0 | 6.2 | 4.5 |
| 5 | 28.0 | 17.5 | 11.1 | 29.0 | 17.5 | 13.2 | 23.5 | 18.5 | 14.0 | 4.5 | 3.1 | 2.9 |
| 6 | 27.0 | 16.0 | 9.8 | 29.0 | 18.0 | 13.0 | 23.1 | 15.5 | 14.0 | 5.5 | 6.7 | 5.5 |
| 7 | 27.0 | 17.0 | 9.5 | 29.0 | 17.5 | 13.0 | 26.0 | 16.0 | 12.5 | 2.7 | 3.5 | 2.0 |
| 8 | 29.5 | 17.0 | 9.5 | 28.5 | 18.0 | 12.8 | 28.0 | 16.0 | 12.5 | 2.0 | 3.0 | 1.8 |

S : Summer, A : Autumn, W : Winter

Table 2. Water content in wet sediments and pH (H₂O), IL, COD, T-S of dry sediments.

| St. NO. | Dry sediments pH (H ₂ O) | | | 60°C 48 hr H ₂ O (%) | | | IL (%) | | | COD (mg/g)* | | | T-S (mg/g) | | |
|---------|-------------------------------------|-----|-----|---------------------------------|----|----|--------|----|----|-------------|------------|------------|------------|-----|-----|
| | S | A | W | S | A | W | S | A | W | S | A | W | S | A | W |
| 1 | 7.3 | 6.9 | 7.3 | 39 | 40 | 45 | 10 | 11 | 12 | 14 (20) | 36 (51) | 37 (56) | 0.6 | 0.9 | 1.0 |
| 2 | 7.4 | 6.8 | 7.3 | 54 | 43 | 47 | 13 | 12 | 13 | 18 (28) | 35 (50) | 40 (59) | 1.1 | 0.8 | 1.0 |
| 3 | 7.4 | 7.7 | 7.7 | 54 | 38 | 37 | 14 | 6 | 7 | 10 (16) | 11 (15) | 18 (24) | 0.9 | 0.4 | 0.5 |
| 4 | 7.4 | 7.7 | 7.7 | 51 | 42 | 37 | 13 | 10 | 7 | 19 (29) | 22 (31) | 18 (25) | 0.8 | 0.4 | 0.4 |
| 5 | 7.8 | 7.3 | 7.5 | 41 | 36 | 42 | 13 | 9 | 10 | 9 (9) | 32 (44) | 27 (27) | 0.8 | 1.4 | 0.8 |
| 6 | 7.6 | 7.3 | 7.4 | 38 | 45 | 48 | 9 | 10 | 13 | 10 (14) | 27 (39) | 36 (53) | 0.5 | 1.8 | 1.3 |
| 7 | 7.9 | 7.7 | 7.7 | 22 | 29 | 26 | 3 | 2 | 3 | 3 (3) | 5 (6) | 7 (9) | — | 0.4 | 0.5 |
| 8 | 8.2 | 7.6 | 7.8 | 27 | 30 | 26 | 4 | 3 | 2 | 3 (4) | 4 (5) | 6 (7) | — | 0.9 | 0.3 |

S : Summer (1979. 7. 28), A : Autumn (1979. 11. 17), W : Winter (1979. 12. 17)

*Numbers of COD indicate conversion values to wet sediments and numbers in parentheses indicate values of dry sediments.

Table 3. pH (H₂O), IL and COD of dry sediments taken in spring.

| St. NO. | pH (H ₂ O) | IL (%) | COD (mg/g) |
|---------|-----------------------|--------|------------|
| 1 | 7.0 | 10 | (36) |
| 2 | 7.4 | — | — |
| 3 | 7.5 | 10 | (36) |
| 4 | 7.5 | 13 | (50) |

Sampling date: 1979. 5. 26

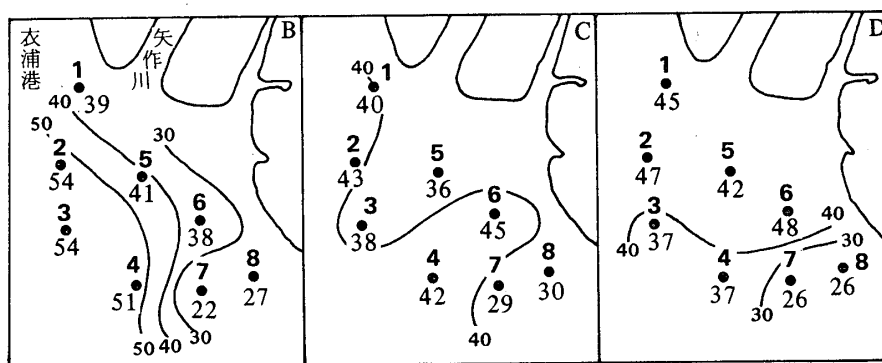


Fig. 1. Distribution of water content in wet sediments. 30g wet sediments were dried at 60°C for 48 hr. B : in summer, C : in autumn, D : in winter

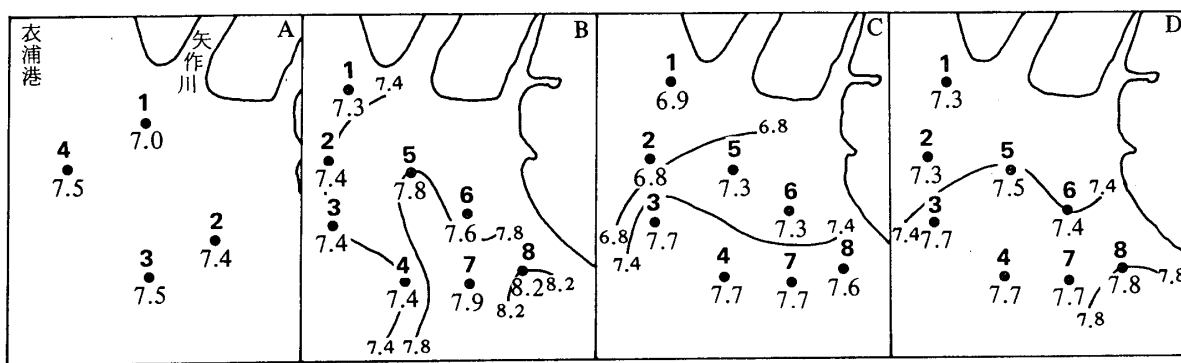


Fig. 2. Distribution of pH (H₂O) in dry sediments. A : in spring, B : in summer, C : in autumn, D : in winter

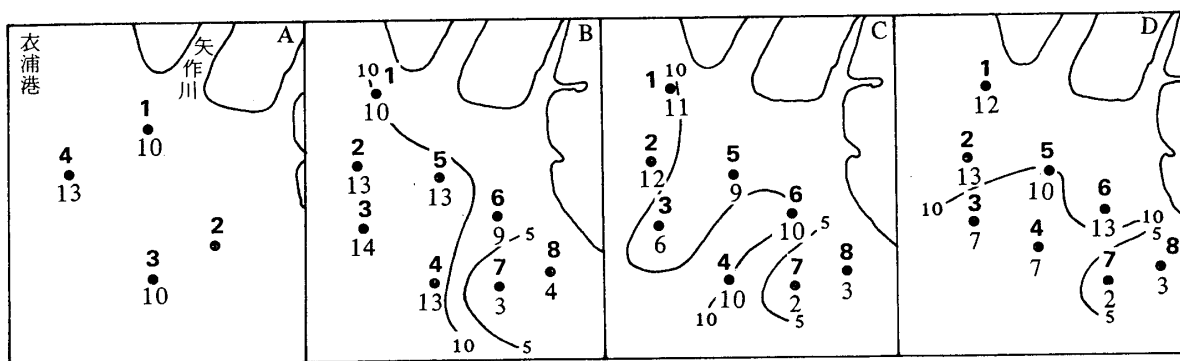


Fig. 3. Distribution of ignition loss at 600°C. A : in spring, B : in summer, C : in autumn, D : in winter

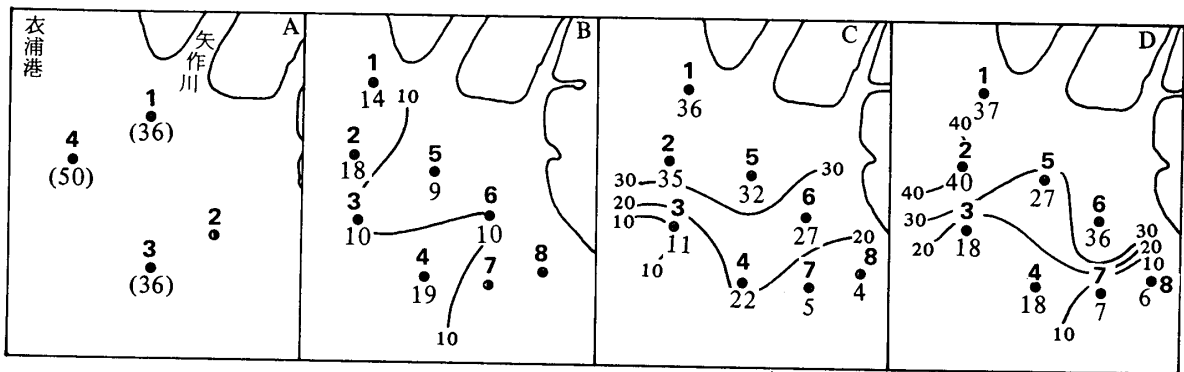


Fig. 4. Distribution of COD (mg/g) of dry sediments.
A : in spring, B : in summer, C : in autumn, D : in winter

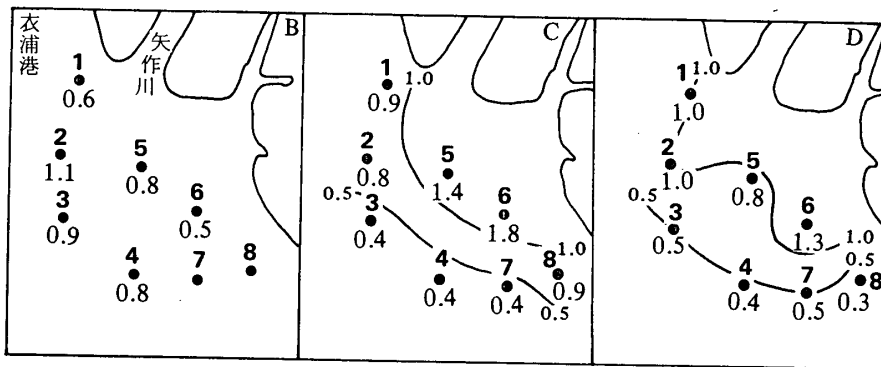


Fig. 5. Distribution of T-S in wet sediments.
B : in summer, C : in autumn, D : in winter

考 察

今回の底質調査においては、調査地点の異なる春季以外の各季節につき、ほとんど同一の条件下で測定を行なうことができた。しかし、河口海域における底質の物理的組成は、河川の異常出水がある度に大きく変動することが予想される。今回の調査においても、夏季と台風後の秋季・冬季とでは、St. 5, 6のように明らかに砂質からシルト質に変化した地点もあった。

乾泥によるpHの測定値は各季節を通じてほとんどが、pH 7.3~7.8の間であったが、河口付近の地点においては、pH 7.0以下という河川水と同程度の低いpH値が認められることもあり、また、全体的にも矢作川河口に近いSt. 1, 2, 5, 6では比較的低いpH値が認められている。このような現象は、異常出水後の秋季に顕著であり、河川水の影響を受けていることは明らかである。

水分量は特に底質の物理的性状との関係が強く、砂質のSt. 7, 8では各季節を通じて低い値であった。

強熱減量からは底質中の有機物量を推定することができ、その汚染程度をある程度推測できると考えられる。しかし実際には、河口海域における底質は地点によりその物理・化学的組成が全く異なっているため、これを十分考慮する必要がある。平面分布は、いずれも、河口に向い高くなる傾向を示したが、夏季・秋季・冬季の等値線を比較すると、夏季には衣浦港の防波堤方向へ向かっていた等値線が、秋季・冬季と次第に矢作川河口付近に移動していることがわかる。これは夏季以降の異常出水により河口付近の砂が衣浦港の内湾へ押し流され、河川からの有機物質の移動を促した結果と考えられる。

COD（湿泥換算）および全硫化物は、強熱減量と非常によく似た分布を示した。そこで、COD-強熱減量、全硫化物-強熱減量の関係を統計解析した結果を Table 4 に示した。CODと

Table 4. Correlation of COD with IL, and T-S with IL.

| | Summer | Autumn | Winter |
|-------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| COD with IL | $r = 0.77$ $Y = 0.55X + 4.0$ | $r = 0.94$ $Y = 3.3X - 4.6$ | $r = 0.99$ $Y = 3.1X - 2.0$ |
| T-S with IL | $r = 0.71$ $Y = 0.085X - 0.23$ | $r = 0.36$ $Y = 0.05X + 0.49$ * $r_1 = 0.73$ $Y_1 = 0.07X_1 - 0.10$ $r_2 = 0.95$ $Y_2 = 0.14X_2 + 0.27$ | $r = 0.91$ $Y = 0.074X + 0.11$ |

*1: St. 1~4, 2: St. 5~8

強熱減量の間には、少例ではあるものの強い相関性が認められた。夏季においては、強熱減量を求めるにあたりガスバーナーを用いているため、他季との比較は難しいが、秋季、冬季に比べるとやや低い相関関係を示した。また全硫化物と強熱減量の間では、夏季と冬季においてかなり高い相関性（ $r=0.71$, $r=0.91$ ）がみられたのに対し、秋季においては $r=0.36$ と低い相関であった。そこで、St.1~4 と St.5~8 に分け、相関関係を調べたところ高い相関が得られた。秋季においては、台風・異常出水などによる底質の流動が激しいため、硫化物の場合 H_2S として揮散した可能性があると考えられる。

以上を総合すると、矢作川河口海域の底質は衣浦港防波堤寄り、および河口付近を中心に有機物質の蓄積、底質のヘドロ化がみられ、このような汚染現象は、夏季以降の出水で砂が内湾に押し流されることにより、一層局部的に進行するのではないかと考えられる。

摘 要

矢作川から流入する有機物質による汚染状況を解明する目的で、矢作川河口海域における底質の分析を行なった。試料の採取は、各季1回の計4回とし、気温・水温・泥温・水深などを現地で測定後、 H_2O （%）、pH、IL、COD、T-Sを測定した。その結果、衣浦港・矢作川河口に向いpHが低くなり、IL、COD、T-Sが高くなるという傾向が顕著に示された。夏季以降の出水期を境にこのような有機物質による汚染現象は矢作川河口部流心に限られていくと考えられる。また、COD、T-SはILと非常によく似た分布を示し、両者ともにILとの間には高い相関性が認められた。

本研究を行なうにあたり、終始便宜を計っていただきました本学 広 正義 教授、また、懇切なる御指導・御助言をいただきました本学 林 閔一 教授に心より感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 小山忠四郎他：湖水海水の分析，5，湖底たい積物，152-159，講談社サイエンティフィック（1972）。
- 2) 東京大学農学部農芸化学教室：実験農芸化学上巻第2章土壤実験法，58-59（1971）。
- 3) 林 閔一：昭和51年度矢作川河口海域調査報告書，底質編（1976）。