

アナリティカルレポート*

相模湾堆積物と標準堆積物質 MESS-3 中の有害重金属及び
ランタノイドの定量値隈 倉 真¹, 田中 美穂^{®1}, 橋 本 晋², 前 田 勝¹Determination of lanthanoides and heavy metals in Sagami Bay
sediment and sediment reference material MESS-3Shin KUMAKURA¹, Miho TANAKA¹, Susumu HASHIMOTO² and Masaru MAEDA¹¹ Tokyo University of Marine Science and Technology, 4-5-7, Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8477² Shimadzu Analytical and Measuring Center, incorporation (AMC), 380-1, Horiyamasita, Hadano-shi, Kanagawa 259-1304

(Received 6 May 2004, Accepted 11 August 2004)

To obtain current data of lanthanoides and heavy metals in Sagami Bay sediment, a sediment sample was collected at a location 13 km off shore. The surface sediment (0 ~ 1 cm) was decomposed with HNO₃, HF and HClO₄. The detection of these elements was achieved by inductively coupled plasma mass spectrometry. These data will be used as a comprehensive baseline data for future environmental-impact studies, such as on the discharge of accumulated sands and sediments from the dam in Sagami River. A sediment reference material, MESS-3, was also analyzed to verify the present analytical method. The obtained value for heavy metals, such as Cr and As, were in good agreement with the certified values. The concentrations of lanthanoides in MESS-3 were also presented.

Keywords : Sagami Bay; MESS-3; lanthanoides; sediment.

1 はじめに

相模川は上流のダムの影響で、この約 30 年間、河川から供給される土砂は非常に少ないと報告されている¹⁾。河口域では、砂嘴が海側から浸食されて、保岸工事が必要な状況となっている。一方、ダムの底に土砂がたまることによる、ダムの状態悪化も問題となっており、浚渫^{しゅんせつ}などにより土砂を取り除くことが検討されているが、将来的には土砂の滞留を防ぐため、ダムからの土砂放出が対策方法として検討されている¹⁾。しかし、河口域においては、土砂放出による有機物の増加と有機物の分解による酸素消費量の増加が懸念されており、それに伴う環境変化が問題とされている。更に溶存酸素の変化は、相模川が流入する相模湾

の湾口部の漁場資源にも影響を与えることが考えられる。そのため、ダムの土砂放出には慎重な対応が必要である。現在は、相模川から相模湾への負荷はほぼゼロであると報告されている¹⁾ので、この時点での相模湾河口域に近い堆積物中の様々な元素の定量値は、今後の土砂放出に対する影響を評価する上で重要な値と考えられる。

相模湾堆積物は、これまで 1979, 1980 年に、神奈川県水産試験場の矢沢らによって、広範囲の濃度測定が行われた²⁾。また、1971 から 79 年, 1980 から 88 年, 89 年に神奈川県水産試験場の原口により報告されており³⁾、相模湾の海底土の ¹³⁷Cs 等についても鈴木らによって 1983 年から 86 年に報告された⁴⁾。また、1997 年から 98 年にかけて加藤ら⁵⁾によっても報告されている。これらの測定は、人体に有害な重金属 (Hg, Cu, Pb, Cd) が主であり、酸化還元反応に敏感な Ce や Eu を含むランタノイド元素は測定されていなかった。

* 若手研究者の初論文特集

¹ 東京海洋大学海洋科学部: 108-8477 東京都港区港南 4-5-7² 株式会社島津総合分析試験センター: 259-1304 神奈川県秦野市堀山下 380-1

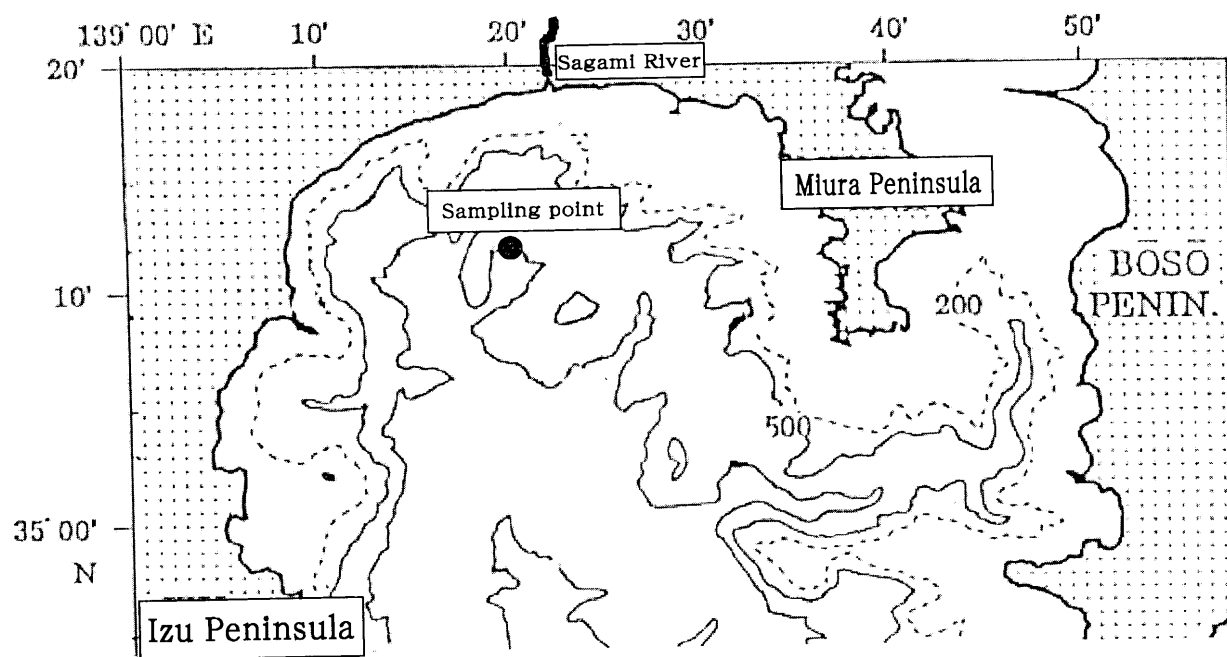


Fig. 1 Sampling location in Sagami Bay

●: sampling location

堆積物中の様々な元素の濃度を測定するに当たり、測定値の正確さを把握するために、海洋堆積物の標準物質を用いることを検討したが、ランタノイドの保証値が与えられた海洋底質試料はほとんどないため、本研究では比較的多くの重金属元素の保証値が与えられている MESS-3 を使用することにした。

本研究の目的は、相模湾において、堆積物が放出されていない、いわゆる負荷が少ないときの堆積物中の様々な元素濃度を求め、今後、なされるであろう相模川流域のダムからの土砂放流の環境に対する影響を評価するための基礎データを提示すること、また、その測定値を提示するに当たり、海洋堆積物の標準物質であり、相模湾の本試料と環境の似ている試料として、MESS-3 を選びそのランタノイドの値を提示することである。

2 実験方法

2.1 試料採取

今回用いた堆積物は、1997 年 12 月 16 日、東京大学所属淡青丸にて採泥した堆積物の中から、北緯 35°12' 東経 139°20' 水深 1010 m の地点で採取されたものを用いた (Fig. 1)。この地点は、相模川から約 13 km 離れており、ちょうど、相模川からの影響を受け、かつ、相模湾の海岸線からの人的な影響の少ない地点である。この地点から、相模湾の深さが急激に深くなっていることが Fig. 1 から分かる。採泥器は multi core sampler を用いた。採取した泥は、表層から 10 cm までは 1 cm 間隔、10 cm から 50

cm までは 2 cm 間隔で切り取り、プラスチック容器に詰めて冷凍保存した。相模湾の採取地点の堆積物表層は酸化泥で覆われ、異臭はない²⁾。また、この付近の堆積物は heavy clay であると考えられる⁴⁾。色は黒灰色をしていた。2003 年の加藤らの最新の報告⁵⁾を基に、今回の採取地点における堆積速度を 210-Pb 法により検討したところ、過去 30 年分が 0~1 cm の堆積物の深さに相当することが分かった。今回は、最近 30 年分に当たる、表面から 0~1 cm の堆積物を試料として使用した。

海洋堆積物試料の MESS-3 は NRCC (National Research Council Canada) で調製された試料で、Beaufort Sea (Canada) (北緯 70° 西経 140°) 付近の堆積物である。

1.2 分析方法

相模湾堆積物は採取後、冷凍保存されていたものを、1 日かけて常温で解凍し、120℃ で恒量化後、堆積物を乳鉢で粉碎し、これを測定試料とした。

試料分解では、MESS-3、相模湾堆積物を各々 500 mg ずつ精ひょうして、テフロンビーカーに移した。HNO₃ (関東化学製, Ultrapur) 12 ml, HF (関東化学製, Ultrapur) 4.5 ml, HClO₄ (多摩化学製, TAMAPURE) 3.0 ml を、この順に添加した。テフロン製のふたをして、180℃ としたホットプレート上で、7 時間かけて分解した。分解液を 50 ml (1% HNO₃ 溶液) に定容して、誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析装置 (SHIMADZU ICPM-8500) にて定量を行った。分析元素は、Cr, As, Cd, Sb, Pb, Bi, ラ

Table 1 Concentrations and reference values of heavy metals in MESS-3

Element	Concentration (a)/ mg kg ⁻¹	Reference value (b)/ mg kg ⁻¹	a/b, %	Blank, %
Cr	99.8	105 ± 4	95	0.08
As	22.8	21.2 ± 1.1	108	0.4
Cd	0.24	0.24 ± 0.01	100	0.9
Sb	1.05	1.02 ± 0.09	103	0.3
Pb	21.0	21.1 ± 0.7	100	0.09
Bi	0.33	—	—	0.2

Blank = procedure blank value/concentration × 100%

Table 2 Concentrations of lanthanoid elements in MESS-3

Element	Concentration/ mg kg ⁻¹	Blank, %
La	32.3	0.003
Ce	66.6	0.05
Pr	7.94	0.004
Nd	27.9	0.005
Sm	5.10	0.01
Eu	1.12	0.01
Gd	4.15	0.05
Tb	0.573	0.007
Dy	3.19	0.03
Ho	0.640	0.03
Er	1.85	0.03
Tm	0.276	0.03
Yb	1.86	0.03
Lu	0.272	0.06

Blank = procedure blank value/concentration × 100%

ンタノイド元素とした。定量方法は内標準補正（内標準元素: Rh, Pt）を用いた検量線法で行った。

3 結果と考察

3・1 標準堆積物試料 MESS-3

MESS-3 中の重金属濃度の実測値と保証値を Table 1 に示す⁽⁶⁾。Table 1 の空試験は、空試験値の実測値に対する百分率として表した。各元素について保証値の 95～108% の範囲で実測値を得た。MESS-3 中のランタノイドの実測値と空試験を Table 2 に示す。MESS-3 中のランタノイドの実測値は報告されていないが、他の元素の実測値が保証値と近い値となったので、少なくとも試料分解に関しては、ほぼ完全に分解していると考えられる。このため酸化物のスペクトル干渉の補正が適切であれば、同じ試料溶液を用いたランタノイドの値も確度は高いと考えられる。ICP 質量分析計におけるランタノイドの酸化物のスペクトル干渉の補正に関しては、半定性分析の時点でランタノイドをあらかじめ測定し、酸化物の分光干渉の低いピークもしくは、酸化物のピークが出にくいことを確認した上

Table 3 Concentrations of heavy metals and lanthanoid elements in sediment at Sagami Bay

Element	Concentration/ mg kg ⁻¹	Blank, %
Cr	32.9	0.2
As	15.1	0.6
Cd	0.38	0.6
Sb	0.677	0.5
Pb	20.6	0.09
Bi	0.28	0.06
La	5.76	0.02
Ce	12.5	0.2
Pr	1.51	0.005
Nd	6.03	0.1
Sm	1.38	0.04
Eu	0.378	0.03
Gd	1.41	0.1
Tb	0.229	0.003
Dy	1.36	0.3
Ho	0.288	0.02
Er	0.832	0.4
Tm	0.121	0.01
Yb	0.832	0.06
Lu	0.123	0.1

Blank = procedure blank value/concentration × 100%

で、酸化物の干渉の少ない質量数を採用して各元素の定量結果とした。また、同じランタノイドで複数の同位体を持つものに対しては、ほぼ同じ値を示すことを確認した。

3・2 相模湾堆積物

相模湾堆積物（0～1 cm）を恒量化し、含水率を求めたところ 25.9% であった。

相模湾堆積物中の重金属濃度の実測値とランタノイドの実測値を Table 3 に示す。Fig. 2 に Leedey Chondrite⁽⁷⁾で規格化した MESS-3 と相模湾深層部堆積物のランタノイドの規格化値を示す。両者とも、典型的な堆積物の希土パターンを示した。相模湾堆積物のほうが MESS-3 よりもランタノイドの濃度が全体として低かった。これは、堆積物として供給された岩石自体に含まれるランタノイドの濃度が、もともと相模湾のほうが低かったこと、あるいは、相

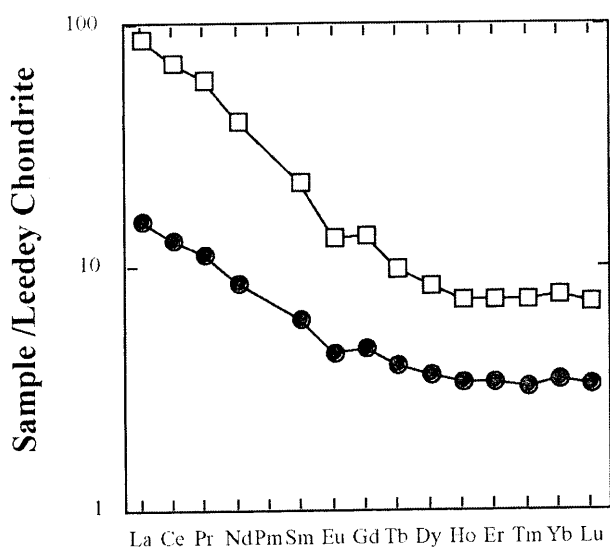


Fig. 2 Leedey Chondrite normalized REE patterns of MESS-3 and sediment in Sagami Bay

●: MESS-3; ■: Sagami Bay

模湾の堆積物の堆積速度が速く、岩石由来の鉱物の割合が少なかったことに由来すると考えている。

1986年に矢沢ら²⁾によって報告されている相模湾堆積物中のCdの水平分布から見ると、その濃度は0.5から1 mg/kg程度と報告されており、今回得られた相模湾堆積物のCdの測定値とほぼ一致した。このことから、河川からの重金属の負荷はほとんどなくCdの濃度は、1986年の値を保っている環境であることが分かった。しかし、相模川の影響が、全くない相模湾堆積物のCdの濃度(0.5 mg/kg以下)²⁾に比べると、この地域のCdの濃度はまだ少し高いと判断できる。このことから、今回採取したサンプリングポイントが外洋の影響の大きい相模湾において、相模川の影響を受けている可能性が高く、相模川の影響の評価をするためには適切なサンプリングポイントであると考えられる。今後、ダムからの土砂放出によって供給

された有機物が分解し、溶存酸素量に変化した場合、希土パターンに変化が現れることも考えられる。また、還元性の高い元素、Cd、Pbなどは、土砂による供給に加え、環境変化によってもその濃度が大きく変化すると予測できる。このように、将来起こるであろう環境変動の影響を性格に評価するためには、現在の負荷が少ない状態の相模湾堆積物のランタノイドの値を求めておくことが重要と考えられる。特に海洋堆積物の場合には、いわゆる「生物攪乱」があり、更に土砂の放出によってダムからの負荷を受けた場合には、負荷がほとんどないときの堆積物の値が得られる保証はない。ダムからの土砂放出が始まれば、定期的に堆積物中の濃度をモニタリングすることにより、海洋環境に負荷をかけない放出方法を検討していくことが今後の課題である。

本研究の一部は、東京水産大学教育研究推進費、財団法人鉄鋼業環境保全技術開発基金環境研究助成金、財団法人岩谷直治研究記念財団科学技術研究助成金により、行われました。ここに感謝します。

(2003年9月日本分析化学会
第52年会において一部発表)

文 献

- 1) 渡口正史: 河川環境基盤財団のレポート, (2003).
- 2) 矢沢敬三, 土屋久男, 池田文雄: 神奈川県水産総合研究所研究報告, **5**, 5 (1986).
- 3) 原口明郎: 神奈川県水産総合研究所研究報告, **12**, 43 (1991).
- 4) 鈴木顕介, 楠 一重: 東海区素一散試験研究所報告, **125** (3), 59 (1988).
- 5) 加藤義久, 中塚 武, 増澤敏行, 白山義久, 嶋永元裕, 北里 洋: *Bull. Soc. Sea. Water. Sci.*, **57**, 150 (2003).
- 6) http://inms-ienm.nrc-cnrc.gc.ca/calserv/new_certificates_pdf/Sediment%20certificate.pdf.
- 7) A. Masuda, N. Nakamura, T. Tanaka: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **37**, 239 (1973).