

湖山池における底質中の硫化物と重金属の分布特性

Distribution of Sulfide and Heavy Metals of Bottom Sediments in Lake Koyama

原田昌佳 吉田勲

Masayoshi Harada and Isao Yoshida

(鳥取大学農学部)

(Faculty of Agriculture, Tottori University)

I はじめに

鳥取県東部に位置する湖山池は、1965年頃から水質が悪化し、現在は富栄養湖となっている。湖山池の水環境に関わる大きな問題の一つとして、夏季に底層水が貧酸素状態になることが挙げられる。これは栄養塩類の溶出量を増加させ、更なる水質悪化に繋がる。また、水域の貧酸素状態は生息する生物に死をもたらし、湖山池における漁業等に重大な損失を与えている。1981年から、湖山池では水質浄化のため行政側による公共下水道、集落排水等の整備や浚渫といった対策が推進されているが、その成果は十分でなく、湖沼漁業の衰退が深刻な問題となっている。

現在、鳥取県と鳥取県漁業組合は、湖山池でのヤマトシジミの種苗繁殖を計画している。これは、内水面漁業の活性化のみならず、ヤマトシジミに関わる窒素循環による水質・底質浄化の効果を期待している¹⁾。ヤマトシジミの種苗繁殖とは、ヤマトシジミの種苗を生産し、稚貝を放流することであるが、その種苗の繁殖計画にあたっては、稚貝放流後の定着率や生存率、さらにヤマトシジミの生息可能面積等について検討する必要がある。そのためには、底質の物理的・化学的特性を早急に把握しなければならない。

ところで、水質汚濁が進行し有機物の沈殿が増加すると、その分解によって酸素が消費され底質に嫌気層が発生する。後述するように湖山池は汽水湖であるため湖水中に硫酸イオンを含んでいるが、その嫌気層に硫酸還元層が形成される。硫酸還元層では、硫酸還元細菌によって硫酸塩から生

物に対して強い毒性を示す硫化水素が発生する。中村ら²⁾によれば、生物が好気呼吸を行う際、酸素分子の代わりに硫化水素がチトクロムCオキシターゼのヘム部分に結合し呼吸機能を抑制するため、硫化水素の毒性が発現する。また、硫化水素の一部は、水中あるいは底質中のFe, Zn, Pb, Cdなどの重金属と結合して難溶性の化合物を作り沈積する。この堆積物によって黒色軟泥のいわゆるヘドロが生じる。また、水底付近が還元状態になるとCu, Zn, Crなどが不溶化するため、このような重金属もヘドロに含まれる。湖山池の湖底には広範囲にわたってヘドロが分布しているが、上記のような金属の挙動によって、湖山池の底質中に各種重金属が蓄積していると予想される。重金属の多量の蓄積は水域の汚染源にもなり、また、底生生物への影響や食物連鎖による濃縮も大きな問題となる。以上から、ヤマトシジミの生息等に関して十分に検討するためには、硫化物や重金属などの底質の酸化還元状態を反映した物質の循環を考慮しなければならない。しかしながら、これまでの湖山池における底質調査は粒度分布や有機物量に関するものであり^{3,4)}、硫化物や重金属に関するデータは皆無である。

そこで本研究では、ヤマトシジミの種苗繁殖事業に関わる湖山池の底質環境に関する基礎的研究として、平成12年11月に底質中の硫化物濃度および重金属濃度について調査を行った。さらに、底質のpH, EC, 酸化還元電位(Eh), 全有機炭素量(TOC), 全窒素(T-N)等の測定も行い、硫化物および重金属とこれらの底質環境との相互関係を統計学的に検討した。9月から11月にかけての湖山

池では、流入河川からの海水の流入量は少なく、また夏季と比べて日射量も少ないことから、密度成層は見られず混合層が発達している。この時期の湖山池の底質環境は時間的な変動よりもむしろ、空間的な変動に特徴を有すると考えられる。したがって、限られた期間で得られた調査結果ではあるものの、秋期における硫化物および重金属の分布特性としてそのデータから統計学的に検討しても、客観性に支障はきたさないと考える。

II 調査および実験の概要

1. 湖山池の概要

湖山池は周辺長 17.5km、面積 6.81km²、最大水深 6.5m、平均水深 2.8m、平均滞留日数約 100 日という日本最大級の池であり、また南西を海拔 50～100m の山地に囲まれ、北は約 1km で日本海に達する。流出河川は湖山川のみで、河口付近に塩分調節のための樋門が設けられている。昭和 63 年以降から灌漑期と非灌漑期の塩分濃度はそれぞれ 150ppm と 330ppm に調節することが取り決められており、そのため海水の流入は少なく、低塩濃度の汽水湖といえる。湖山池へ流入する主な水は、長柄川（流量：0.43m³/s）、福井川（0.23m³/s）、枝川（0.08m³/s）および三山口川（0.15m³/s）の 4 河川と、5 排水路である。

2. 底質調査

底質調査は、平成 12 年 11 月 9 日～25 日までの 5 日間で行った。調査地点は、図 1 に示すように湖山池全域を約 400m メッシュに区切った格子点と河川付近の計 58 地点である。なお、調査地点の把握には GPS（CASIO 1841 型）を用いた。船上よりエクマンバージ型採泥器を用いて最表層部 1cm 程度の泥を採取した。この採泥器の 1 回の採取量は約 3L あるが、2 回採取した底泥を 2mm 目のふるいを通し、十分に混合したものから硫化物態硫黄濃度の測定用に 300mL、重金属濃度、T-N、TOC、およびシルト比の測定用に 500mL の湿試料を分取した。また、現地で底泥の Eh、EC および pH を測定した。なお、シルト比とはエミリー管法により測定した砂量とシルト量の合計量に対するシルト量の割合であり、T-N と TOC は NCH

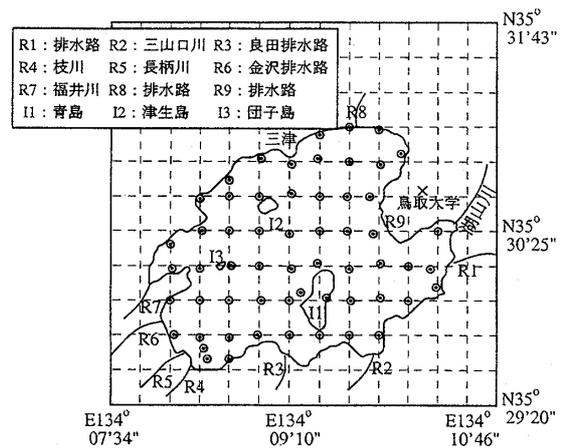


図 1 調査地点の概要

分析装置（住化分析センター製）により測定した。

本調査では、水質調査も併せて行った。水深計（HONDEX PS-7）を用いて各調査地点の水深を測定し、デジタル水質計（HORIBA 製）により水温、溶存酸素濃度、pH、電気伝導度を水深 1m 毎に（表層および底層も含む）測定した。ここでは、結果の概略のみ記述する。表層および底層の平均水温はそれぞれ 12.9℃、12.7℃であった。また、溶存酸素濃度は、表層で平均 10.0mg/L、底層で平均 8.7mg/L であった。

3. 硫化物濃度の測定

硫化物態硫黄には、硫化水素のような遊離型のものと、硫化鉄のように金属等と結合した結合型のものがある。このうち硫化水素は極めて不安定な物質であり、空気さらされると揮発あるいは酸化分解によって消失する。そのため採取した試料は、現地で空気さらされることなく亜鉛アンミン溶液中に保存することで硫化物を固定した。したがって、遊離型硫化物と結合型硫化物を分離せずに全硫化物としてヨウ素滴定法により測定した⁵⁾。なお、以下では硫化物態硫黄を硫化物と呼ぶ。

4. 重金属の定性と定量

まず、底質調査法⁵⁾に準じて、試料の前処理を行った。風乾試料に濃硝酸と濃塩酸を加えて加熱抽出し、抽出液に濃硝酸と過酸化水素水を加えて加熱乾固することで有機物を分解した。濃塩酸で加熱溶解させ、100mL に定容したものを試料溶液とした。次にジベンジルジチオカルバミン酸塩（DBDTC）を用いた重金属の濃縮処理を行った⁶⁾。この濃縮処理は、目的元素が DBDTC と錯体を作ることを利

用するものであり、ろ過吸引により対象重金属を濾紙に捕集したのち、これを蛍光X線分析（Philips社製）に供した。湖山池で採取した複数のサンプルの定性分析を行った結果、Ti, Mn, Fe, Cu, Zn および Pb が検出されたため、本研究で対象とする重金属はこれら6元素とした。

III 調査結果

1. 硫化物濃度の分布特性

各調査地点の硫化物濃度をもとに、その分布図を作成した。その結果を図2に示す。これより、硫化物濃度は三山口川、枝川、長柄川および福井川の流入部付近、三津周辺、さらに鳥取大学近くの排水路付近で高い値を示していることが分かる。ここで、三津は湖山池北部に位置し、この付近の水深が最も深い。

次に、硫化物濃度を目的変数、水深と底泥のpH, EC, Eh, TOC, T-N およびシルト比を説明変数として重回帰分析を行った。これら7つの項目を説明変数として用いると多重共線性が生じたため、説明変数各々について単回帰分析を行い、その結果を菅の方法⁷⁾によって合成することにより重回帰式を求めた。表1および図3に、解析結果を示す。なお、目的変数は硫化物濃度の対数値を用いており、また単回帰式を求めるさいにデータの標準化を行っていないため、表1の回帰係数と寄与率の大きさが対応していない。各説明変数の寄与率について注目すると、EhとTOCがともに大きな値を示し、これらは硫化物濃度を規定する重要なパラメータであることが分かる。またEhは負の因子として、TOCは正の因子として作用して

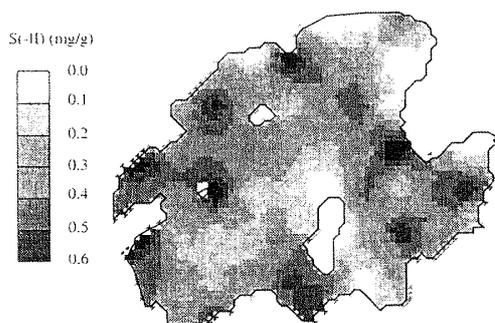


図2 硫化物の濃度分布

表1 重回帰分析の結果

	傾き	切片	寄与率	回帰係数
水深	0.319	-2.367	8.00	0.026
Eh	-0.004	-1.692	29.51	-0.001
EC	0.005	-2.989	11.59	0.001
pH	2.094	-16.910	11.69	0.245
T-N	3.396	-2.735	11.19	0.380
TOC	0.627	-3.243	19.45	0.122
シルト比	0.020	-2.354	8.57	0.002
重相関係数	0.782			

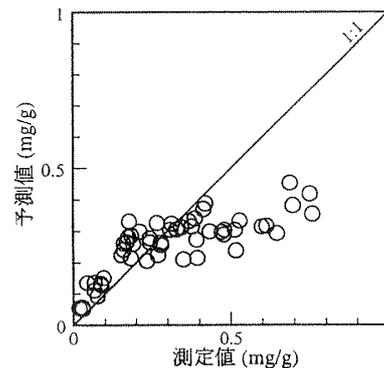


図3 硫化物濃度の測定値と予測値の比較

いる。これは、嫌気的狀態と有機性の沈殿物の増加によって硫化物濃度が高くなるという知見⁸⁾と一致し、妥当なものと考えられる。Ehが負の因子となったのは、Ehの低下が底質や水中の溶存酸素濃度の低下を意味するためである。一方、水深とシルト比の寄与率は小さく、硫化物濃度の支配因子としての役割は小さいと考えられる。図3において、測定値が高いほど計算値の精度は悪くなっており、これは説明変数として水深とシルト比を選択したことに起因したものと考えられる。ところで大坪ら⁹⁾によると、粘土分を多く含む底質ほど有機物含有量が多く、また底質の還元状態は強くなる。このことと上記の考察を踏まえると、粘土含有量を表すようなパラメータを説明変数に用いることで、重回帰分析結果の精度は向上するものと思われる。

2. 重金属濃度の分布特性

図4にTi, Mn, Fe, Cu, ZnおよびPbの濃度分布を示す。Fe, Mn, Cuは岸近くや河川付近などで濃度が低く、池中央部で濃度が高い。TiとPbの濃度が長柄川や福井川を中心とした西部で高く、東部で低いことから、TiとPbの分布は河川による流入負荷の影響を受けることが示唆される。Zn

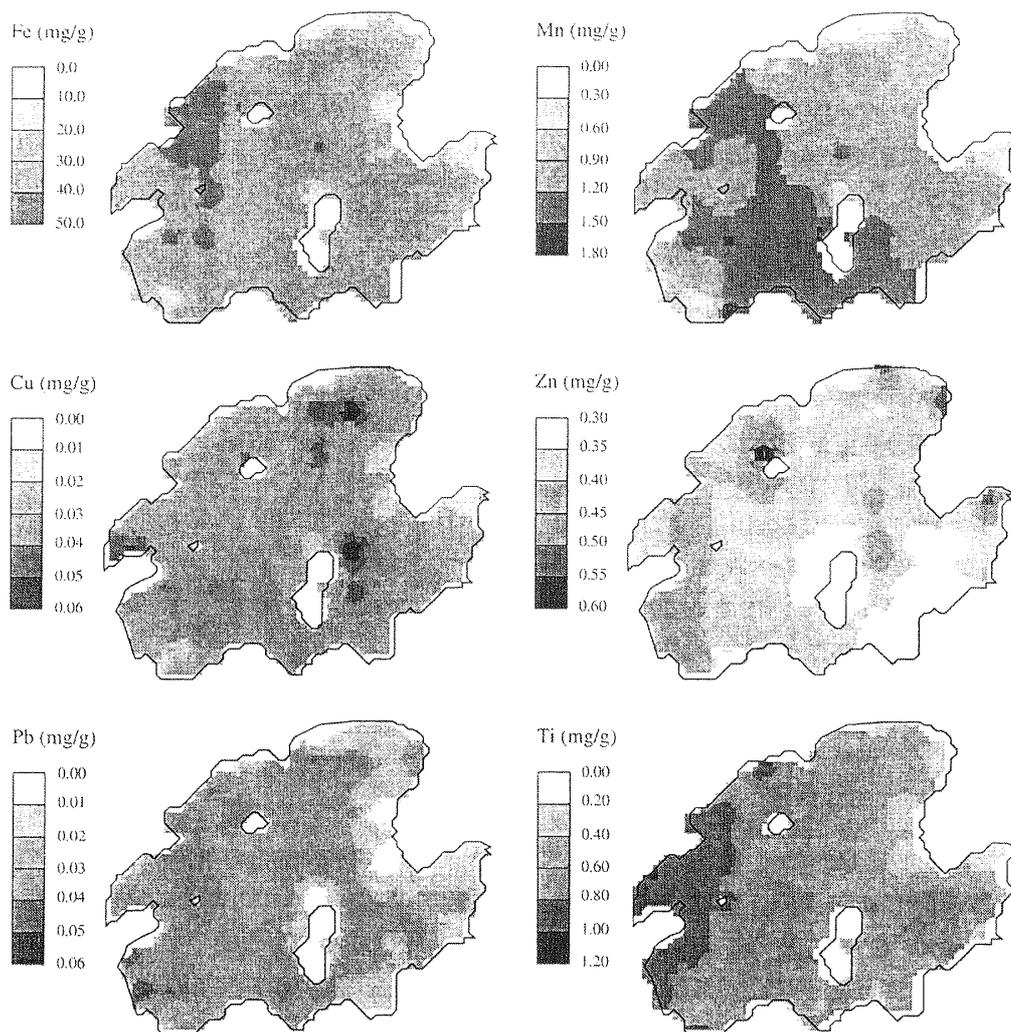


図4 重金属 (Fe, Mn, Pb, Ti, Cu, Zn) の濃度分布

は局所的に高濃度を示す地点が散在し、分布図からその特徴を見出すことは困難である。表2に各重金属の底質調査項目に対する相関係数を示す。表中のS(-II)は硫化物濃度を示し、相関係数の算出にはその対数値を用いた。表2から、以下のことが考察される。

- 1) Znはどの底質環境とも相関係数が小さく、これらを反映した結果となっていない。
- 2) Feは多くの底質環境項目との相関係数が大きく、これらを反映した分布形態を示す。
- 3) pH, EC, Ehは金属元素によって相関を示すものがある。例えばTiとEC, PbとEC, FeとEh, MnとpHなどである。

表2 重金属濃度と底質環境の相関係数

	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
水深	-0.038	0.361	0.489	0.389	-0.012	0.053
Eh	-0.304	-0.350	-0.528	-0.340	0.225	-0.317
EC	0.595	0.306	0.460	0.325	-0.015	0.584
pH	0.357	0.547	0.641	0.397	-0.260	0.357
TOC	0.506	0.551	0.762	0.560	-0.186	0.529
T-N	0.498	0.345	0.562	0.447	-0.097	0.478
S(-II)	0.472	0.386	0.605	0.319	0.155	0.381
シルト比	-0.015	0.377	0.349	0.191	-0.111	0.150

- 4) TOCはZnを除く金属と良好な相関を示す。

図4に示したように、金属により濃度のオーダーが大きく異なるため、単純な合計量を重金属の総量として評価することは適切でない。そこで、底泥中の重金属濃度に関する新しい指標を導く目的で主成分分析を行った。結果を表3に示す。ここ

表3 主成分分析結果

(1) 固有値と寄与率

	固有値	寄与率	累積寄与率
第一主成分	2.898	48.30	48.30
第二主成分	1.414	23.57	71.87

(2) 因子負荷量

	第一主成分	第二主成分
Ti	0.683	-0.073
Mn	0.686	0.530
Fe	0.919	0.282
Cu	0.749	-0.226
Zn	0.089	-0.897
Pb	0.741	-0.440

で、相関係数を用いて分析したため、固有値1以上を目安にすると二つの因子が抽出された。

第一主成分の因子負荷量はZnを除く項目で大きな正の値を示していることから、第一主成分を金属の総量因子とした。第二主成分はFe, Mnが正の因子、Zn, Pb, Cuが負の因子と相反した負荷量を示している。ところで、水域において貧酸素領域が発生し還元状態となるとFe, Mnは溶解し、酸化状態となると沈殿する¹⁰⁾。また、ZnとCuは還元状態で不溶化する性質を有する¹¹⁾。さらに、Pbによる土壤汚染の大部分はCuおよびZnの汚染地域と重なっており、Znは重金属汚染の指標になりうるともいわれている¹¹⁾。これらをもとに本研究で対象とした重金属は、Fe, MnのグループとZn, Pb, Cuのグループに分けることができ、このことは上記の結果と一致する。そこで、第二主成分を底質の酸化・還元状態を表す因子とした。図5に各測定点における第一主成分と第二主成分の主成分得点を示す。また、表4に各主成分の主成分得点と各底質調査項目との相関係数を示す。

図5(1)から、第一主成分の主成分得点は池北部と西部の岸付近、湖山川、および青島周辺で小さく、この領域の重金属量は相対的に少ないことが分かる。一方、主成分得点が高い地点は福井川や金沢排水路の流入部を中心に池西部で見られ、流入河川の影響により重金属濃度が高くなったと考えられる。表4から、第一主成分の主成分得点はいずれの底質環境項目とも良好な相関を示している。とくに、TOCに対し0.738と非常に高い相関

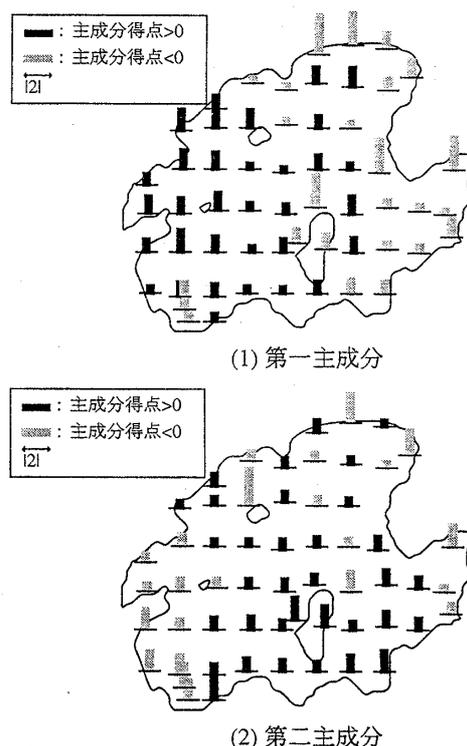


図5 主成分得点の分布図

表4 主成分得点と底質環境の相関係数

	第一主成分	第二主成分
水深	0.363	0.177
Eh	0.459	0.187
EC	0.571	0.123
pH	0.575	0.274
TOC	0.738	0.121
T-N	0.594	0.004
シルト比	0.522	0.356
S(-II)	0.571	0.162

を示しており、この結果は、浮遊または沈殿している有機物が重金属と吸着し底泥に集積することを意味すると考えられる。また、ECやS(-II)との相関係数が大きいことから、重金属がイオンあるいは硫化物の形態で底質に蓄積していることが考えられる。このように、個々の金属で見たときに比べ、重金属の総量因子は底質環境に関するパラメータによって説明できることが分かる。

図5(2)から、第二主成分の主成分得点は池南部と青島周辺で正の値を示し、この領域でMnおよびFeの含有量が相対的に多いことが分かる。また、福井川や長良川の南西部で主成分得点は負の値を示し、PbやZnなどの有害な重金属の濃度が相対的に高いことを示唆している。表4から、第

二主成分の主成分得点はいずれの項目に対してもほぼ無相関であることが分かる。とくに、Ehに対する相関係数は0.187と小さく、第二主成分の定義を反映した結果となっていない。この原因の一つとして、Fe, MnあるいはZn, Cu, Pbの濃度が底泥のEhだけでなく、底層水のEh, pH, DO等の化学的特性の影響も受けることが考えられる。

IV おわりに

本研究は、底泥中の硫化物濃度および重金属濃度がどのような底質環境と関わりを持つかを中心に検討を行った。その結果、硫化物については、河川流入部付近で高濃度となる分布を示し、また、重回帰分析により底質のEhとTOCが硫化物濃度を規定する重要なパラメータであることが分かった。重金属については、その種類によって分布特性や底質環境との相関に違いが見られ、また、主成分分析により見出された重金属の総合量はEh, TOC, EC, 粒度分布などの底質環境項目によって評価できることが考察された。今後の課題として、湖水中の硫化物および重金属の濃度分布を調査し、総合的に検討する必要があると思われる。また、季節により湖水のDOあるいは塩濃度が大きく変わるため、季節的スケールで見た場合の濃度分布特性の違いを把握する必要がある。

最後に、本研究を行うにあたり当時鳥取大学農

学部4年生の能勢瞳氏と馬場知子氏の協力を得た。ここに、記して謝意を表します。

〔参考文献〕

- 1) 相崎守弘, 森岡美津子, 木幡邦夫 (1998) : ヤマトシジミを利用した汽水域の水質浄化に関する基礎的研究, 用水と廃水, Vol.40, No.2, pp.34-39
- 2) 中村幹雄, 品川明, 戸田顕史, 中尾繁 (1997) : ヤマトシジミの硫化水素耐性, 水産増殖, 45巻1号, pp.17-24
- 3) 高安克巳, 瀬戸浩二, 赤木三郎, 西田良平, 田中善蔵, 村田祐司, 作野裕司 (1994) : 鳥取県湖山池の湖底地形と底質 (概報), 汽水域研究, 1, pp.27-35
- 4) 作野裕司, 高安克巳, 瀬戸浩二, 赤木三郎, 西田良平, 田中善蔵, 村田祐司, 浅村久志, 浜田哲弘 (1995) : 湖山池底質の粒度, 全有機炭素濃度およびC/N比変化, 汽水域研究, 2, pp.11-20
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課編 (1988) : 改訂版底質調査方法とその解説, 日本環境測定分析協会, P 175
- 6) 渡辺勇, 小瀬豊 (1980) : ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いた水中重金属の蛍光X線による定量, X線分析の進歩, XII, pp.55-63
- 7) 菅民郎 (1993) : 多変量解析の実践・上, 現代数学社, pp.26-77
- 8) 寒川喜三郎, 日色和夫 (1996) : 最新の底質分析と化学動態, 技報堂出版, pp.77-87
- 9) 大坪政美・朝廣和夫・高見昌二郎・岡部為信 (1997) : 底泥の物理・化学特性と底性動物の分布から見た今津干潟の特徴, 農業土木学会論文集, 190, pp.35-43
- 10) 西条八束, 三田村緒佐武 (1995) : 新編・湖沼調査法, 講談社, P230
- 11) 松井健・岡崎正規 (1993) : 環境土壌学, 朝倉書店, pp.132-141

Tottori Prefecture plans to transplant and liberate *Corbicula japonica* in Lake Koyama to promote the inland fishing industry and to improve the water quality. In this study, we examined the concentration distributions of sulfide, which are toxic for benthos, and heavy metals, which have an adverse effect on ecosystems in the lake, contained in the bottom sediments as basic research for executing this plan. The concentration of sulfide increased in the neighborhood of inflow rivers and drainage canals, and the main factors affecting its distribution could be the oxidation-reduction potential and the total organic carbon (TOC) of the bottom sediment. Also, the total amount of heavy metals, which was estimated by the principle component analysis, was affected by the TOC, total phosphorus, electric conductivity and sulfide concentration.