

燧灘東部海域の堆積有機物濃度について

越 智 正, 岡 市 友 利

STUDIES ON THE ORGANIC COMPONENTS IN THE SEDIMENTS OF THE EASTERN AREA OF HIUCHI NADA, SETO INLAND SEA

Tadashi OCHI and Tomotoshi OKAICHI

Chemical analysis of marine sediments were carried out using the samples collected at 20 stations of the eastern area of Hiuchi Nada, Seto Inland Sea, in August, 1980 and February, 1981.

The elimination of inorganic carbonate carbon derived from shellfish and others was required before analyses of organic carbon, and this was successfully achieved by the digestion of the freeze-dried sediments with 0.5 N HCl.

This area have been polluted in these two decades with the wastes of pulp and paper making factories which locate along the south coast. The eutrophication was also promoted by other industrial and domestic wastes. The bottom sediments were influenced by these organic pollution. The polluted offshore area found in 1970 where COD in the sediments exceeded 30 mg/g disappeared in 1980 and 1981 but the area of 20 to 25 mg/g became wider than in 1970. COD and organic carbon were found in high contents in southern part of the area but phaeo-pigments, carbohydrate and phosphorus were detected in high in central and northern parts.

In addition to such distribution of the organic compounds from south to north, it was also found that the contents of organic compounds became high in relation to the water depth of the sampling stations. The fact suggests that suspended matter such as pulp debris and other detritus will precipitate and deposit in deep bottom of the area. The organic substances accumulated in deep bottom seem to generate the oxygen depletion in early summer.

摘 要

浅海域の海底堆積物中の有機炭素および窒素の定量の際に問題となる無機炭酸塩を除く方法について検討し、塩酸処理が優れていることを明らかにした。1980年8月と1981年2月に燧灘東部海域で採集した堆積物について主として有機成分を分析した。堆積物の有機炭素、窒素の分析精度は高く、CODとの間にはそれぞれ高い相関関係が認められた。1970年代の初期に比べてCODの最高値は低下したものの、有機汚染泥は希釈、拡散されていることが明らかとなった。南東海域は有機炭素濃度が高く、C/N比が高いこと、およびフェオフィチン濃度が低いことより紙・パルプ工場排水の直接的な影響を受けていると考えられた。北部海域は有機炭素、フェオフィチン、りんが多く含まれていることから、植物プラクトンをはじめ種々の粒状物質の集積域となっていることが示唆された。

緒 言

燧灘東部海域は瀬戸内海の中央部に位置し、海水交流が少ない停滞域である。この沿岸には紙・パルプ工業地帯があり、特に1960年代に急速な発展をとげ、それに従って排水量も増大し、1970年当時の総排水量は日量41万トン、COD負荷量300トン、浮遊固形物は170トンであった。汚水は主として東部海域に拡がり⁽¹⁾、地形的に種々の物質の沈積域である本海域の堆積物を著しく汚染した。また同時に他の化学工業や都市廃水の影響も加わって富栄養化が進行した。堆積物のCODが30 mg/gを越える海域は1961年に1.7 km²であったものが、1970年には30 km²におよんだ⁽²⁾。この頃より毎年夏期には本海域の20 m以深の場所に貧酸素水塊が形成されるようになった⁽³⁾。1971年の水質保全法、1973年の瀬戸内海環境保全臨時措置法が制定されるに至り、排水のCOD負荷量は1/10以下に改善された。その後約10年を経過したので底質の回復の程度を知るとともに、底質の有機汚染の尺度として有機炭素濃度を用いることに

し、これと従来の分析項目である COD, 強熱減量 (IL) との関係を比較検討した。

方 法

1980年8月5~8日に Fig. 1 に示す3測線の計20点でエクマンバージ型採泥器を用いて採泥を実施した。また1981年2月3~5日に南西海区水産研究所のしらふじ丸により、Fig. 2 に示す20測点でも同様に底泥を採取した。試料は船上で冷蔵または凍結したのち、COD, 全硫化物測定用を除き他は凍結乾燥した。

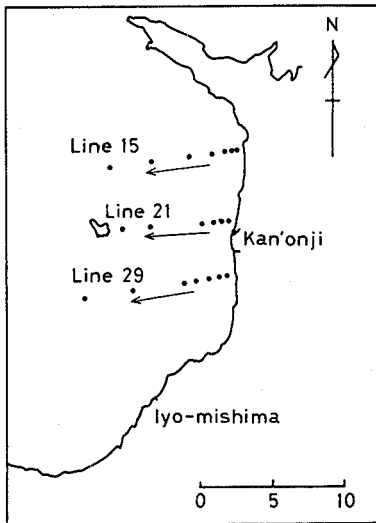


Fig. 1. Sampling stations, August 5-8, 1980.

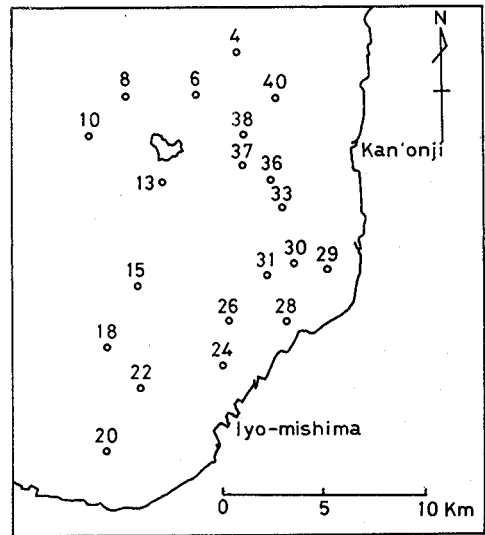


Fig. 2. Sampling stations, February 3-5 1981.

堆積物の有機炭素の分析のために堆積物中の無機炭酸塩を除く必要がある。そこで精秤した乾泥 2g に 0.5N 塩酸 10ml を加え、室温で約3時間放置し、ロータリエボレーターで蒸発乾固した。これを水酸化ナトリウムを入れた真空デシケーターで一夜十分乾燥して試料重の増減を測定した。このような前処理をした乾燥試料 1~2g に助燃剤として 3g の酸化コバルト (キシダ化学製, Co_2O_3 , グレー) を加えて良く混合し、柳本製作所製 CN コーダー, MT-500で分析した。分析条件は次の通りである。

キャリアーガス; He, 設定圧 1.5 kg/cm², 試料側 600ml/min, 対照側 100ml/min

酸化銅再生用酸素 100ml/min

燃焼炉温度 820°C, 還元炉温度 520°C

検出器電流 C 130mA, N 50mA,

COD はアルカリ性過マンガン酸カリウム酸化法⁽⁴⁾によった。IL は 700°C で2時間処理し、その間の減量を測定した。フェオフィチンは乾泥 0.2g に90%アセトンに 10ml 加え、超音波処理を行なって色素を抽出し、可視光法⁽⁵⁾で測定した。全りんは硝酸一過塩酸分解により溶出してくるりんをバナドモリブデン法⁽⁶⁾で測定した。全炭水化物は乾燥試料 0.2g に72%硫酸 0.5ml を加え、室温で2時間放置し、次いで水 13ml を加え、106°C で24時間加水分解した。分解液の一部をとりフェノール硫酸法⁽⁷⁾で定量した。

結果および考察

1. 堆積物中の有機炭素の定量

浅海域の堆積物中には貝殻や微細な炭酸カルシウムが含まれており、燃焼法による有機炭素分析法によれば、当然無機炭素が加算されて検出される。そこで両者を区別する必要がある。その方法として一つには全炭素を測定してお

き、低温灰化法または過酸化水素により有機物を分解除去後⁽⁷⁾、無機炭素を定量して両者の差を有機炭素とする方法がある。他は酸処理により無機炭酸塩を分解除去した試料について有機炭素を定量する方法である。堆積物試料として貝殻物質が少なく有機物が多いと思われる香川県小豆島の内海湾の海底泥と志度湾の貝殻を多く含む砂泥を選び基礎検討を行なった。

それぞれの前処理を終えた試料について分析し、結果を無処理の乾泥当りに換算したものを Table 1 に示した。低

Table 1. Comparison of analytical results by some pretreatments

Method of pretreatment	Sediment 1 collected at Uchinomi Bay			Sediment 2 collected at Shido Bay		
	Org. C mg/g	Org. N mg/g	C/N	Org. C mg/g	Org. N mg/g	C/N
Original Sample	17.8	1.97	9.0	9.83	0.62	15.9
Water Extraction	16.9	1.90	8.9	9.48	0.58	16.3
Low Temperature Ashing	7.1	0.73	9.7	2.73	0.29	9.4
H ₂ O ₂ -Centrifugation* ¹	15.0	1.65	9.1	5.24	0.51	10.3
H ₂ O ₂ -Evaporation* ²	11.7	0.61	19.2	3.52	0.28	12.6
HCl-Centrifugation* ³	14.4	1.91	7.5	4.52	0.59	7.7
HCl-Evaporation* ⁴	15.0	1.94	7.7	4.42	0.59	7.5

*1 Removed the supernatant by centrifugation after H₂O₂ treatment

*2 Concentrated the supernatant with sediment after H₂O₂ treatment

*3 Removed the supernatant by centrifugation after HCl treatment

*4 Concentrated the supernatant with sediment after HCl treatment

温灰化は LFE 社製 LTA-504 型を用い出力 200 W, 酸素 100 ml/min, 真空度 0.8 mm Hg の条件で、試料 1.5 g を 16 時間処理した。Table 1 より明らかなように有機炭素および窒素の値が低すぎることで、この条件では完全灰化されているとは考えられない。従って本法を用いるならば、さらに適切な条件の検討が必要であるが、いずれにしても灰化にさらに長時間を必要とするように思われることからその後の分析には使用しなかった。

過酸化水素処理は試料 2 g に蒸留水 20 ml と 30% 過酸化水素水 10 ml を加え、室温で一晩放置し、次いで 20 分毎に過酸化水素水 10 ml を 4 回添加しながら湯浴場で 80 分間加熱した。放冷後、上澄液を遠心分離により除く方法と上澄液を試料とともに低温で蒸発乾固する方法とを行ない、両者の分析値を比較した。過酸化水素処理により有機物の大部分は分解していると思われるもの、窒素の分析値が低くなる傾向を示した。特に上澄液を蒸発乾固したものに顕著で、これは酸化分解生成物である無機態窒素が残存するためと考えられる。過酸化水素処理をする方法は低温灰化法と同様に処理前の試料について全炭素、窒素を測定しておかなければならないので、有機炭素量を知るために二度分析しなければならない欠点を持っている。

酸処理により無機炭酸塩を分解する方法はこれに比べると簡便で、さらに有機炭素、窒素を直接分析できる点で有利である。酸としては処理後除去しやすく、窒素を含まないことから塩酸を用いた。試料 2 g に 0.5 N 塩酸 10 ml を加え室温で 3 時間処理した後、遠心分離により上澄液を除く方法と低温蒸発による方法の二種について検討した。その結果両者に大きな差異は認められなかった。また無処理のものと比較して窒素含量にほとんど差がないことから有機物の分解は起っていないものと考えられる。なお試料 2 g に対する 0.5 N 塩酸の添加量については、5 ml で脱炭酸は終了したが安全をみて 10 ml とした。塩酸処理後の操作で遠心分離を行なうと操作は簡便となるが、一部の水溶性有機物の流亡による損失が懸念されたので、低温蒸発法を採用することにした。本法による分析精度を変動係数で表すと有機炭素 1.2%、有機窒素 1.7% であった。従って COD に比べればかなり良好な結果が得られるものと思われる。

2. 堆積物中の有機物濃度

1981年2月に燧灘東部海域で採取した堆積物の分析結果を Fig. 2 に示した。また、測定項目相互間の相関係数を Table 2 にまとめて示した。COD は伊予三島市沖の測点 24 で 30 mg/g を越えたのみで、他はそれ以下であった。1972年当時には 30 mg/g を越える海域が沖合部にもかなり広く分布していたことから考えると底質の回復が進行しているように見受けられる。しかし、COD が 25 mg/g、または 20 mg/g を越える海域はむしろ当時より拡大してい

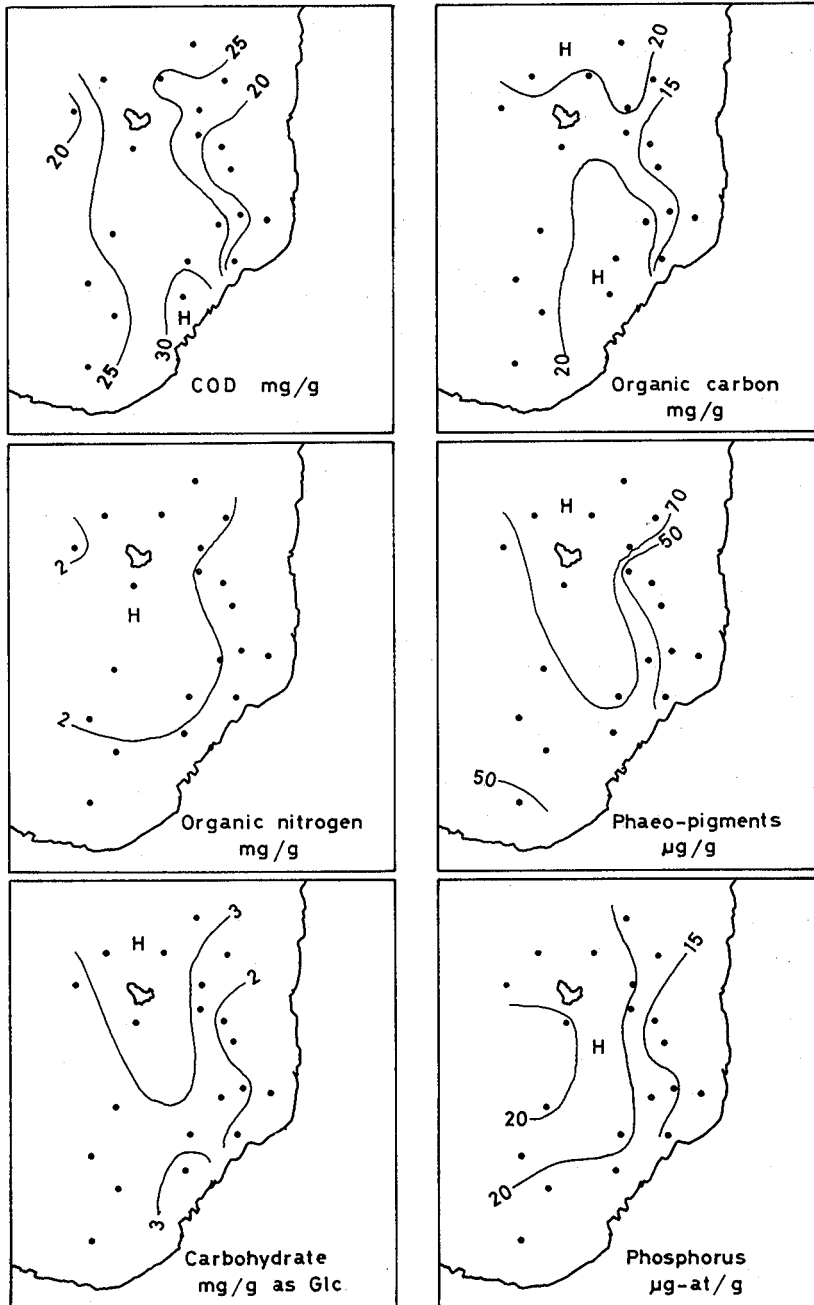


Fig. 3. Distributions of organic substances and total phosphorus in sediments (February, 1980).

ることが明らかで、堆積有機物が微生物分解により浄化されたと考えるよりも、比重の小さな有機物粒子が拡散、再沈澱を繰り返した結果、有機汚染が希釈、拡大されたと推察される。

有機炭素の分布は COD の分布とほぼ一致した。そこで有機炭素と COD の関係を Fig. 4 に示した。両者の間には

$$\text{Org}\cdot\text{C}(\text{mg/g}) = 0.717(\text{COD mg/g}) + 1.35 \quad (r = 0.966, n = 20)$$

の関係が認められた。COD の測定は有機炭素のそれに比べて簡便ではあるが、その内容は有機物の酸化だけではなく、硫化物や他の還元性無機物も含まれており、しかも分析精度はそれほど高くないので、物質の動態を論じる場

合には有機炭素として測定することが望まれる。有機窒素の分布は一般に水深の深いところが高い傾向を示し、伊予三島市沿岸の COD や有機炭素の高いところでは、相対的に低く C/N 比が高い傾向を示した。フェノール硫酸法により分析した全炭水化物は腐植酸の影響を受け、アンスロン法により求めた値の 2.1 倍高い値となること別の実験で明らかになっているが、有機炭素中に占める全炭水化物炭素は約 5.6% となった。クロロフィルが一部変性したフェオフィチンの分布と全炭水化物の分布はほぼ一致し、これらは相対的に北寄りの海域で高い傾向を示した。有機炭素とフェオフィチンの間には一次相関よりも指数相関に近い関係がみられるが、両者の比は約 300:1 であった。一方、底泥中の全りんは伊吹島を中心に深いところで多く検出された。以上の結果より本

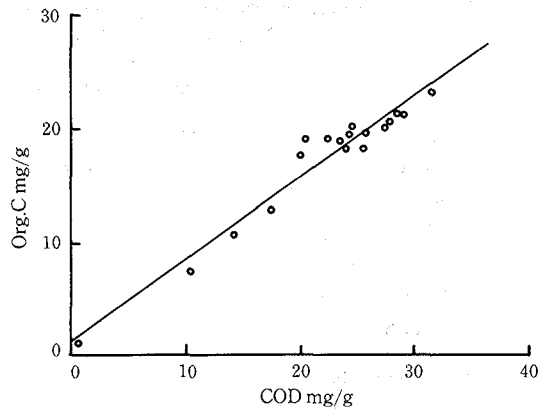


Fig. 4. Relation between COD and organic carbon.

Table 2. Degree of association of sediment parameters as determined by linear correlation coefficients (February, 1981)

	Org. C	Org. N	COD	Total P	Phaeo*	Carbo**
Org. C		0.961	0.967	0.907	0.865	0.946
Org. N			0.914	0.923	0.905	0.954
COD				0.883	0.857	0.907
Total P					0.960	0.912
Phaeo.*						0.904

* Phaeo-pigments ** Carbohydrate

Table 3. Analytical results of sediment parameters (August 1980)

Station No.	Water depth m	Org. C mg/g	Org. N mg/g	C/N	I.L. %	Total P $\mu\text{g-at/g}$	Total S mg/g
15-1	7.2	3.9	0.48	8.1	3.34	7.2	0.10
2	9.5	5.8	0.67	8.7	3.82	7.6	0.14
3	11.2	7.5	0.80	9.4	4.72	8.4	0.18
4	17.5	12.8	1.41	9.1	7.02	10.5	0.19
5	23.0	16.4	1.97	8.3	9.63	14.9	0.31
6	25.2	19.1	2.43	7.9	11.37	19.0	0.31
7	22.0	18.9	2.47	7.7	11.60	20.8	0.40
21-1	2.5	0.73	0.12	6.1	1.21	3.0	0.00
2	8.0	2.5	0.31	8.1	2.39	4.1	0.03
3	12.5	12.9	1.22	10.6	6.31	11.0	0.13
4	17.0	16.4	1.67	9.8	8.66	12.3	0.32
5	24.0	18.8	2.44	7.7	11.43	17.1	0.31
6	21.8	18.0	2.34	7.4	11.58	16.8	0.32
29-1	3.7	1.5	0.22	6.8	2.25	7.5	0.03
2	8.9	5.0	0.51	9.8	3.47	12.6	0.03
3	12.9	10.3	0.86	12.0	5.50	12.2	0.11
4	14.2	12.2	1.09	11.2	6.49	11.6	0.14
5	17.8	10.4	1.10	9.5	6.14	13.5	0.15
6	23.5	20.2	2.46	8.2	12.67	16.0	0.32
7	22.2	18.7	2.37	7.9	11.82	16.8	0.26

Table 4. Degree of association of sediment parameters as determined by linear correlation coefficients (August, 1980)

	Depth	Org. C	Org. N	I. L.	Total P	Phaeo*	Total S	Total Fe
Depth		0.963	0.965	0.964	0.904	0.900	0.909	0.954
Org. C			0.978	0.983	0.901	0.881	0.927	0.973
Org. N				0.996	0.910	0.942	0.942	0.936
I. L.					0.913	0.929	0.935	0.946
Total P						0.875	0.844	0.912
Phaeo*							0.888	0.824
Total S								0.903

* Phaeo-pigments

海域の南東部は紙・パルプ工場の直接影響下にあり、中・北部の水深の深いところは植物プランクトン起源の有機物が相対的に多いことを物語っていると推察される。

1980年8月の調査結果の一部を Table 3 に、分析項目相互間の一次相関係数を Table 4 に示した。どの分析項目ともに水深と高い相関があり、水深が深くなるにつれ含有率が高くなっている。また各成分間にも高い相関があり、相関係数は最高0.996、最低でも0.824となった。この水域では浅いところは一般に堆積物の粒度が粗らく、従って懸濁物が沈着しにくいことにもよるが、以上の結果は懸濁粒子がより流速の遅い深い場所に沈着したことを物語っている。たとえ浅い場所に沈降したとしても、潮流流や波の影響で再浮上して沖合いの深いところへ除々に運ばれてゆくことが容易に考えられる。3本の測線の15m以深の測点について各分析値を比較すると、有機炭素、窒素、全りんは中央から北の測線で高いが、C/N比は南の測線で高い傾向が認められた。従って北の海域は上野⁽⁸⁾が指摘しているように懸濁物質の集積域と考えられる。中南部の測線21や29でC/N比が高い場所が認められたが、これは1981年2月の結果とも考え合わせ、沈降物の質的な内容がプランクトン由来のものと比べて、紙・パルプ工場排水の影響を相対的に強く受けているものと考えられる。

最後に、試料採取に御協力いただいた南西海区水産研究所の酒井保次氏およびしらふじ丸の乗組員の皆様に深く感謝する次第である。

引用文献

- (1) 岡市友利, 越智 正, 平野正子: 燧灘東部海域の有機汚染, 香大農学報, 23, 104-111 (1971).
- (2) 村上彰男編: 瀬戸内海の海域生態と漁場, p. 146-147, フジ・テクノシステム, 東京 (1976).
- (3) 越智 正, 西尾幸郎, 岡市友利: 燧灘東部海域における貧酸素層の形成, 香大農学報, 29, 297-304 (1978).
- (4) 松江吉行編: 水質汚濁調査指針, p. 180-182, 恒星社厚生閣, 東京 (1961).
- (5) STRICKLAND, J. D. H. and T. R. PARSONS: A Practical Hand Book of Seawater Analysis, p. 193-194, Fish. Res. Board Can., Ottawa (1968).
- (6) 土壤養分測定法委員会編: 土壤養分分析法, p. 227-228, 養賢堂, 東京 (1970).
- (7) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇: 湖水・海水の分析, p. 135-136, p. 158-159, 講談社, 東京 (1972).
- (8) UYENO, F.: JIBP Synthesis, 14, 287-288, Univ. Tokyo Press, Tokyo (1977).

(1982年10月30日受理)