〈論 文〉

大竹地先海域底質中の重金属の垂直分布

Vertical Distribution of Heavy Metals in Sediments
of Ohtake Coastal Area, Seto Inland Sea村上 剛*, 貴田 晶子*
Tsuyoshi MURAKAMI, Akiko KIDA

Abstract

The heavy metals pollution sources of sediments in Ohtake Coastal area have been studied using sediment cores, where industrialization begins after 1935 yr and chemical fiber, pulp and petroleum chemical factories are located today.

The elements of high concentrations in sediments were correlated with using chemicals contained themselves or contaminated from them in factories. The vertical and horizontal profiles of the heavy metals concentrations were reflected the stages of industrialization of the sampling site.

Mercury concentration in 0—5 cm was lower than in 50—55 cm layer at the factory near site. This phenomenon was different from other element. It may be the result by markedly decreasing of Hg contained in caustic soda as impurity since 1967.

A petroleum chemical factory had used Mn, but the concentration did not increased. As Mn solubility increase in reductive conditions and this investigation area was reported to polluted by organic matters, Mn in sediments assumed to transfer into water layer for the formation of Mn^{2+} ions.

1. 緒 言

人類の生産活動は底質に2つの変化をもたらす。1つは量的な変化で、生産活動の開始によって堆積速度は上昇し、¹⁾局所集中型の工業化ではこの傾向が大きくなる。²⁾他の1つは質的变化で、微量元素や有機物の高濃度化をもたらす。^{3) - 5)}重金属元素を例にとると、金属精錬所⁶⁾やソーダ工場の操業、⁷⁾除藻剤の使用⁸⁾などから都市化によるものまで、⁹⁾さまざまな要因で高濃度化が起こる。

大竹地先海域は、瀬戸内海の広島県域のうち、呉湾とならんで最も底質中の重金属元素濃度が高い海域である。¹⁰⁾両海域を比較すると、工業化の歴史に大きな違いがある。すなわち、呉湾は第2次世界大戦以前(戦前)から軍港として栄え、多くの造船、鉄鋼などの工場が操業していたのに対し、大竹地域には戦前は化学繊維製造工場の1社のみが立地し、現在の工場の多くは1960年代以後に立地したものである。このように比較的新しく工業化された地域の地先海域底質の重金属元素濃度が高い原因を明らかにするために、柱状試料を用いて調べたところ、

個々の元素の高濃度化は各工場の操業の歴史と密接に関係していた。また、水酸化ナトリウム中に不純物として含まれるHg量が近年低下した影響ではないかと思われる現象が工場排水口に近い地点で観察された。

2. 調査および試験方法

2.1 地域の概況^{11), 12)}

大竹市は典型的な瀬戸内海臨海工業地帯の1都市で、沿岸部に位置する市街地を除いてほとんど平坦地がなく、地域全体の林野率は81.5%で、残り18.5%のうち海岸線部分を工業地帯が占め、それを中心に商業地域、住居地域が広がっている。この市は1954年に町村合併の結果発足したもので、市制以前には1935年に操業を開始した化学繊維製造工場と1949年に操業を開始したパルプ製造工場が立地していたにすぎない。その後、重化学工業都市化をめざして工場誘致に努め、1959年にパルプ製造の1社、1962年に石油化学工業の4社、1970年に石油化学工業の1社が立地し現在に到っている。内訳を

* 広島県環境センター 〒734 広島市南区皆実町1-6-29 Hiroshima Prefectural Research Center for Environmental Science (1-6-29 Minami-machi, Minami-ku, Hiroshima, Japan 734)

Table 1 Detail of factory in Ohtake City

Factory ^{a)}	Raw material	Main product	Start yr of operation	Effluent ^{b)}	Using chemical ^{c)}
A	Sulfite pulp Acetone cyanohydrin Acrylonitril	Rayon staple Acryl ester Methacrylic resins	1935	196	NaOH, Zn
B	Wood	Pulp	1949	54	NaOH
C	Wood	Pulp	1959	39	NaOH
D	Ethylene	Polyethylene	1962	20	Cr
E	Naphtha Ethylene Acetone	Ethylene, Propylene Acetaldehyde Methyl isobutyl ketone	1962	24	Cr
F	Acetaldehyde Propylene	Acetic acid, Butyl alcohol Glycerol	1962	145	NaOH, Zn, Cu Mn, Ni
G	Propylene	Polypropylene	1962	16	
H	Propylene	Acetone cyanohydrin Acrylonitril	1970	87	Cu

a) location shown in Fig.1

b) $10^3 \text{ m}^3/\text{day}/1974$

c) include the compound

Table 1 に示す。

1975 年現在、製造業は全事業所数に対して 9.8 %, 従業員数では 50.1 % を占め、なかでも化学工業とパルプ・紙・紙加工業は製造業のうち従業員数で 77.1 %, 製造品出荷額では 92.6 % を占めている。

これらの工場の排水を受け入れる地先海域の水深は最大のところでも 20 m と浅く、南北方向へ流れる潮流も 0.5 ノット前後と遅い。大竹市の調査によれば、1972 年の年間浮遊物質負荷量は約 5,000 トンで、86 % を先に述べた 8 工場が占めている。¹³⁾ このことは底生生物相にも影響し、工場排水口を中心に無生物層が広がっている。¹⁴⁾

また、本報告で取り上げた工場に排水処理装置の設置や増強が行われたのは 1970 ~ 1973 年で、1970 年の水質汚濁防止法、1971 年の広島県および大竹市との公害防止

Fig. 1 Total discharges from factories into sea
● : effluent ○ : COD ▲ : SS

協定の締結、1973 年の瀬戸内海環境保全臨時措置法による規制強化に対応したものである。その結果、工場排水の COD および懸濁物質負荷量は **Fig. 1** に示すように 1972

Fig. 2 Map of Ohtake coastal area showing factories and sampling stations
● : sampling station A~H : factory → : draining point **Fig. 3** Appearance of core sediment in Ohtake coastal area
location of sampling station shown in Fig. 1

~ 1974 年にかけて急激に減少した。

2.2 試料の採取および試験方法

あらかじめ行った音波探査の結果をもとに、1974 年 5 月に **Fig. 2** に示す 11 地点で泥質層の厚みに応じて 100 ~ 300 cm 深さまでボーリングを行い、0 ~ 5 cm と、それ以下は 50 cm 間隔で 5 cm 厚みの試料を採取した。重金属元素の分析方法は前報と同様である。¹⁰⁾ すなわち、Hg は硝酸一過マンガン酸カリウム、その他の元素は硝酸一過酸化水素で前処理を行い、Hg は還元気化原子吸光法、As は

ジエチルジチオカルバミン酸銀を用いた吸光度法、その他の元素は直接または溶媒抽出後、原子吸光法により測定した。

3. 結果および考察

採取した柱状試料は、Fig. 3 に示すように表面近くは泥質、下層はほとんどシルト質であった。しかし、工場排水口が集中している1~3の下層の構造は複雑であ

り、1は砂質、2はシルト質と砂質、3は2層にわかれ、中間層は砂質とシルト質、下層はシルト質であった。また、表面の泥質層の厚みも、工場排水口に近い1~4および9は70~120 cm平均90 cmで、他の地点の30~70 cm平均40 cmに比べて厚かった。

重金属元素の測定結果はTable 2のとおりであり、瀬戸内海(広島県域)の沖合地点の試料から求めた対照値と比較すると、¹⁵⁾Fe, Mnを除くほとんどの元素濃度が

Table 2 Vertical distribution of heavy metals in sediment core, May 1974

St.	Depth(cm)	Fe	Hg	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn	Cr	As
1	0-5	13	0.50	0.3	12	28	8	170	200	13	5.6
	50-55	17	0.77	0.5	21	31	9	210	220	18	6.3
	100-105	10	0.47	0.2	6	9	4	45	160	6	2.2
	150-155	5.0	0.49	0.1	4	21	2	27	85	5	2.3
	200-205	5.5	0.27	0.1	3	43	2	46	94	5	1.2
	250-255	2.7	0.20	0.1	2	22	1	21	45	5	1.1
2	0-5	11	4.7	1.4	53	140	49	1000	310	65	8.9
	50-55	16	5.2	1.6	58	130	46	1100	360	63	5.5
	100-105	22	3.9	4.6	96	77	40	1400	240	47	24
	150-155	20	0.33	0.3	13	28	10	85	250	14	6.9
	200-205	17	0.24	0.3	11	31	6	74	230	9	6.2
	250-255	13	0.21	0.2	8	15	4	54	230	7	5.2
3	0-5	15	2.6	2.1	58	170	92	1400	390	88	11
	50-55	11	5.7	1.6	50	120	59	1300	360	64	11
	100-105	12	3.1	2.4	29	67	29	730	290	33	6.2
	150-155	20	0.55	0.3	15	30	11	87	250	19	5.9
	200-205	20	0.19	0.2	14	29	11	74	260	23	6.8
	250-255	23	0.30	0.2	15	30	13	74	280	25	7.7
4	0-5	27	1.8	2.4	49	45	17	630	300	30	17
	50-55	24	1.2	0.4	23	26	14	170	270	23	11
	100-105	23	0.51	0.3	17	19	13	74	280	23	7.1
	150-155	27	0.30	0.3	17	26	16	80	320	28	5.5
5	0-5	26	1.2	0.9	36	48	16	340	330	30	14
	50-55	26	0.51	0.1	19	26	17	91	320	29	8.2
	100-105	26	0.33	0.2	21	25	18	87	360	32	6.4
	150-155	26	0.22	0.2	19	25	16	83	330	28	10
6	0-5	29	1.2	1.0	38	53	25	560	380	56	12
	50-55	31	0.85	0.6	37	40	26	270	340	33	8.0
	100-105	33	0.64	0.1	22	29	23	92	340	37	9.4
7	0-5	31	1.7	1.1	45	63	26	830	370	55	12
	50-55	32	0.78	0.7	35	37	22	270	340	32	13
	100-105	28	0.63	0.3	23	28	21	100	370	35	2.0
8	0-5	28	2.4	2.6	56	73	29	1400	400	62	9.0
	50-55	30	0.70	0.3	29	30	23	210	390	34	11
	100-105	30	0.24	0.2	22	25	22	93	420	39	6.8
9	0-5	26	2.9	6.8	120	75	18	3000	320	33	41
	50-55	28	4.2	1.1	56	42	17	770	320	28	26
	100-105	26	0.23	0.2	16	23	13	78	300	19	10
10	0-5	27	2.8	4.0	84	89	24	1700	360	40	31
	50-55	27	1.2	1.1	39	37	19	320	360	39	14
	100-105	29	0.21	0.3	20	23	20	88	370	37	8.8
11	0-5	29	1.5	1.2	45	54	21	440	350	35	17
	50-55	30	0.44	0.3	25	32	20	140	360	35	11
	100-105	31	0.23	0.3	21	26	19	99	370	36	9.5
Control value ^{b)}		23	0.12	0.45	43	28	19	88	270	29	

Fe:mg/g/dry sediment, another elements: $\mu\text{g/g}$ /dry sediment

a) location shown in Fig. 1

b) see ref.

表層部に近づくにつれて急激に上昇した。垂直濃度分布からみると、Hg, Znを含む複数元素の濃度が同時に上昇しはじめた地点と、Hg濃度が上昇し、それより遅れて他の元素濃度が上昇した地点にわかれ、地域的に2分された。前者は8~11, 後者は1~7である。

8~11では、最初にHgおよびZn濃度が、それと同時にやや遅れてCd, PbおよびAs濃度が上昇し、Cuは表層部のみが、Crは8の表層部が高かった。この近くには化学繊維製造のA工場および石油化学のH工場があり、操業を開始したのは1935年と1970年である。A工場は、パルプからアルカリセルロースさらにはビスコースを製造する際に水酸化ナトリウムを、ビスコースから再生繊維を製造する際に硫酸亜鉛を使用しており、H工場では、プロピレンからアセトンシアヒドリンを製造する過程でCuを使用している。水酸化ナトリウムには不純物としてHgが含まれており、藤井は「電解法でのHgの損失量はソーダ1tあたり150~280gであり、その1~8%が製品への混入量である。しかし、1968年以後Hg放出の削減がはかられ、損失量は2~8gまで減少し、最新の工場の水酸化ナトリウム1tあたりの製品への混入量は0.02gである(パルプ関係での防腐のためのHg剤使用は我国ではほとんど例がない)」と報告している。¹⁶⁾凝集沈殿等の排水処理が行われる以前には再利用が可能なもの以外はそのまま排出されていたことを考えると、重金属濃度の垂直分布は工場の操業開始時期と触媒等の使用実態をよくあらわしている。Cd, PbおよびAsの濃度分布はZnに類似しているがA工場では使用していない。CdおよびPbはZn中に不純物として含まれることが知られており、¹⁷⁾Asも含めたこれらの元素の高濃度化は、硫酸亜鉛に由来するものと思われる。

1~7の場合、深部から濃度が上昇したのはHgで、表層近くではFe, Mnを除くほとんどの元素の濃度が上昇した。しかし、地点や元素によってやや異なり、2はHgと同深度から他の元素の濃度も上昇し、1, 4, 5のCr濃度は下層とほとんど差がなかった。工場の操業開始はパルプ製造のBおよびC工場が最も古く、それぞれ1949年と1959年で、D~Fの石油化学工場はすべて1962年である。このうち、BおよびC工場は原木からパルプあるいは紙を製造する際に水酸化ナトリウムを、F工場はアセトアルデヒドから酢酸やブタノールを製造する際にCu, Mn, 水酸化ナトリウム、ナフサから有機酸を製造する際にMn, Ni, プロピレンからアクロレインやグリセリンを製造する際にCu, Zn (Znは1968年までの触媒)を、DおよびE工場は冷却水パイプの防腐にCrを使用している。B工場が他の石油化学工場より13年早く操業を開始した点からみると、すべての地点でHg濃度の上昇が優先するはずであるが、2は他の元素の濃度も同時に

上昇し、3にもこの傾向がうかがえた。これは、B工場の排水が1962年の途中まで約70,000 m³の潮遊池を経由して大竹港(1~3の部分)に排出されていたことと、港内のしゅんせつが行われたことによる。大竹港の約 $\frac{1}{2}$ の面積にあたる潮遊池は沈殿池の役目を果たしており、1962年以前はそれ以後よりも排水の海域底質に与える影響がはるかに小さかったと考えられる。このことは1960年に行われた潮遊池のしゅんせつ工事で除去された汚泥量が54,900 m³(約78 cm厚みに相当)にものぼったことで明らかである。ほぼ同時期に大竹港内のしゅんせつも行われ、表面の底質が除去された。したがって、港内の試料は1960年以後に堆積したものともみせる。ここでは、重金属濃度の垂直分布は、工場の操業内容等だけでなく過去のしゅんせつの歴史もあらわした。

MnはF工場で使用しているにもかかわらず濃度の上昇が認められなかった。還元性の条件下ではMn²⁺となって水への溶解性が増加する。¹⁸⁾この海域、特に工場排水口の近くは有機物による底質の悪化が報告されており、^{14), 19)}底質から水質への離脱のためにMn濃度が上昇しなかったものと思われる。

Hg濃度は工場排水口に近い1~3および9では50~55 cmが最も高く、他の地点では0~5 cmの方が高かった。このような一定の傾向はHgにのみみられた現象である。1例をFig. 4に示す。Hgの場合、水酸ナトリウム中へ

Fig. 4 Vertical distribution of Hg at core location, 2, 3, 8, 9 and 10

の混入量が近年急激に減少したことは前述した。この事実と今回の調査結果を併せて考えるとHg混入量の低下の影響が工場排水口に近い地点であらわれたものと思われる。

4. 結 論

1) 高濃度を示した元素の種類と、工場で使用し、あるいは工業薬品中に不純物として含まれる元素の種類とは良く一致し、その濃度分布は工場の立地状況や操業開始順位を反映していた。

2) Hgの高濃度化は水酸ナトリウム中の不純物が原因のものであるが、工場排水口の近くでは他の元素と異

り、50～55 cmよりも0～5 cmの方が低かった。1968年以後ソーダ中のHg混入量が急激に減少した影響が工場排水口近くで観察されたものと思われる。

3) Mnは使用されているにもかかわらず濃度上昇が認められなかった。有機物による底質の悪化が指摘されており、 Mn^{2+} となって水中へ離脱したためと思われる。

(原稿受理：昭和56年7月1日)

— 引 用 文 献 —

- 1) R. J. Mudie (1980) Pollution evidence for historic sedimentation rates in California coastal marshes. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 10, 305-316.
- 2) 関野正義, 西沢睦雄, 野田正志, 高橋昭則, 奈良忠明, 高橋克雄, 今武純, 小山田久美子 (1979) 閉鎖性水域の水質・底質汚染の解明, 八戸第一港について。青森県公害センター所報, 4, 110-119.
- 3) G. C. Bortlenson and G. F. Lee (1975) Recent sedimentary history of lake Monona, Wisconsin. *Water, Air, Soil Pollution*, 4, 89-98.
- 4) A. L. W. Kemp and R. L. Thomas (1976) *ibid.*, 5, 469-490.
- 5) 小林節子, 宇田川理 (1974) 湖沼における底質汚染物質の蓄積について, 特に手賀沼底質の実態と汚染過程。用水と廃水, 16, 579-586.
- 6) 多田史, 富重久美子, 谷原崇生, 横山功一, 鈴木静夫 (1973) 河川底質土の重金属分布 (第1報) 安中市及び高崎市を中心とした碓氷川の底質土。衛生化学, 19, 260-265.
- 7) 中西弘, 浮田正夫, 前田恵子 (1973) 徳山湾の水銀汚染量について。水処理技術, 14, 915-925.
- 8) S. Kobayashi and G. F. Lee (1978) Accumulation of arsenic in sediment of lakes treated with sodium arsenite. *Environ. Sci. Technol.*, 12, 1195-1200.
- 9) E. R. Christensen and J. Scherfig (1978) Metals from urban runoff in dated sediments of a very shallow estuary. *ibid.*, 12, 1168-1173.
- 10) 村上剛, 貴田晶子, 中井美代子 (1977) 底質中の重金属元素に関する研究 (第2報) 瀬戸内海 (広島県域) 汚染状況。水処理技術, 18, 1023-1031.
- 11) 広島県 (1978) 大竹地域公害防止計画実績等調査。
- 12) 大竹市 (1977) 市政要覧おたけ。
- 13) 大竹市公害課 (1975) 大竹市の公害の現状と対策 (第9報)
- 14) 波多野幸太郎, 木村知博, 溝上昭男, 橋本俊将, 川西正衛 (1973) 大竹沿岸域漁場環境調査 工場排水の影響について。広島県水産試験場研究報告, 4, 85-124.
- 15) 村上剛, 貴田晶子, 中井美代子, 松永昭二 (1975) 底質中の重金属元素に関する研究 (第1報) 対照値の選択。衛生化学, 21, 275-281.
- 16) 喜田村正次, 近藤雅臣, 滝沢行雄, 藤井正美, 藤木素士 (1977) 水銀, pp. 30-32, 講談社サイエンティフィク, 東京。
- 17) 渡部亮, 高橋正夫 (1968) 非鉄金属の実際知識, pp. 225-227, 東洋経済新報社, 東京。
- 18) 小山忠四郎 (1975) 底質と富栄養化について 生物地球化学的知見。公害と対策, 11, 513-523.
- 19) 清水徹, 中井美代子, 伊達悦二, 橋本敏子, 信宗正男, 妹尾正登, 白根義治 (1978) 大竹沿岸の有機排水による底質汚染。用水と廃水, 20, 169-187.

— 日本水質汚濁学会自由集会 —

「地方公害研究機関研究者懇話会」

1. 日 時：1982年3月18日(木) 18時～20時
2. 場 所：日本都市センター内
日本水質汚濁学会会場内
3. テーマ：行政調査を通しての水質汚濁研究
4. 世話人：川 原 浩 (東京都公害研究所)
北 村 弘 行 (兵庫県公害研究所)