水俣湾における海水中懸濁態総水銀と浮遊懸濁物の 粒度分布との関係について

Relationship between Particulate Total-Mercury in Seawater and Grain Size Distribution of Suspended Solids in Minamata Bay

矢野真一郎¹・久野彰大²・川瀬颯人²・松山明人³・田井 明⁴
Herawaty RIOGILANG²・多田彰秀⁵・園田育子⁶・谷口陽子⁶

Shinichiro YANO, Akihiro HISANO, Hayato KAWASE, Akito MATSUYAMA, Akira TAI
Herawaty RIOGILANG, Akihide TADA, Ikuko SONODA and Yoko TANIGUCHI

We have been conducting monthly sea water sampling to detect particulate/dissolved mercury at three sites in Minamata Bay from 2006. After 2010, LISST-100X was applied for measurement of vertical profile of suspended solid grain size distribution. Also, highly resolved core sampling of bottom sediment at about 100 sites and deposition rate measurement were carried out. As a result, the followings were clarified: i) Correlation between SS grain size characteristics and particulate total mercury concentration was confirmed; ii) Spatial distributions for median grain size and water content of bottom sediment and deposition rate of SS were detected.

1. はじめに

熊本県水俣市に位置する水俣湾では、1977年から14年間にわたって熊本県が行った環境修復事業において水俣病の原因物質である水銀について、総水銀濃度25ppm(乾重量)以上の底質を全て浚渫し、埋立地に封入することで安全な状態が保たれている。現在でも未浚渫海域を中心に微量な10ppm以下の総水銀が底質中に残留しており(Tomiyasuら, 2006)、これらが八代海南部に拡がっていることが報告されている(Tomiyasuら, 2000)。微量水銀のリスクについては、生物濃縮によって蓄積が起りやすいマグロや鯨などの大型魚類・ほ乳類等に関する妊婦への摂取制限勧告が行われている。したがって、海洋に放出された微量水銀のリスク管理を行う上で、水銀動態を把握するために将来的な動態予測を可能とする数値モデルの開発が必要とされている(Rajarら, 2004など)。

著者らは、数値モデル開発のベースとなるデータを取得することを目的として、2006年より月に1度の頻度で海水サンプリングによる水銀濃度、海洋構造(塩分、水温)、DO、濁度などの鉛直分布の測定を継続してきた。これらのうち、2006～2007年のデータ($n=173$)から海

水中の総水銀は溶存態($0.43 \pm 0.14\text{ng/L}$)と比べて懸濁態($3.04 \pm 2.96\text{ng/L}$)が1オーダー大きいことが示されている(Matsuyamaら, 2011)。これは、水銀の輸送を考える上で懸濁態が支配的であることを意味している。そこで、懸濁態総水銀輸送のモデリングにおいて重要となる懸濁態総水銀濃度と浮遊懸濁物(SS)の粒度(すなわち、比表面積)との関係性を明らかにすることを目的として、SS粒度分布を現場で直接測定可能なLISST-100Xを導入し、SS粒度分布の鉛直構造を同時測定してきた(矢野ら, 2012a)。また、矢野ら(2012b)は2010年と2011年に実施した湾内約30地点におけるコアサンプリングから得られた底泥の粒度分布特性とSS粒度分布の関係について報告している。

本論文では、2011年末までに得られたSS粒度分布データと海水中の懸濁態総水銀濃度との相関性について、データ群のグループ分けの統計的有意性を確認できるエントロピー法を適用して検討したので報告する。また、2012年には過去2回と較べて3倍以上となる湾内および周辺海域の約100地点で底泥のコアサンプリング調査を実施したので、それらの詳細な分布状況についても併せて報告する。

2. 現地観測について

(1) 定期採水観測について

2010年の10月24日, 11月21日, 12月22日, 2011年の3月6日, 4月3日, 5月18日, 6月18日, 7月17日, 8月28日, 9月28日, 10月26日, 11月27日, ならびに12月

1 正会員 博(工) 九州大学准教授
大学院工学研究院環境社会部門
2 学生会員 九州大学大学院工学府海洋システム工学
専攻
3 博(農) 環境省国立水俣病総合研究センター
4 正会員 博(工) 九州大学助教 高等研究院
5 正会員 博(工) 長崎大学教授 大学院工学研究科
6 環境省国立水俣病総合研究センター

23日の計13回定期採水調査を行った。観測日は中潮であった2011年11月27日を除き全て大潮であり、観測は湾内水が湾外へ流出する下げ潮の最強時の前後1時間で行われた。調査地点は、図-1に示す水俣湾内のSta.1（平均水深22m）、Sta.2（14.9m）、Sta.3（13.5m）の3地点である。各地点で、表層（バケツ採水）、海面下6m、10m（Sta.3は無し）、海底面上1m、ならびに10cmの全5層からポンプに接続したテフロン製ホースを用いて2Lの海水をガラス瓶にサンプリングした。採水深度の確認は、ホース先端に取り付けたCTD装置（YSI6600）の水深データを船上でモニタリングし、想定した深度に達した後に、ホース内の水が入れ替わる程度の時間を排出した後にサンプリングしている。また、海底面上10cmの層については、自作したアクリル製の装置をホース先端に接続し、海底面上10cmの位置から確実に採水を可能にしている（矢野ら、2012a）。採水サンプルの調査項目は、海水中の懸濁態・溶存態の総水銀とメチル水銀の水銀4態、ならびにSS濃度であるが、本論文では懸濁態総水銀のみに注目する。サンプルは採水作業終了後、帰港してすぐに国立水俣病総合研究センター（港から車で約15分）へ運び込み、直ちに濾過作業を行っている。また、栄養塩類（無機N,PとT-P,T-N）およびTOCを測定するための原水と濾過水（0.45 μ m, ミニザルト使用）のサンプリング（PP容器, 30mL）も同時に行っている。このサンプルは、冷暗状態で九州大学まで持ち帰り、冷蔵保存している。なお、本論文ではこれらの栄養塩等のデータについては紹介しない。

図-1 定期採水地点

図-2 底質コアサンプリング地点

並行して多項目水質計（JFEアレック社製, AAQ1183）による海洋構造（塩分、水温）・溶存酸素濃度DO・濁度などの測定、ならびにLISST-100X（Sequoia Scientific社製）による浮遊懸濁物（SS）の粒度分布の鉛直分布測定を実施した。LISST-100Xは粒度の測定レンジ2.5～500 μ mのタイプを使用した。測定結果は測定レンジをlogスケールで36分割した各分画毎の体積濃度として出力される。サンプリング間隔を1sに設定し、測器本体をロープで釣り上げて、観測船上から人力でゆっくりと水中へ降ろしていき、海底に着底後にゆっくりと海面まで引き上げた。概ね0.2m/s程度の速度で昇降がされており、1m層厚内に5～6点の粒度分布が測定された。測器には水圧センサーも付属されており測定深度が明らかであることから、SS粒度分布の鉛直構造が測定できる。

(2) 底質コアサンプリングについて

2012年4月24～26日、ならびに同年5月18日に図-2に示す湾内外の約100地点において底質コアサンプリングを実施した。サンプリングは重力式のコアサンプラー（離合社製）により行い、得られたコアより10cm厚で3層をサンプリングした。

写真-1 セディメント・トラップ

砂質成分が多い地点ではコアが採取できないため、エッグマンバーge採泥器により海底面付近の底泥を採取した。特に、観測船上で採取した底質から表面部分である

と確認できる部分から、サンプルとして採取された。なお、湾内数カ所では珊瑚が生息していたためサンプリングを行っていない。

採取されたサンプルは、土の粒度・物理試験のための試料調製 (JIS A 1201 T-1979) に準じて常温の室内で十分に乾燥させ、レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-3100, 島津製作所製, 測定レンジ: 0.05~3000 μ m) により粒度分布が測定された。また、含水比を土の含水比試験 (JIS A 1203) に準じて測定した。さらに、底泥中の総水銀濃度も測定したが、本論文では紹介しない。

一方、2012年4月24日8:30~4月26日13:50の期間 (約53時間) に、写真-1に示すセディメント・トラップをSta.1近傍の海底に沈設し、浮遊懸濁物の堆積速度を測定した。なお、2011年12月にも同地点で約27時間の測定を行っている。底引き漁などの関係から、漁協の許可が得られた測定地点を採用している。トラップ部分の筒の直径は5cm、口の底面からの高さは30cmである。

3. 観測結果と考察

(1) SSの粒度分布構造について

本論文で対象とする採水調査日全体 (計13回) で、懸濁態総水銀濃度が測定された海水塊に対して、SS粒度分布データが測定されたものとして $N=112$ 組が存在していた。粒度分布の特徴を評価する指標は、中央粒径や標準偏差など多数が考えられる。今回は、各SS粒度分布データから、中央粒径 D_{50} 、標準偏差 σ 、ならびに歪度をそれぞれ算出し、それらをもとに順に数を増やしながら特性によるグルーピングを試みた。特に、いかなるグループ数に分類するのが統計的に有意な方法であるかを判定する必要がある。今回のように粒度分布のような分布特性を有するものデータとしてを取り扱う場合に、Forrest・Clark (1987)、Orpin・Kostylev (2006)、岡田ら (2009) はエントロピー法を適用することを提案している。さらに、Mikkelsenら (2007) は、アドリア海においてLISST-100とデジタルフロックカメラを併用した測器を用いて、SSの粒度分布と沈降速度の観測を行い、エントロピー法を適用した解析を実施している。本論文でも、同手法を適用してグループ化を行い、得られた各グループに対応する懸濁態中の総水銀濃度データとの相関性を調べた。

a) エントロピー法の概要

J 個にサイズ分割された N 個の粒度分布 (Y_{ij} : $i=1\sim N$, $j=1\sim J$) に対する不等度合い I_T は次式で表現される。

$$I_T = \sum_{j=1}^J Y_j \sum_{i=1}^N Y_i \log NY_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、

$$Y_j = \sum_{i=1}^N Y_{ij}, Y_i = \frac{Y_{ij}}{Y_j} \quad \dots\dots\dots (2)$$

である。

そして、 N 個のデータが R 個のグループに分けられた時、グループ間の不等度合い I_B は次式で表される

$$I_B = \sum_{j=1}^J Y_j \sum_{r=1}^R p_{jr} \log \left(\frac{p_{jr}}{N_r / N} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$p_{jr} = \frac{\sum_{i \in r} Y_{ij}}{Y_j} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 N_r は R 個のグループ中のグループ r のデータ数である。

グループ化の最適化過程では、各グループ内の不等度合い I_T が小さく、グループ間の不等度合い I_B が大きくなるように、データはグループ化される。さらに、グループ化された結果が、元の全データの特徴をどの程度説明しているかは、次式で示される R_s で表される。

$$R_s = \frac{I_B}{I_T} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

グループ数 R が多くなれば、 I_B は I_T に近づき、 R_s は100%に近づく傾向が一般的にある。また、グループ数 R をデータ数 N と一致させた場合には理論的に100%となる。

b) エントロピー法によるグループ化の結果

エントロピー法により得られた R_s とグループ数との関係を図-3に示す。図中に同じグループ数に対して異なる R_s が見られるのは、グループ数が同数であっても異なるグループ分けが可能であるためである。

最適なグループ数を決定する方法は、C-Hの分散比基準を用いる方法 (Calinski・Harabasz, 1974) やK-mean法と呼ばれるノンパラメトリックな統計的手法などいくつかが提案されている。本来は R_s の数値が大きいグループ数を選べば良いが、それでは多くのデータ数を少ないグループに分けるというグループ化本来のメリットが失われてしまう。このため、本論文では R_s の増加率が小さくなるグループ数を選択する手法を用いた。今回の結果では、グループ数を8と13とした場合に増加率が小さくなるので、これらのグループ分けに対して、各グループに

図-3 グループ化の最適化指標 R_s

含まれる粒度分布データに対応する懸濁態中の総水銀濃度との比較を行った。なお、今回の解析では分割したグループ内にデータが含まれない場合があったため、グループ数を1つずつ増やすことができなかった。今後、さらにデータの蓄積が進めばこの問題は解消されるものと見込まれる。

c) エントロピー法によるグループ化の結果

ここでは、紙幅の関係上グループ数13の場合のみを示す。各グループが持つ粒度分布の特徴を表-1に示す。次に、各グループに含まれる粒度分布データと対応する懸濁態総水銀濃度との対応関係を図-4に示す。サンプル数が多いグループ、すなわちグループ2, 3, 4, 8については中央粒径 D_{50} が小さいほど水銀濃度が高い傾向がある。これより、本検討に用いたデータの範囲では懸濁態総水銀濃度がSS粒度分布に対する依存性を弱いながら持っており、粒径の小さい粒子が狭く分布している状況で懸濁態総水銀濃度が高くなる傾向性があることが統計的に示された。

この結果は、現在開発を進めている水俣湾の水銀動態予測モデルにおける懸濁態総水銀の輸送過程において、SSの粒径分画を考慮すべきかどうかを判断する基礎資料にできるものであるが、現在継続中の観測結果を加えてサンプル数を増大させて、最終的な結論を出す必要がある。本来は、採水サンプルを遠心分離して粒径の分画に分割し、それぞれ水銀濃度を測定することができれば明確になるが、水銀濃度が ng/L オーダーであることから現実的には数十Lの採水が必要になるなど測定が困難であるため、このような統計手法を用いた。

(2) 底質の粒度分布等の構造について

図-5に表層(0-10cm層)についての底質粒度分布から得られた中央粒径 D_{50} の平面分布を示す。波あたりが強い恋路島(図中の北西に位置する島)周辺と最湾奥部に相当する袋浦の入り口周辺など流れが強くなる狭窄部で砂質が見られる。その他の地点は、中央粒径値はシルト($5\sim 75\mu\text{m}$)の範囲であり、泥質であることが分かった。ここでは示さないが、底泥表面から30cmまでの範囲では深さ方向に顕著な分布は見られず、おおむね表層と同様な粒度分布をしていた。水平分布については、北側湾口から流入する比較的流速の大きい流れの影響を受ける領域で粒径が粗い傾向が見られた。西側湾口周辺は流速が比較的小さいため粒径が細かいようである。

同様に含水比の平面分布を図-6に示す。ここでは砂質の地点は省いている。一般的に見られる傾向であるが、粒径の細かい底泥が堆積した領域の含水比が高い値を示している。これらは過去2回の分布と大きくは変わっていないが、北側湾口部周辺などに局所的な変化が見られた。台風の直撃などは3回の観測の間になかったこ

表-1 各グループの特性

グループNo.	N_r	$D_{50}(\mu\text{m})$	$\sigma(\mu\text{m})$	尖度
1	5	$189<$	$100\sim 150$	<1.1
2	21	<189	$100\sim 150$	<1.1
3	20	<189	$150<$	<1.1
4	10	<189	<100	$1.1\sim 1.7$
5	4	<189	$100\sim 150$	$1.1\sim 1.7$
6	2	$189<$	<100	$1.7<$
7	4	$189<$	$150<$	$1.1\sim 1.7$
8	28	$189<$	$150<$	<1.1
9	6	$189<$	<100	$1.1\sim 1.7$
10	3	<189	<100	$1.7<$
11	7	$189<$	$100\sim 150$	$1.1\sim 1.7$
12	1	<189	<100	<1.1
13	1	$189<$	$150<$	$1.7<$

図-4 各グループの懸濁態総水銀濃度 (mean $\pm$ SD)

図-5 底質の中央粒径分布 (0-10cm層)

図-6 底質の含水比分布 (0-10cm層)

とから、大きな変化がなかったようである。

最後に、セディメント・トラップで測定された堆積速度の測定結果は、2012年観測では $0.016\text{kg/m}^2/\text{day}$ であった。また、2011年に実施した約1日での値は $0.01\text{kg/m}^2/\text{day}$ であり、両者はおおむね同じ値を示した。ただし、ここで用いている堆積速度は単位面積・単位時間あたりの沈降量であり、コアサンプルから鉛同位体などを用いて測定される堆積速度や沈降量から浸食量を差し引いたネットの値ではないことに注意を要する。

これらの情報は数値モデルにおける底泥輸送モデルの計算条件の設定や計算精度の検証に利用できるものである。また、ここでは底泥中の水銀濃度については議論しないが、今後SS中の水銀濃度との関係などについて詳細に検討する必要がある。

4. まとめ

水俣湾内の定点3地点における定期的な採水サンプリングによる懸濁態総水銀測定とSS粒度の鉛直分布構造の調査結果についてエントロピー法を援用した統計解析を実施した。また、湾内約100地点の底質コアサンプリングと堆積速度の測定調査を行った。その結果、以下のような内容を得た。

- (1) 海水中の浮遊懸濁物SSの粒度分布と海水中の懸濁態総水銀濃度との間の相関性について調べた結果、懸濁態総水銀濃度にはSS粒径への依存性が確認された。
- (2) 高密度なサンプリング地点を設定した底泥のコアサンプリングを実施した。サンプルから粒度分布および含水比が測定され、現在の水俣湾内の底泥の空間特性が把握された。
- (3) 水俣湾内において、浮遊懸濁物の堆積速度の測定を2回実施し、同程度の値である $0.01 \sim 0.016\text{kg/m}^2/\text{day}$ を得た。

ここで得られた結果は、現在開発中の水俣湾の微量残留水銀動態予測のための数値モデルにおいて、モデルパラメータの設定や計算条件の設定、ならびに計算精度の確認などに利用していく予定である。

謝辞：本研究は、環境省国立水俣病総合研究センターによる平成24年度総合的水銀研究推進事業「水俣湾沿岸域に放出された残留水銀の動態予測：コンピュータ・シミュレーションによる数値モデルの開発」(研究代表者：矢野真一郎)、ならびに科学研究費補助金基盤研究(B)「海水中における水銀の有機化(メチル化)反応に及ぼす環境要因の影響に関する研究」(研究代表者：松山明

人)により実施された。現地調査において、水俣市漁業協同組合(岩崎巧組合長)、九州大学工学部地球環境工学科環境流体力学研究室、ならびに長崎大学工学部水圏環境システム研究室の学生諸氏に献身的に協力頂いた。また、底質サンプルの粒度分布測定において九州大学工学部地球環境工学科地盤工学研究室(安福規之教授)に測定装置を利用させて頂いた。ここに記し、深甚なる感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 岡田知也・N.T. Mong Trinh・古川恵太(2009):粒度分布形状に基づいた底泥分布図の提案-東京湾を例として-, 海洋開発論文集, 25巻, pp.401-406.
- 矢野真一郎・田井 明・矢野康平・松山明人・藤原竜二・多田彰秀・園田育子・Herawaty Riogilang (2012a):水俣湾における海水中の水銀の形態と輸送に関する現地調査, 土木学会論文集B1(水工学), Vol.68, No.4, pp.I-1567-I-1572.
- 矢野真一郎・田井 明・久野彰大・松山明人・矢野康平・多田彰秀・Herawaty RIOGILANG (2012b):水俣湾における浮遊懸濁物の粒度分布特性について, 土木学会論文集B2(海岸工学), Vol.68, No.2, pp.I-961-I-965.
- Calinski, T. and J. Harabasz (1974): A dendrite method for cluster analysis, Communications in Statistics, Vol.3, No.1, pp.1-27.
- Forrest, J. and N.R. Clark (1989): Characterizing grain size distributions: evaluation of a new approach using a multivariate extension of entropy analysis, Sedimentology, Vol.36, pp. 711-722.
- Matsuyama, A., T. Eguchi, I. Sonoda, A. Tada, S. Yano, A. Tai, K. Marumoto, T. Tomiyasu and H. Akagi (2011): Mercury Speciation in the Water of Minamata Bay, Japan, Water, Air and Soil Pollution, Vol.218, pp.399-412.
- Mikkelsen, O.A., K.J. Curran, P.S. Hill and T.G. Milligan (2007): Entropy analysis of in situ particle size spectra, Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol.72, pp.615-625.
- Orpin, A.R. and V.E. Kostylev (2006): Towards a statistically valid method of textual sea floor characterization of benthic habitats, Marine Geology, Vol.225, pp.209-222.
- Rajar, R., D. Zager, M. Cetina, H. Akagi, S.Yano, T. Tomiyasu and M. Horvat (2004): Application of three-dimensional mercury cycling model to coastal seas, Ecological Modelling, Vol.171, pp.139-155.
- Tomiyasu, T., A. Nagano, N. Yonehara, H. Sakamoto, Rifardi, K. Oki and H. Akagi (2000): Mercury contaminant in the Yatsushiro Sea, south-western Japan : spatial variations of mercury in sediment, Sci. Total Environ., Vol. 257, pp. 121-132.
- Tomiyasu, T., A. Matsuyama, T. Eguchi, Y. Fuchigami, K. Oki, M. Horvat, R. Rajar and H. Akagi (2006): Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan, Sci. Total Environ., Vol.368, pp. 283-290.
- Woolfe, K.J. and K. Michibayashi (1995): "Basic" entropy grouping of laser-derived grain-size data: An example from the Great Barrier Reef, Computers & Geosciences, Vol.21, No.4, pp.447-462