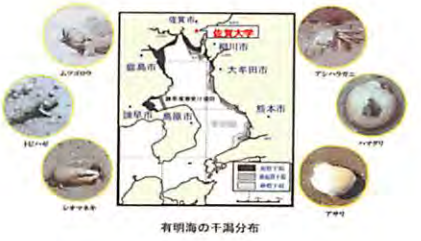
有明海のニゴリと干潟の機能

佐賀大学　田端　正明

佐賀大学の田端です。今日来て頂いている方は何度もお会いし、お顔を拝ませて頂き、私の顔を見れば又あの話かなとお分かりになるかもしれませんが、全体の話を少し前半にして、後半には最近のデータとそれから研究用データのところをお話したいと思います。

有明海につきましては、ご存知のようにこの様な干潟があって、ムツゴロウが居たりアゲマキが居たりというのは周知の事であります。多くの講演者も同じ様な事をこの講演会で申し上げられたと思います。有明海の問題は 2000 年に起こったのですが、これにございます様に有明海の問題が起こる前の 1999 年に私は干潟が重要ですよという話雑誌に書いたのです。そう致しますと、一旦は本当かとたてをつけ、クエスチョンをつけろというぐらい、有明海の干潟が重要であるという事はあまり認識をされていなかった。その後 1998 年の学会講演でたまたま、西日本新聞で新聞の紙面にこういう事を干潟の重要性を書いて来た。その時も未だ、環境という立場から干潟の重要性を述べて、それが新聞に載ったわけであります。ところが 2000 年に有明海の諫早湾の堤防が出来てから、海苔が取れなくなったとかいう事になって、一躍有明海が全国的な関心を得られる様になりました。私もその時には昔の事を皮肉っぽく書いたのですが、こういう時にこういう論文を書く時に、有明海のようなローカルの問題というのはそれ程たいして重要じゃないだろうと皆さんあんまり関心ないかもしれませんが、干潟は。しかしながら、そういう諫早湾の締め切りというのが、フルギロチンの様にドラマティックにテレビに写されたので皆さんその頃はよくご存知でしょうけれども、そういう話は。従ってその頃は未だ干潟の問題が、有明海の問題が発生する前でありました。私はその頃から泥を取って、泥がどういう金属を含んでいるか、或いは有明海を比較する為に唐津、玄界灘の所の泥を取ってそれを分析しております。

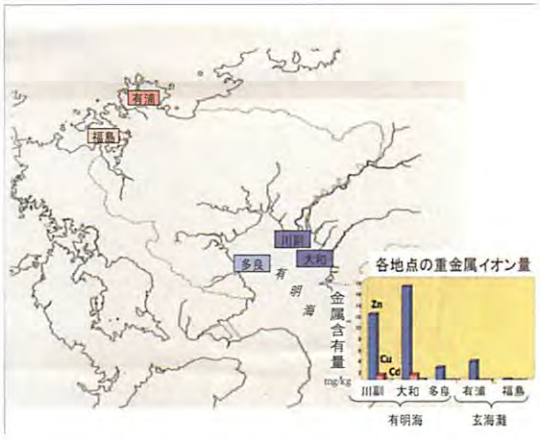
これが最初の頃の分析のデータです。こういうことがわかります。この頃はまだ原子吸光法がそれほど立派では有りませんので、代表的な金属である亜鉛、定性の亜鉛というのが

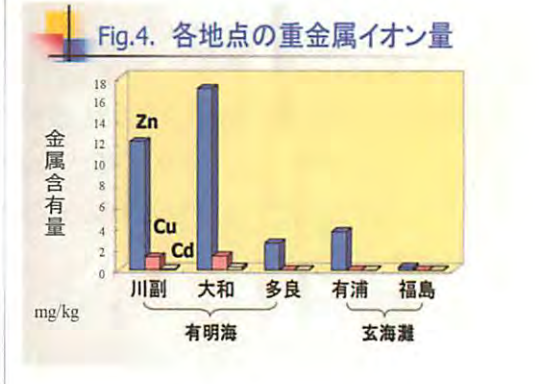


有明海の干潟分布

ありますが、亜鉛で見ますと有明海と玄界灘では全然違う。又場所によっても亜鉛の含有量は泥中の川副とか福岡、大和に比べてかなり少なくなっているのが解ります。

それから、玄界灘でも福島、いろは島は有名なのですがやはり金属を含んでいない。しかしながら同じ玄海灘でも汚染化が起こっている所は少し入っている。これはデータを見ただけでも違いがわかって、干潟の方が泥が金属が有るという事が良く解るわけであります。このようにして泥を取りまして実際に取ってきたのは泥と浅い場所でアサリを取って原子吸光法により分析法を使って振るい出しました。その結果、先程申しました様に有明海では高い濃度が泥の中に亜鉛、亜鉛メッキの亜鉛です、亜鉛が沢山入っているのは銅も入っていますし、カドミウムも入っています。これは地球上の構成元素でありますから必ず我々は避けることは出来ません。その含有量は地域によって非常に違う。有明海の泥の方が金属を濃縮するという事を報告を致しました。詳細は、機構は省きますがどうして泥の中に金属が濃縮されるかという事は、重金属が泥の中のカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムとイオン交換反応が起こって、丁度砂の中に水を通すと砂から出てきた水は非常に綺麗であると同じように有明海の泥の中にイオン交換がおきて金属が少ないことがわかります。詳細な機構については省略を致します。又同じようにアサリも測りましてこれから簡単にアサリを分析してアサリの中の亜鉛を測る。これもまた逆じゃないですかと言われたのですが、先程示しましたように青で示している所が潟の中の泥の中の金属です。泥の中の金属がこうあって潟土が沢山金属を含んでいます。ところが、そこから採ったアサリはかえって亜鉛も少ない。きれいな海である福島では泥は含まない。泥は金属を余り含まないけれどそこで取れるアサリはかえって含むという事が分かります。勿論、それ以外にカドミウムもやりました。それから銅もやりました。亜鉛ぐらいですと、亜鉛は特に人間の体には重要ですから、これはそれ程風評被害にもなりませんから結果として報告致しました。福島は亜鉛、泥は少ないけれど、きれいな海の所はこうやって亜鉛がアサリの中に沢山含んでいる事が分かりました。これは普通の高等学校の学生でも、武雄高校でも、サイエンス・パートナーシップで実験を致しましたが、泥を二種類持ってきて銅金属を入れるとどちらが、多く金属を吸着するかを見る事が出来ます。その中にアサリを入れて、どちらが早く死ぬかという事も実験致しました。つまり海の中にあ

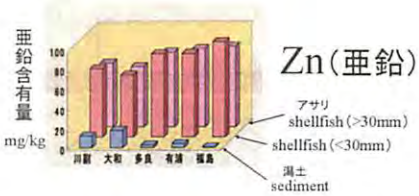




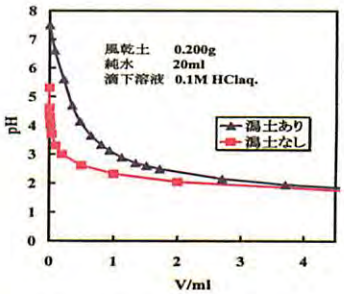
る金属が流入すると、これはその金属が干潟があると干潟が全部吸着してしまう。海水の中には金属の濃度が減少して、その結果、そこに棲む、生息する生物の濃縮が小さくなるという事をアサリで示した。銅があるとアサリは死にますが、浮泥が金属を捕まえて干潟に濃縮するからです。アサリは、実際に泥も食べますが海水中の金属が少ないので濃縮が少ないだろうと思います。もちろん泥も吸いますが泥も取ってそのまま泥として外に排出しますから、干潟のようなものはむしろ泥を食べさせてもそのまま、糞として出ますからアサリが海を綺麗にするという時に、アサリが海を綺麗にするのは勿論プランクトン、有機物類を食べますがニゴリのものも取る。ニゴリのものは見かけ上綺麗になります。
しかしながら金属はアサリの中に濃縮をされてまいります。泥の干潟のようなものが入ってくると、糞となってかなり有機物を作ってまいります。

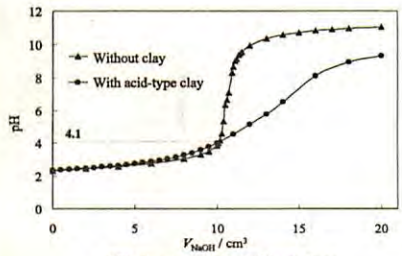
もうひとつの機構は干潟は、泥に蒸留水を加えましてこれに塩酸を加える。そうしますと普通に赤で示したのが蒸留水、蒸留水に塩酸を加えますと PHの値がどんどん下がってくる。ところが海水に泥を加えますと PH が非常に下がるのが顕著であります。これは逆にどういう事かといいますと、良く言われるように酸処理剤が万が一海に流れたとしましょう、そうすると PH の効果というのは普通よりも、普通の純水よりも下がらない。濁っている方がいいのです。綺麗な海でしたらそういう効果がありませんから、例えば汚い川だとしたら、酸処理剤が流れたら下がるかもしれませんが、有明海の場合には酸処理剤を少し撒いたとしてもそれほど PH は下がらないという事がわかります。それはどうしてなのかと言いますと、例えば皆さんご存知のように中和剤が、中和生成物、これは現実の泥が入っている。泥では逆にアルカリを加えても PH はそれほど上がらないという効果があります。次に行きます。どうしてそういう風なことが起こるかということを示しますと、泥自身が酸解離反応が起こってアルミニウム、ベータ塩、OH がありますがこれが水素イオンを捕まえた、或いはアルカリが来たら水素イオンが化学反応するくらい泥のこういう機能がそのまま酸に或いはアルカリに対する緩衝作用があるとういう事がわかります。ｐｋｆが 4.8 というのは酢酸くらい、6.3 というのはリン酸くらい。ですからこれも普通に頻繁に私たちが分析化学に使う話題ですが酢酸のような機能と、リン酸のような機能が泥の中に有るという事がわかりました。それで今の事を少し申し上げますと、浮

Fig.9. 潟土とアサリ貝肉中の重金属イオン



酸の添加による潟土のpH変化





Titration curves for HCl solutions
HCl solutions : 0.005 mol dm^{-3}
acid-type clay : 300 mg / 20cm^3

まとめ

1.浮泥が潮の満ち引きにおいて巻き上がる

2. 小さな浮泥が金属イオンやアンモニアを吸着し干潟に濃縮する

3. 干潟のイオン交換により金属イオンやアンモニアを吸着する

4. 干潟は酸塩基の緩衝作用をもつ

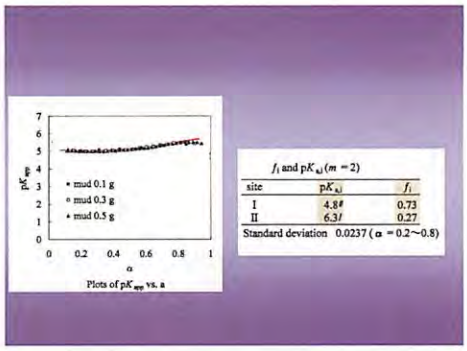
泥が潮の満引きで巻き上がって、小さな浮泥が金属イオンやアンモニアを吸着して、干潟に濃縮する。それから干潟のイオン交換により金属イオンやアンモニアは含みませんが、重金属を引き寄せます。干潟は酸塩、酸、アルカリ性の変化を押えるような酸塩基の緩衝作用をもつという事がわかりました。さてこれは大体のアウトライン、干潟の特徴と金属イオンに対する効果、或いはアサリに対する効果、酸塩基に対する効果であります。

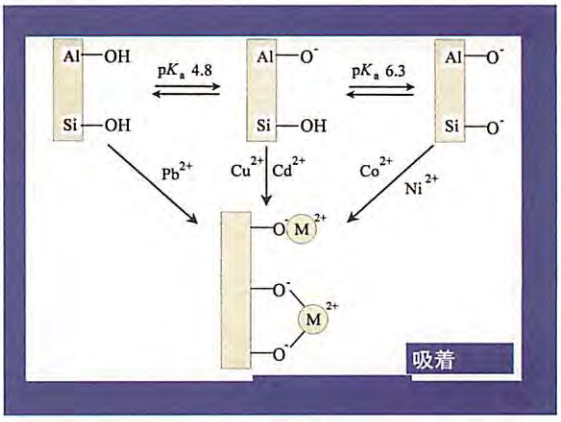
もうひとつの干潟のアウトラインをご紹介します。干潟と海苔のお話を致します。

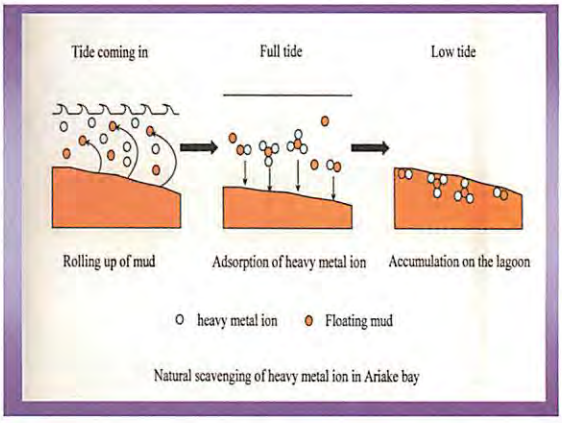
干潟と海苔

干潟からの窒素の溶出と色落ち海苔の回復

干潟の話ですがこれは先程もお話しましたように 2000 年に有明海で海苔の不作が起こった。データは福岡県海洋水産技術センターのデータを借りましたが、秋はちゃんと栄養塩があったけれども冬から栄養塩が減った。その代わりリゾソレニアというプランクトンが発生をした。だから海苔の色落ち現象が起こったという結果になっております。栄養塩とは何なのだというと、栄養塩というのは窒素化合物、或いはリン酸塩があるわけですが、これから申しますように海苔は紅藻類（海藻）ですから、プランクトンも珪藻類ですからお互いに競合するはずです。当然競合致します。プランクトンも生きるために栄養塩がいりますし、海苔も生きる為には栄養塩が、プランクトンと海苔が競争するわけですがこの時に泥がどういう役目をするか。栄養塩の供給に対してどういう役目をするかという研究を致しました。これが最初の類推ですが、干潟は普通栄養塩は川から全部流れてくるといいます。今山を綺麗にしましょう。山から栄養塩を補給しましょう。山から来る栄養塩は特に窒素化合物が硝酸態、硝酸であって海苔も栄養塩というのはアンモニウム態なのです。干潟のもつ機能にはこういうのがあるだろう、干潟には色々な生物がいます。たんぱく質があるのですが、バクテリアに変えて干潟の下の方にはアンモニアが有るだろう、こういう風に考えてこれを攪拌したらアンモニウムが実際出てくるのではないかと、これが海苔の生育に、成長







- 研究目的
  近年、有明海では栄養塩の不足により養殖海苔の色落ちが起こり不作となっている。本研究では、有明海潟土からの海苔の栄養源であるアンモニアの溶出とその亜硝酸、硝酸への酸化過程並びに潟土振とうによる色落ち海苔の回復について調べた。
- 実験
- 潟土振とうによるアンモニア、亜硝酸、硝酸及びリン酸の溶出量の測定
- 泥に含まれている総ケルダール窒素量の測定
- 潟土振とうによる色落ち海苔の回復
- 硫酸アンモニウムによる海苔への影響

を促進するかどうかの実験を行いました。この時には特に色落ち海苔が問題になりましたので、色落ち海苔に対して干潟の泥を混ぜるだけで、色落ち海苔が回復するかというような実験を行ってみました。実験はすごく簡単で泥と海水をガタガタ振るだけであります。振ってそれを振とうさせます。横揺れの速さが 126rpm、これだけの速さで振って泥から何が出てくるか。泥を見ますと期待していたようにアンモニアが出て参ります。しかしながら時間が経ちますと硝酸態の窒素が出てまいります。始め泥の中には振とうする前は、アンモニア態ですが、硝酸の何らかの酸化作用が行って硝酸態、亜硝酸は出てまいりません。泥の中に含まれている窒素態というのは、アンモニアと硝酸であって亜硝酸は殆どないという事が分かりました。深さによってはそれほど差が有りません。同じ様にこれはリン酸、泥を振ればこうやってリン酸も出てまいります。振とうさせれば泥の中からリン酸イオンが出てくるという事が分かります。一方、その泥でも窒素を沢山含むような泥と総ケルダールの窒素量を出しますと、沢山泥を含む物、余り含まない物、これだけしかアンモニアが含まれませんが、沢山窒素を含むもの程当然アンモニアが出てくるという当たり前の現象が当然起こります。それが色落ち海苔の回復をもたらすかどうか、これは実験室での実験ですが、実験はこれを 18 度の所において海水と泥を入れて海苔を置いて、人工的に 1 時間海水を振とうさせた。そして 24 時間、時間を計って蛍光灯をつけて蛍光灯を 12 時間つけたならば後は暗くする。太陽と同じような光合成の条件を作って、ライトを点けたり消したりしながら、振とうは 1 日 1 時間しかしない。本来は海では 24 時間振とうが行われるはずなのですが、実験室ではそういうことは出来ませんので高々1 時間です。1 時間振とうして 1 日置いて海苔を浸けておくだけで色が付くかどうかというのを調べてございます。こうやって海苔に色が付くかどうかというのは光の透過度を測ればわかります。蛍光灯を通して色が黒ければ光は通りませんから、光がどれ位通るか、こういうふうにして光の照度が下がれば海苔に色が付いているという事がわかります。それの回復率を測定致します。例えばこれは実験を比較する為に単に有明海の海水に海苔を浸ける、今の時期に泥は入っていません。そうしますと色落ち海苔はこれから少し照度が下がっていますけれど、有明海の海水に浸けただけでも少し色落ち海苔が回復して参ります。しかしながら長い間経ちますと栄養塩が無くなりますから、色落ちは更に進んでまいります。この

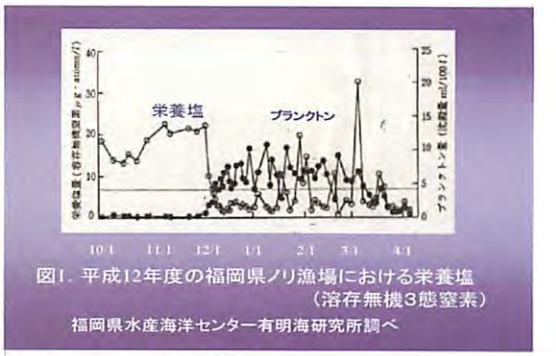
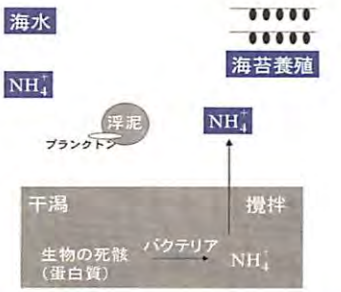
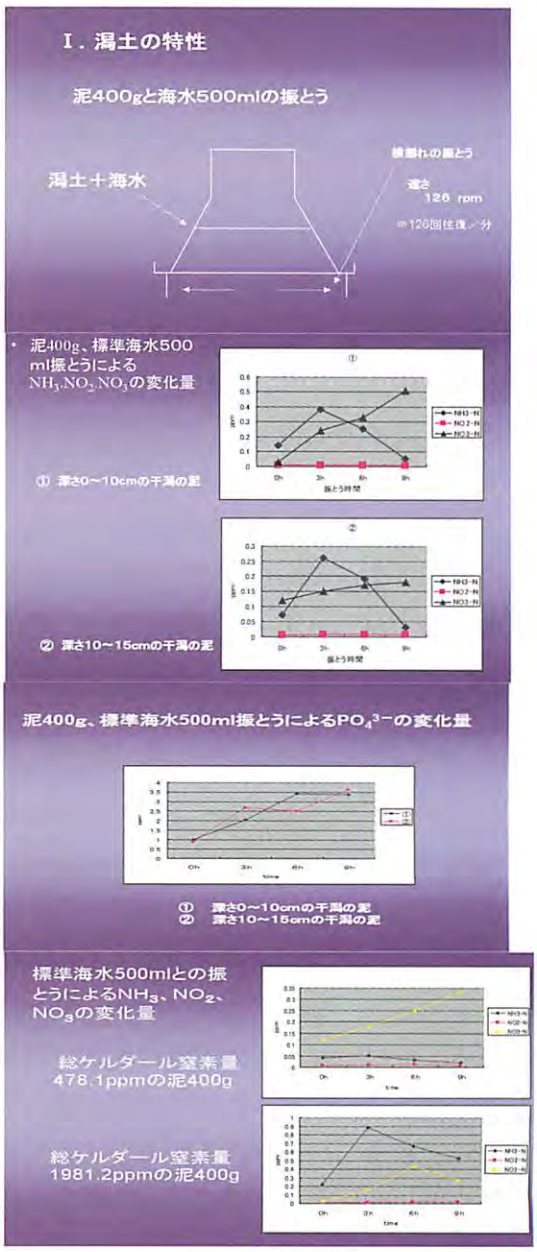
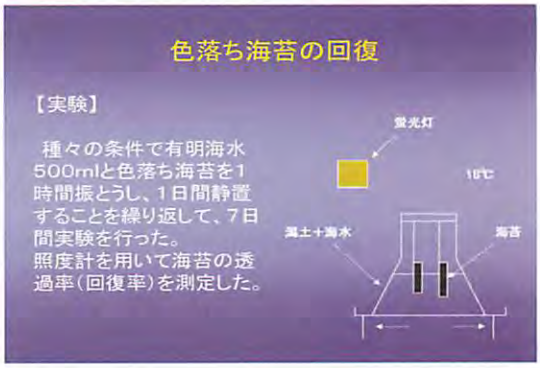


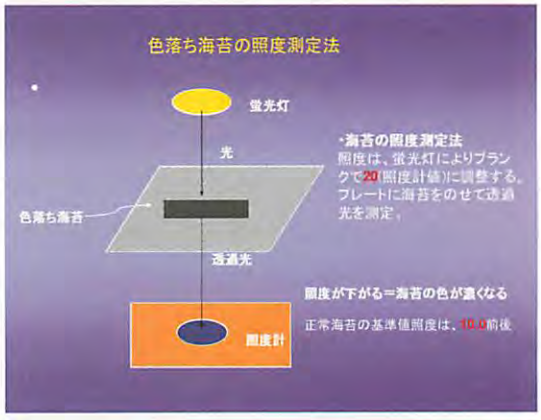
図1. 平成12年度の福岡県ノリ漁場における栄養塩
（溶存無機3態窒素）
福岡県水産海洋センター有明海研究所調べ

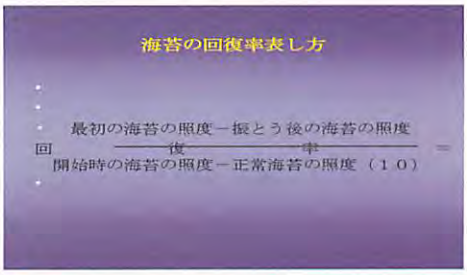


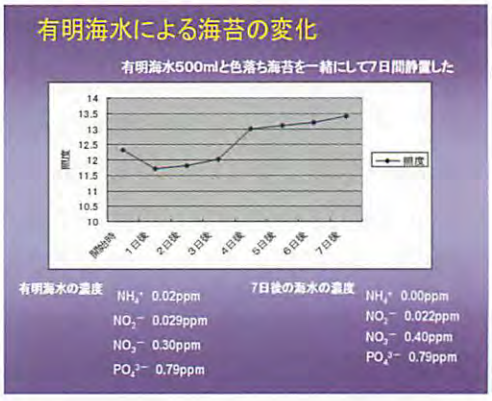


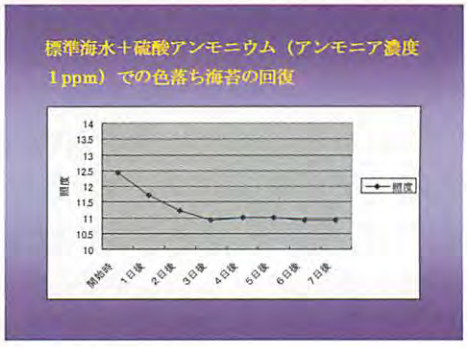
時のデータは非常にドラスチックです。アンモニアがありましたのが1週間したら無くなってしまいました。亜硝酸は殆ど変わりません。硝酸は増えた、リン酸は変わらない。このデータを見ただけでも色落ち海苔の回復には何が一番必要かというとアンモニウムイオンなのです。栄養塩、栄養塩といいますが、実際はアンモニウムだと。先程申しましたように川から供給されるのは硝酸、こちらです。これじゃないです。川から供給される硝酸態というのはもう一度還元されて海苔の栄養塩になります。後で述べますが海苔は非常に優れておりましてアンモニウムがあるとアンモニウムを始め食べます。これが無くなってしまって硝酸があるとその次に硝酸を吸収するという機能があります。最初がアンモニウムで2番目が硝酸イオンです。これを例えば今アンモニウムで、皆さん今グラフをご覧の様に標準海水というのが有ります。これはバクテリアも何も入っておりません。化学組成が海水と同じなのですけれど、ここに硫酸アンモニウムを1ppm加えます。それを加えますと完全に色落ち海苔が回復致します。しかしながら3日経つと止まってしまいますが、標準海水に硫安を加えますとこのように回復を致します。これは漁師の方がやられておられるように硫安を加えれば海苔の成長が良くなるという事をそのままサポートしております。これは先程の実験と同じでございます。しかしながら今度は鉄を入れてみる。海水中には微量の鉄が入っておりますが、0.1ppm、そうしますと先程に比べて並列的にこれが進みます。鉄があると先程のものは3日経つとここで止まっていてものがどんどん進みます。つまり海苔の成長にはアンモニアと鉄が必要だという事がわかります。今度は海水を標準海水ではなくて有明海の海水を使ってみました。有明海の海水を使いますともっと色落ち海苔がどんどん回復します。1週間 でこのように。これは海水の中のバクテリアもいますのでそういう菌によって硝酸が還元されてアンモニウムイオン濃度が高くなっていますが、標準海水よりも普通の海水の方がずっとここが長くなって、海水に硫酸アンモニウムを加えれば海苔の色落ちが回復するのがわかります。これは回復の割合であります。これも見て頂ければ分かります様に何がポイントかといいますとアンモニアが減ります。アンモニアが減って亜硝酸は変わりません。一方硝酸は増えている、リン酸は殆ど同じであります。今度はわざわざ泥を振った。本当に泥を振っただけで色落ちが回復するかというと、潟土の振とうにより色落ち海苔の回復が、このように照度が時間が経つにつれ減っ





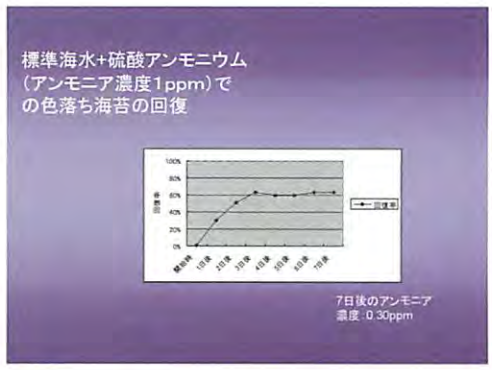


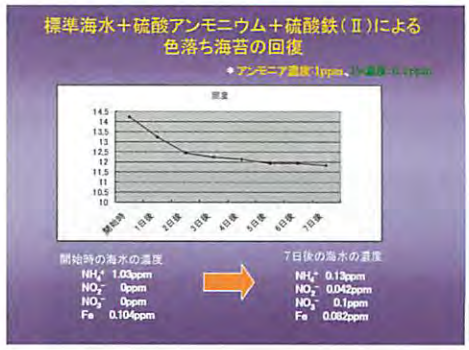


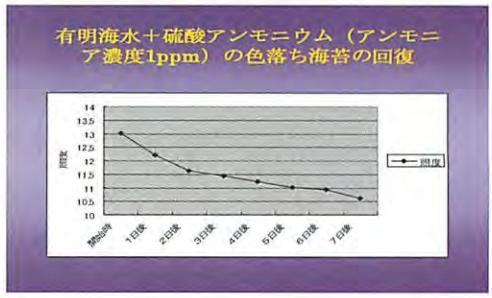


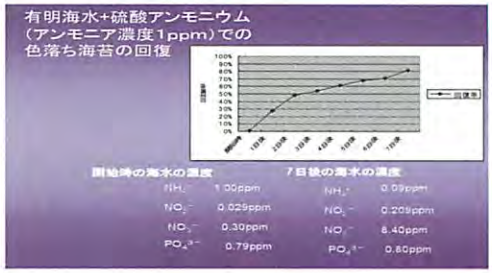
てきている。1 日 1 時間振って 24 時間置いて、本当はもっと常に振ればもっと上手くいくかと思いますが、実験結果がこのような図なのですが、潟土を振とうすることによって色落ち海苔が着色していることが分かります。そこで回復率を見ますと先程の結果で大体 50%位、色落ち海苔が潟土と混ぜるだけで回復する事が分かります。今度はもうひとつ栄養塩はどうなるか、泥を振った時に海水を入れて、1 時間振とうして色落ち海苔を入れた。この時にどうなるかといいますとこれから分かります様に、窒素、アンモニアが最初泥に入っているのが出てくるかもしれませんが、しかし海苔が入っていますからアンモニアがずっと減ります。硝酸は元々変わらないのが最初増え続ける。しかしながらアンモニアが無くなると、海苔は硝酸を栄養塩とするためにこのようにして減ってきている。海苔は最初はアンモニアを栄養塩とするけれども、少なくなると硝酸を栄養塩とする事が分かります。この図と最初の頃に示しました泥を振ったら何が出てくるかということを示しました、最初の方に泥を攪拌した時の状態を示しておりますが、ただ泥を混ぜただけではアンモニアはこういう形で減る、硝酸は増えるだけであります。しかしこれに海苔が入るとアンモニアがどんどん減って硝酸は始め増えるのだけれどもアンモニアが無くなるとこちらが減るという結果になりますから、振とうではなくて色落ち海苔がここにある事で栄養塩の変化が起きている。亜硝酸は殆ど栄養塩に関係ないという事が分かります。これはリン酸ですがリン酸はあまり海苔があるかどうかによっては影響がありません。つまり海苔の成長にはアンモニアが重要で、後に硝酸が重要で、リン酸というのは殆ど栄養塩には重要でないという事が分かります。

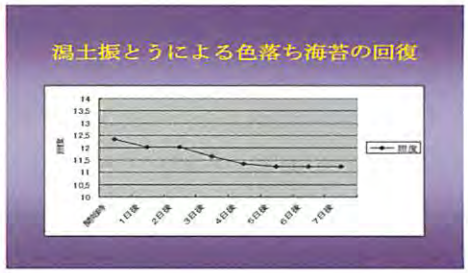
つまり海苔の事をまとめますと、このようにして窒素化合物は河川から供給されますが有明海の泥の攪拌によってアンモニウムイオンが出来て色落ちが回復するという事が分かります。こういう実験結果を元に科学振興財団に申請をしましたが、泥を攪拌しながら海苔を成長させたいというのですが、しかしながらそれは他の環境への影響があるから、環境への影響をもう少し考えてから土の攪拌をして下さいという形で駄目になったのですが、皆さんご存知のように冬でも寒くて海が荒れるような状態の時程干潟からの栄養塩の栄養率が大きくなって海苔の成長が良くなると思います。海苔の不作が 2000 年起こりましたが、今後は直ちに海苔の生産は管理の基に戻りまして、殆ど人に影響されて特に有明海

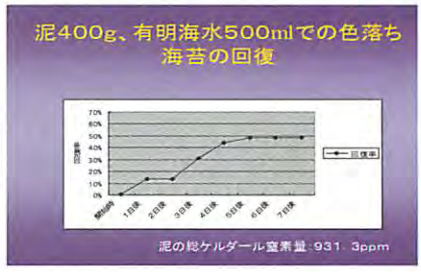












の場合にはこういう栄養塩の供給、自然の供給というのを考えますと、海が荒れて干潟が攪拌されるような条件が起これば海苔の回復は大きいだろうと思います。

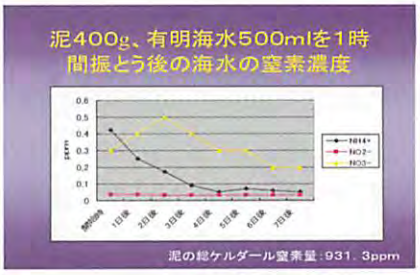
さて今の事でまとめますと海苔はアンモニウムを栄養源としている。浮泥はアンモニウムを吸着している。干潟はアンモニウムの供給源である。有明海の浮泥と干潟は海水中のアンモニウム濃度を調整している。つまり沢山アンモニウムがある干潟は吸着して溜まる、少ない所は供給或いは攪拌して溶出している。微量の鉄は色落ち海苔の回復を促進致します。今は大体有明海の泥の金属、或いは栄養塩に関する濃縮と機能について、機能はアサリに対する影響と海苔に対する影響をお話し致しました。

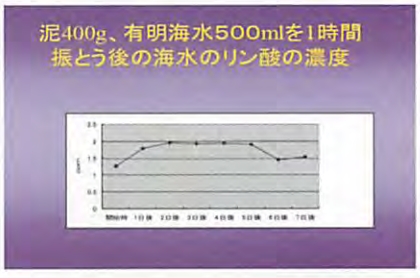
まとめ

- 海苔はアンモニウムを栄養源としている
- 浮泥はアンモニウムを吸着し、干潟に濃縮する
- 干潟はアンモニウムの供給源である
- 有明海の浮泥と干潟は海水中のアンモニウムの濃度を調整している
- 微量の鉄は色落ち海苔の回復を促進する

今度はお手持ちの最後のページになりますが、金属が有明海の何処に濃縮されているかという事をお話したいと思います。今度は何処に濃縮するか、有明海からの泥をここに示しますように100点位サンプリングしました、サンプリングの始めの頃は太良とか川副とかやっていますけれども100点位とって何処に泥が濃縮して、何処に金属が濃縮しているかまず平面のお話です。先程申しました様に、ここに色が入ってない物で申し訳ございませんが海苔です、有明海苔の中には何がたくさん入っているか、或いは色が付いてないのを見て分かりますように鉄も半分減っています。亜鉛も減っています。マンガンも減ります。銅も減ります。マグネシウムは生きています。リンは少し、こういう風に、特に鉄、亜鉛、マンガンといったこの辺の重金属が色落ち海苔は半分近く減っているという事が分かります。従いまして海水中の金属の濃度はこのように海苔の成長に大きく影響するのが分かります。先程の私の実験でも少し鉄を加えると色落ちが回復すると申しましたが、海苔は亜鉛、マンガンを必要としているという事が分かります。

さて何処に濃縮しているかということで100点ほどサンプルを取って調べました。それを少しお話します。実験方法については省略致します。どういうことをしたかというと、海水と泥と泥に含まれている水、間隙水、有明海の泥は半分近くは水を含んでおりますので間隙水の中に含まれる金属を取ってございます。これからすぐに分かります様に海水は





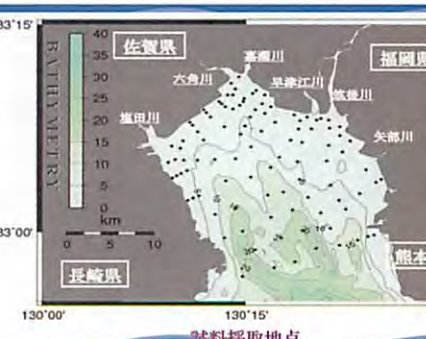
有明海における重金属イオンの濃縮されやすい底泥環境

佐賀大学理工学部
田端正明、西本潤、衛藤勇男

Metal concentrations Involved in Ariake Nori(ppm)

Nori	Fe	Zn	Mn	Cu	Mg	P
Normal	510	100	130	38.1	22.0	20.1
Normal	550	160	130	19.4	21.8	21.4
Decolored	260	64	54	11.9	22 .0	14.0
Decolored	250	61	55	9.2	22.5	13.2

(Yamazaki et al. *Anal. Sci.*, 2004, 20, 37-43)



1ppm 以下の金属ですが、泥の中には 2000ppm、2000 倍以上泥の中には金属が濃縮されています。間隙水については少しご紹介をしたいと思います。これを見て分かります様に、鉄は何処にあるか、鉄は六角川の方から、しかし泥は鹿島の方から多いという事がこの図からすぐに分かります。或いは亜鉛もそうです。亜鉛の所は六角川の辺りにあって、泥はここではなくてつまり川の濁っている所にある、海にある金属の分布と泥にある金属の分布は傾向が違います。また間隙水は少し違って中央部にあることが分かります。図を少し示しながら海水の中にどんな金属が何処に分布しているかを図で紹介致します。まず始めにニゴリを紹介致します。当然ニゴリは川のところが濁っています。此処の所に濁っている川があって鹿島川、塩田川がこうで筑後川がこういう風なニゴリであります。このニゴリは海水の濁りであります。濁っているところに当然アルミニウムはあります。これは全てに言えます。例えば亜鉛もそうです。亜鉛も河口で濁っている所にそういう懸濁態として亜鉛はあります。溶存態というのは懸濁態からフィルターで除いた成分ですが、或いは殆ど溶存態は泥から出ますが、これは河口の所が濁って懸濁態と一緒になって金属が分布していることが分かります。

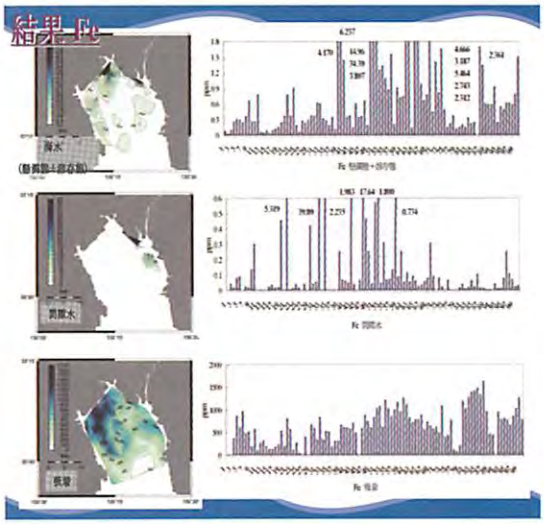
一方泥は先程のとは少し違ってもっと西の方になります。

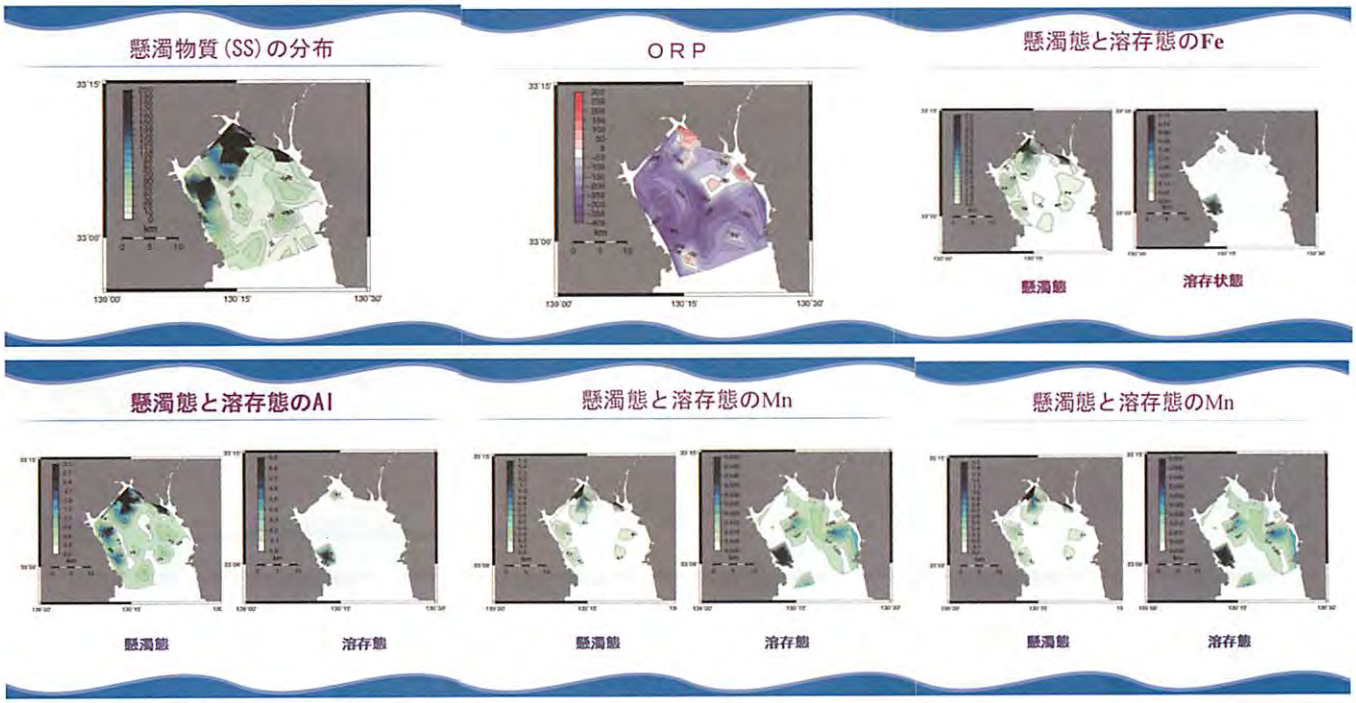
実験内容と方法

Ⅰ．海水(懸濁態＋溶存態)中の金属濃度の分析
・採水後、3MHCl 添加→ろ過

Ⅱ．間隙水中の金属濃度の分析
・遠心分離後、上澄み液をろ過→3MHCl 添加

Ⅲ．底泥に吸着している金属濃度の分析
・底泥に0.1MHCl 添加後、1時間振とう→懸濁液をろ過





例えば鹿島、太良、こちらの方がよりアルミニウムが多い、鉄も多い。河口よりも先程のニゴリというのはこの辺にありましたが、海水はそうなのですが泥は西側に金属の濃縮があり、鹿島からずっと太良にかけて、より金属の濃縮が起こっ

Al、Fe、Mn：

1．溶存態よりも懸濁態で多く存在（溶存態＜懸濁態）．

2．他の金属よりも100倍～1000倍高濃度

3．六角川河口、塩田・鹿島川河口、筑後川河口に高濃度

4．溶存態は有明海（西部七浦、飯田）に多く分布

5．SS濃度と相関がある

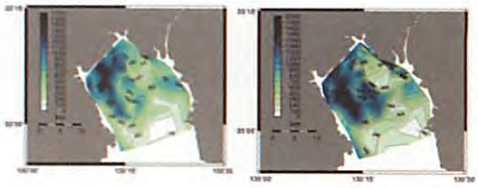
その他金属：

1．溶存態＞懸濁態

2．Sn，Pbは有明海湾奥中央部に分布。貧酸素域と関係.

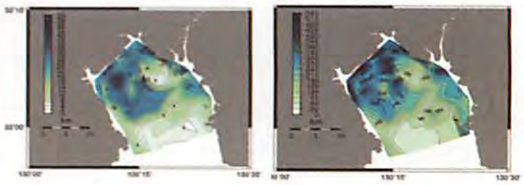
3．溶存態のカドミウムが有明海東部、大和、大牟田付近に分布

底泥中の金属分布



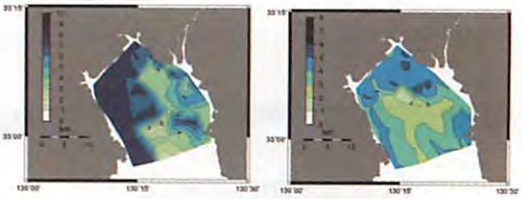
Fe　Al

底泥中の金属濃縮



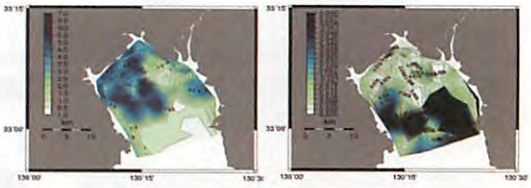
Zn　Mn

粒度と溶存酸素分布



粒度　溶存酸素

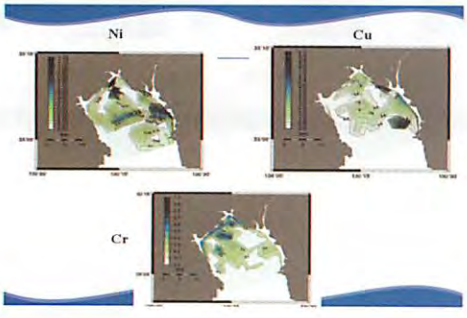
底泥中の金属濃縮



Pb　Sn

て筑後川からの分布は余り有りません。話が前後しますが殆どの有明海の水の供給量は筑後川からであって、色々な化学成分がこちらから下っていますが、これは概略的に海水が回っているのもあって、殆ど鹿島、飯田、太良の辺に金属濃縮が起こってまいります。同じように亜鉛とかマンガンも金属濃縮が起こって、それがもっと如実に出ているのが粒度です。粒度分布を見て分かりますように小さな粒度が沢山鹿島の方にあります。鹿島、飯田、太良はどんどん泥化が起こってそこに金属濃縮が進んでいるという事がこれから簡単に分かります。そしてそれはもう少し申しますと、有明海の真ん中辺は何かと申しますとスズとか鉛などの嫌らしい物が濃縮されています。真ん中辺は貧酸素域ですが、貧酸素域においては後でご紹介しますが硫化物が出来て、硫化物と安定な化合物を作るのが貧酸素域に濃縮をされている。勿論この辺の太良の辺も濃縮していますが、貧酸素が起こっているのが分かります。クロムとかニッケルとか変なものは大体こういう工場の影響を受けてこの辺に、銅はこの辺に、クロムはこの辺に、こういうような状況が起きてまいります。

つまり泥の中の金属は東側よりも西側に場所によって粒系の小さな部分が金属が濃縮されていて、濃度分布が粒系分布と関係する様なアルミニウムやマンガン、コバルト、鉄は水没域よりも干潟域に多くの金属が、干出域に金属が沢山詰まっているのが分かります。どんどん西の方に泥が集まって金属の濃縮が起こっていることが分かります。勿論産業化等の



Ni　Cu　Cr

底泥中の金属

1．東側よりも西側に多く分布

2．粒径の小さな底泥には金属が濃縮されやすい。

3．濃度分布が粒径分布と関係づけられた(Al, Ba, Cd, Co, Fe, Mn, Pb, Zn).

4．水没域よりも干出域に多く分布

産業活動による金属濃縮？

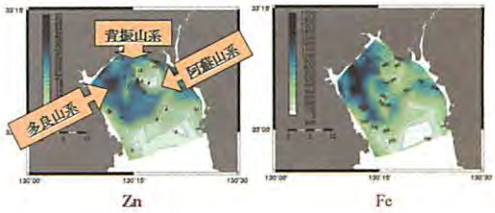
- Cu Ni:
  東側の大和、大牟田北部の海域の底泥に高濃度.
  Cr：
  六角川から塩田川・鹿島川河口に濃縮

影響でコバルトやニッケルなどが大和とか大牟田の方の都市周辺にある事が分かります。鹿島の方には原因は良く分かりませんがクロムとかニッケルが有ります。

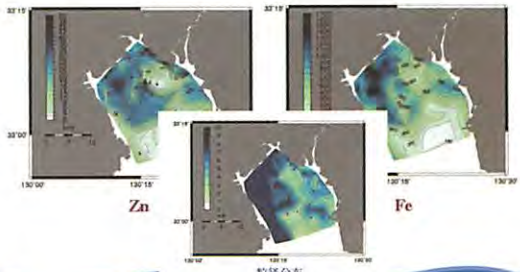
このような金属濃縮はもし海が動かなくて静かな湖だとすると、殆どの金属濃縮は筑後川から流れてきた阿蘇山系と、背振から流れた川が運ぶ金属と泥とこれらによって殆どは決まるはずですが、これが静かな湖とすればここに注ぎ込む山の川成分をそのまま代表するだけであります。ところが実際は海は潮の満ち引きをしていますし、これが少し半時計方向に回りますから、全部から流れてくるというわけではなくて、殆ど阿蘇山から流れてきますが、それが全部西の方に溜まってきていることが分かります。何度も申しますように粒度分布を申しますと西側が小さくて西の方に皆集まってきています。河川に堆積する底泥の化学成分は、通常は海に注ぐ河川中の金属イオン、ひいては河川の源流である山の鉱物の組成に依存しますが、しかしながら有明海の海の海流が反時計回りに回る。従って多量の土砂が筑後川に上るニゴリが有明海の西側に移動していると考えられます。又潮の干満による泥の巻き上げによって砂が泥が溜まる所に集まります。

一方今金属をいっぱい計りましたので 100 点のデータがあります。従って金属の相関関係を見たデータであります。亜鉛－カドミウム、亜鉛－クロム、色々な金属が非常に良い相関関係であることが分かります。あまり無いのがアルミニウムとマンガン、クロム。アルミニウムと鉄はまあまあです。つまり似たもの、化学的性質が似た金属が呼ぶのであろうと、そういう相関がある。亜鉛とカドミウムは親戚みたいなものですから、亜鉛の多い所はカドミウムが多いし、アルミニウムはどうも少なくなっている。そうしますと亜鉛の多いような鹿島域、太良域にますます他の亜鉛の親戚の金属、カドミウムや他の物がますます濃縮する傾向にあると思います。3 価の金属ではアルミニウムと鉄が化学的に分析されたのですが、アルミニウムが多い所には鉄が多いという事もあります。これはお互いに相関関係で亜鉛を測れば何が溜まるかという事が分かると思います。鉄と相関関係があるのは鉄はアルミニウムと相関関係があるという事が分かります。クロムと鉄も相関関係、クロムも 3 価ですから、クロム、マンガン、鉄、アルミニウムが相関関係、似たもの同士が集まってまいります。これを化学的には固いものは固いもの同士、軟らかいものは軟ら

底泥に吸着している金属イオン分布



底泥に吸着している金属イオン分布

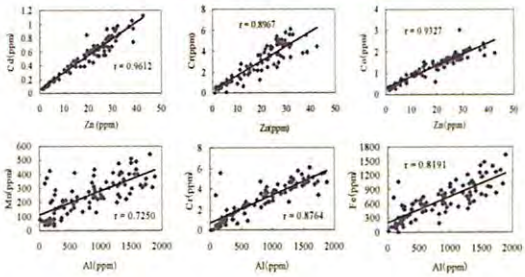


河川からの流入と潮流の影響

1．海水に堆積する底泥の化学成分は、通常は海に注ぐ河川中の金属イオン、ひいては河川の源流である山の鉱物の組成に依存する．

2．しかし、有明海では、海流が半時計周りであるので、多量の土砂を運ぶ筑後川のニゴリは有明海の西側に移動する．更に、潮の干満による底泥の巻き上げは一層河川から流入する金属イオンの河口付近への濃縮傾向を不確定にしている．

金属間の相関



相関の高い金属

	Zn	Co	Cr	Cd	Mn	Fe	Al
Zn	1.000	0.9327	0.8967	0.9612	0.8094	0.7935	0.7850
Co		1.000	0.8761	0.8743	0.7856	0.7950	0.8181
Cr			1.000	0.8637	0.8026	0.8431	0.8764
Cd				1.000	0.7775	0.8085	0.7655
Mn					1.000	0.7310	0.7250
Fe						1.000	0.8191
Al							1.000

かいもので集まる。固いというのはイオン鉄とかアルミニウムとか同志挙動する。やわらかい亜鉛、クロム、マンガンは一緒に集まる。こういう傾向にあります。今の事をもっと言いますと、亜鉛とカドミウムは非常に相関関係が高く、化学的性質が似ている金属は有明海でも同じように移動し集まる。加水分解しやすい金属は西方の貧酸素域に移動する。泥は西の方に集まり、その中に含まれる金属がお互い相関関係があるので、亜鉛が多くなればカドミウムも多くなる。アルミニウムが多い所は鉄が多くなる。皆多くなる、少ない所は少なくなる。一度泥化が進めばそれは益々それは加速化して、金属濃縮が起こってくる事が分かります。生物に対しての影響はまだ詳しく具体的にどういった影響があるかといったことはこれからの課題であります。

有明海湾奥部の100点の海水底泥を採集して金属を取って、金属は海水では懸濁態とコロイドや高分子と結合した可溶性の状態と、更には底泥に含まれる海水流入する。間隙水と底泥に分布します。海水の金属は河川からのものですが、底泥からの巻き上げの量によりコントロールされる事がわかりました。

最後に有明海再生機構でした実験では深さ方向で、有明海の有る地点を追ってAとBと、鹿島と川副の2地点を取って深さ方向の泥の解析を致しました。私は金属を測ったのですが、金属は鹿島と川副二つです。これは解析した図ですが下が深さ方向で、こちらが川副です。上の方が最近のものです。アルミニウムとヒ素、銅、銅は川副では昔は多い。鉄は一定。鉄は地球上にたくさん有りますのであまり年度によって変わりません。変わるのは銅とかスズとか水銀などです。これらは、地球上に元々有るものなので

底泥中の金属間の相関関係

1. ZnとCd 及びAlとFe:
   - 非常に良い相関関係がある
2. HSAB（Hard and Soft and Acids and Bases)則が成立
   化学的性質が似ている元素は有明海で同じように移動し、底泥に濃縮される（加水分解しやすい金属、貧酸素域でイオウと結合し易い金属）。

まとめ

1．有明海湾奥部の100地点の海水、底泥の採取によりAl、Fe、Ba、Sr、Cd、Co、Cr、Pb、Mn、Ni、Sn、Cu、Znの分布を求めた.

2．金属は懸濁態と、有機高分子と結合した可溶性の状態、更には、底泥に含まれる海水（間隙水）と底泥に分布する.

3．海水中の金属は河川からの流入のほか、底泥からの巻き上げと溶出によりコントロールされている.

まとめ（続き）

4．粒径が小さな有明海の西側に多くの金属が濃縮されている.

5．蓄積された金属の濃度との間には互いに相関関係があるので、西側には種々の金属が濃縮され易い環境となっている.

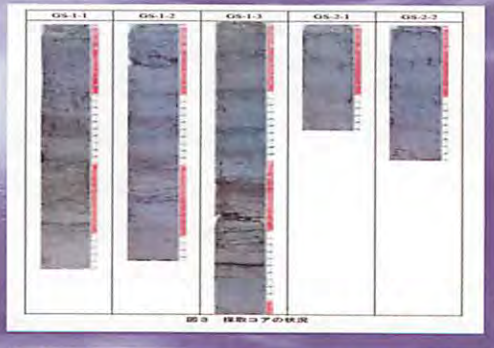
6．金属イオンは有明海に棲息する魚介類に濃縮されるのでそれらの生育に大きな影響をもたらす。

7．更には、微量有用金属、例えばFeは海苔の生育の促進と珪藻プランクトンの異常発生をもたらすので、微量金属イオンの地域別濃縮は有明海の環境を考える上で重要な要因となる。

結論

- 海水や間隙水中の金属イオンは微量しか存在しておらず、底泥への濃縮度は海水の数百～数千倍と非常に高かった。
- 金属分布は有明海西側に濃度が高い傾向が見られた。河川の上流域の岩石の沈降、海流よる微細底泥の沈降が考えられる。
- Zn、Co、Mn、Fe、Cr、Cd の金属間に関して、比較的高い正の相関が見られた。ZnとCdの相関、AlとMn、Fe、Crの相関は化学的性質の類似性によるものと考えられる。
- 相関係数の高い金属イオンが同じ場所に濃縮される（貧酸素、硫化物）。

Sampling of Sediments



Average concentrations (μg /g) of metals

•Kawazoa

Al (652.1-2542.5) As (0.19-0.58) Cd (0.28-0.67) Zn (4.75-19.47), Cu (0.20-3.29), Cr (0.55-1.51), Fe (918.2-1987.05), Pb (1.31-3.12), Mn (190.9-581.04), Sr (37.67-77.91), Sn (0.01-0.26) Hg (0.01-0.64)

Fe > Al > Mn > Sr > Zn > Pb > Cu > Cr > Cd > As > Hg > Sn

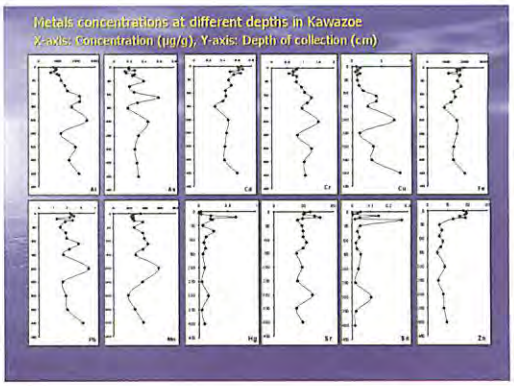
•Kashima

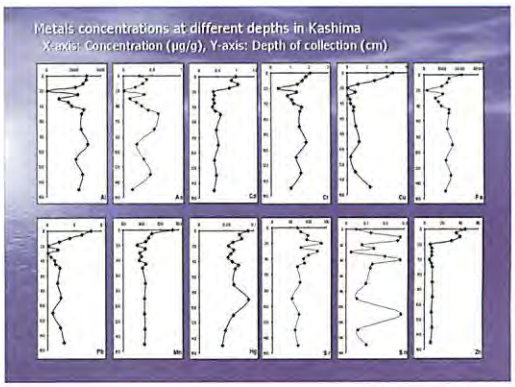
Al (897.94- 3040.02) As (0.01-0.60) Cd (0.35-1.05) Cr (0.40- 2.06) Cu (0.03-4.66) Fe (152.58-2087.1) Pb (0.11-8.09) Mn (254.81-634.37) Hg (0.04-0.08) Sr (55.04- 135.08) Sn (0.05-0.28) Zn (6.28-45.35)

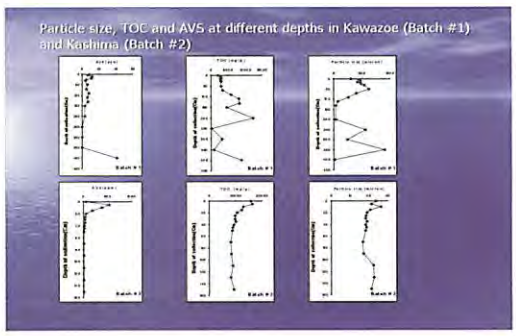
Al > Fe > Mn > Sr > Zn > Pb > Cu > Cr > Cd > As > Sn >Hg

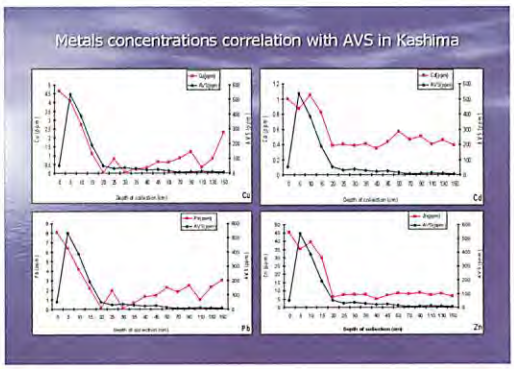
すが、外からの影響が大きいものであります。地球を構成するものは大体一定であります。鹿島は近年先程の川副と較べて高い値を示しています。具体的に亜鉛を見ましょう。亜鉛は鹿島では始め深さ 20 センチよりも深い所で一定です。ところが 20 センチより浅い所では高い値を示します。は鉛もそうです。先程申しましたように鹿島は粒度が小さいというお話を致しましたが、20 センチよりも深い所で減少する。トータルに見ても川副と較べて鹿島では銅は 4ppm。川副では 1 ppm よりも低い値です。鉛は 2 ppm と、鹿島はもう少し高い値です。亜鉛が 20 ppm です。それに比べて鹿島は 40 ppm 位。

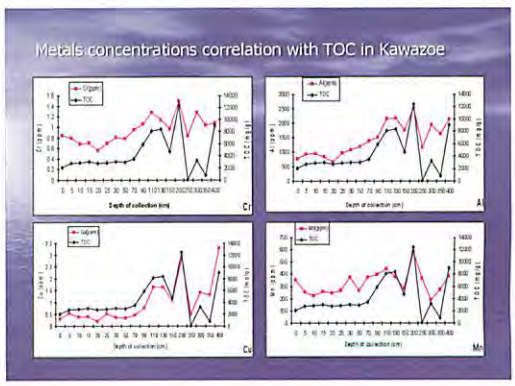
これをもう少し見てみますと面白い事が分って、これは私のデータではございませんが ABS、硫化物、および有機物を測られました。粒子の大きさを測った。上が川副、下が鹿島です。これを見て分る様に粒子の大きさは 500～600。こちらは 20 です。有機物を見ますと有機物は TOC の値は鹿島がものすごく高い。一定です。硫化物も鹿島は以前は少なかったけれども現在は深さ 20 センチの所から増えて来ている。川副は 20 センチより浅い所でもそういうことは無く一定である。これから面白い事が分りますが図で赤が金属で青が硫化物、大体似た様な傾向を示している。もっと良くわかるのが鹿島です。これを見て驚く位鹿島には泥が小さくなってそこに金属がたくさん濃縮されています。しかも今迄のデータは浅い所のものです。20 センチ位の所までありそれより深い所は殆ど無い。これもそうです。こちらの鉛もそうです。鹿島の方は 20 センチが今から過去何年前かというのは再生機構でも 2005 年に計られましたが正確に 20 センチが何年だという事は言えませんが、大体 30 年から 40 年ではないだろうかという話です。つまり 1970 年です。高度成長が終わってから現在に至るまで金属が増え有機物が増え、硫化物が増え、しかも TOC で有機物を見ますと、これも 20 c m のところです。ですから 20 センチに何かグレーゾーンがあるのではないかと何時も聞くのですが、年代はそれ以上良く分かりません。有明海は混ざっています。潮の干満があって泥が舞い上がっています。20 センチが何年であるかが正確には分かりません。本当に湖であったらきちんとやれば 20 センチが何年であるか、20 センチ以前と較べ近年の方が有機物が増え、硫化物が増えそして金属の濃縮が起こっている事がわかります。これは自然現象でしょう。硫化物が増えますとそこに金属が集まってくる事になります。今度はもう一つはエンリ





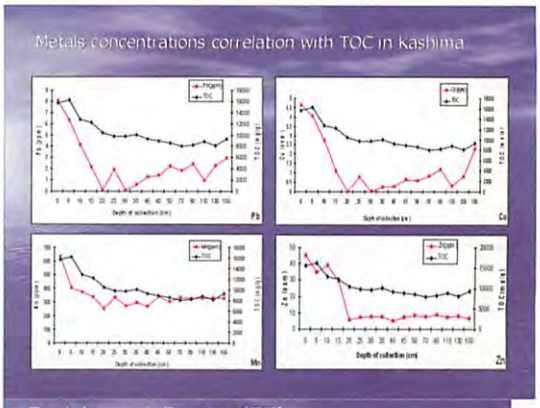






ッチメントファクターというものがあります。地球の地殻にはアルミニウムがたくさんありますが、他の金属もたくさん有ります。地球上の地殻上限のアルミニウムに比べて存在する金属の平均値があります。地球の値です。それに較べて有明海の泥はどれ位違うか、どれだけ泥に何が濃縮されているかを知ることができます。川副のデータです。これはアルミニウムを基準にしますから対数で2というのは100倍の意味です。ここに示します様にカドミウムは有明海に濃縮されている。濁った海水ですから、地球上にあるカドミウムよりも濃縮されている事が分ります。もう一つはこれです。これはマンガンです。私は有明海には全部濃縮されてもう少し多いだろうと思っていましたけれども逆に少ない物もあります。幸いにしてクロムは低い濃度でありますが。もう一つは水銀です。地球上に存在する平均の水銀の濃度に較べて有明海の方が、低くなっています。これは鹿島です。鹿島も殆ど違いは有りません。一番濃縮されているのはカドミウム、津議は、Mnです。同じ様に水銀が鹿島で濃縮効果は小さくなっています。例の20センチの所に何か問題があると言われる方もおられるのですが、それ程の問題はないと思います。干潟への金属濃縮により有明海はより一層きれいな海になるだろうと思います。エンリッチメントファクターをみると干潟に濃縮されやすい金属はカドミウムと亜鉛とマンガンであります。水銀は干潟にはそれ程濃縮されておりません。以前と同じ様に濃縮相関関係があります。アルミニウムはクロム、亜鉛と関係が有る。ここにカドミウムが一番相関関係が有るのが分ります。似た物同士が集まって鉄はアルミ、或いはクロムと、亜鉛はカドミウムと一緒になる事が分かります。こちらが鹿島です。こちらが川副です。川副も亜鉛とカドミウムの相関が高い。鉄はアルミニウムと相関関係が一番高い。

これから分ります様にABSとかTOCが多くなっている年に、鹿島の場合には亜鉛とかカドミウムが濃縮されています。深さ20センチから40センチ以降では鹿島の泥は、粒子が小さくて、一定です。深さ方向の影響では深さ20センチ位の所に変曲点があります。これについては再生機構で今、新しい所で干潟の採集をしておりますのでもっと新しいデータが出る事に期待をしております。以上です。



- Enrichment Factor (EF)

"A normalized concentration ratio of an element in the sample to that in the continental crust."

Evaluate the abundance of metals in sediments.

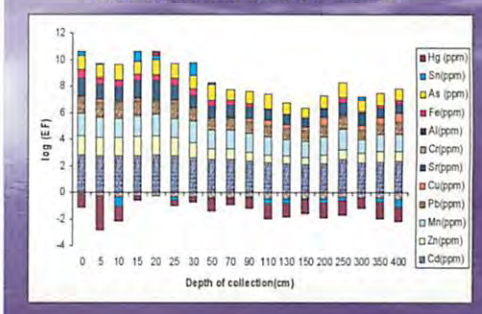
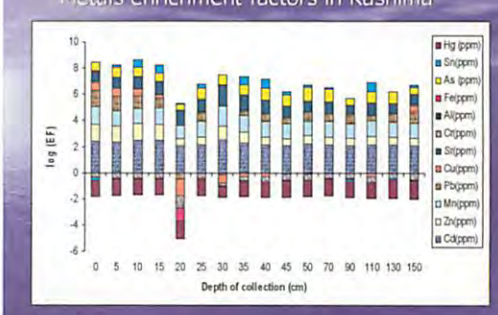
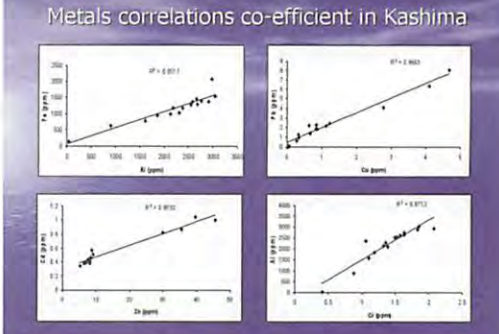
$$EF = \frac{[M]_{sample} / [Al]_{sample}}{[M]_{crust} / [Al]_{crust}}$$

Kawazoa

Average Log (EF) values summarized as;

Cd > Mn > As > Zn > Sr > Pb > Fe > Cu > Sn > Cr > Hg

Kashima

Average Log (EF) values summarized as;

Cd > Mn > Sr > As > Zn > Pb > Sn > Cu > Fe > Cr > Hg