

## 福山周辺海域における海水中の数種重金属の 分布について\*

井上晃男\*\*・甲斐原良太郎\*\*\*・浅川末三\*\*\*

### The Heavy Metal Concentrations in the Waters along the Coast of Fukuyama.\*

Akio INOUE\*\*, Ryotaro KAIBARA\*\*\* and Suezo ASAKAWA\*\*\*

#### Abstract

The contents of heavy metals (Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Ni and Cd) in the nearshore waters of Fukuyama, a northern part of Bingo Naga, Seto Inland Sea, have been determined at monthly intervals by atomic absorption spectrophotometry, and their seasonal and geographical variations were discussed. The results can be summarized as follows.

1) The heavy metals were usually contained 0.10-0.15  $\mu\text{g/ml}$  for Fe, 0.001-0.030 for Mn, 0.02-0.04 for Co, 0.009-0.090 for Zn, 0.004-0.030 for Cu, 0.003-0.030 for Ni and 0.0005-0.003 for Cd, respectively.

2) Thus the water samples was found to retain normal concentrations of trace elements for coastal waters with the exception of Ni.

3) Seasonal changes of heavy metal contents were not detected except for Fe and Mn which rather increased during and after the rainy season in summer suggesting their replenishment from the land.

4) A definite difference was not recognized for any metals between the concentrations in the surface and bottom waters. This can be ascribed to the fact that the district of this study was covered with well mixed shallow water.

5) A direct lineality was detected between the contents of Cu and Zn in the waters. No lineality was noticed between any kinds of heavy metal contents except them.

#### 緒 論

近年わが国の沿岸部における海の汚染はとみに著しく、瀬戸内海においてもこの傾向は同様である。備後灘に面する広島県福山市地先海域においては、浅海域が次々に埋立てられ、そこに種々の企業が進出して来るにつれて、沿岸部の汚染は益々顕著になっている<sup>1)2)</sup>。

福山市内を貫通する一級河川芦田川の河口には、工業用水確保のための河口堰の設置が予定されており、これが実現すれば陸水の影響を強く受ける河口付近のり漁場はもちろん隣接する海域の水質もかなり変化することが予想される。そこで現在の河口域一帯の海の状態を把握し、河口堰設置前後の環境の変化を知る一つの資料とするため、海水中の重金属含量を測定することにした。対

\* 本研究の一部は文部省科学研究費一般研究Bによる。

\*\* 鹿児島大学水産学部水産植物学研究室 (Laboratory of Marine Botany and Environmental Science, Faculty of Fisheries, Kagoshima University).

\*\*\* 広島大学水畜産学部水産化学研究室 (Laboratory of Fisheries Biochemistry, Faculty of Fisheries and Animal Husbandry, Hiroshima University).

象として選んだ重金属の種類は Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Ni および Cd の 7 種であり, 主に植物にとって必須の元素について測定した。

### 方 法

福山地先海域に 5 定点を設定し, 1970 年 12 月~1971 年 11 月の間 8 回のサンプリングを行ない, それぞれ表層および底から 1 m 上 (底層) の 2 層について試水を採取した。試水は採取後研究室に持帰り, 予め希硝酸で洗滌した  $0.47 \mu$  のミリポアフィルターで濾過後, 濾液を実験に供するまで  $-20^{\circ}\text{C}$  のフリーザー中に保存した。また比較のため, 種子島周辺および隠岐周辺からも試水を採取

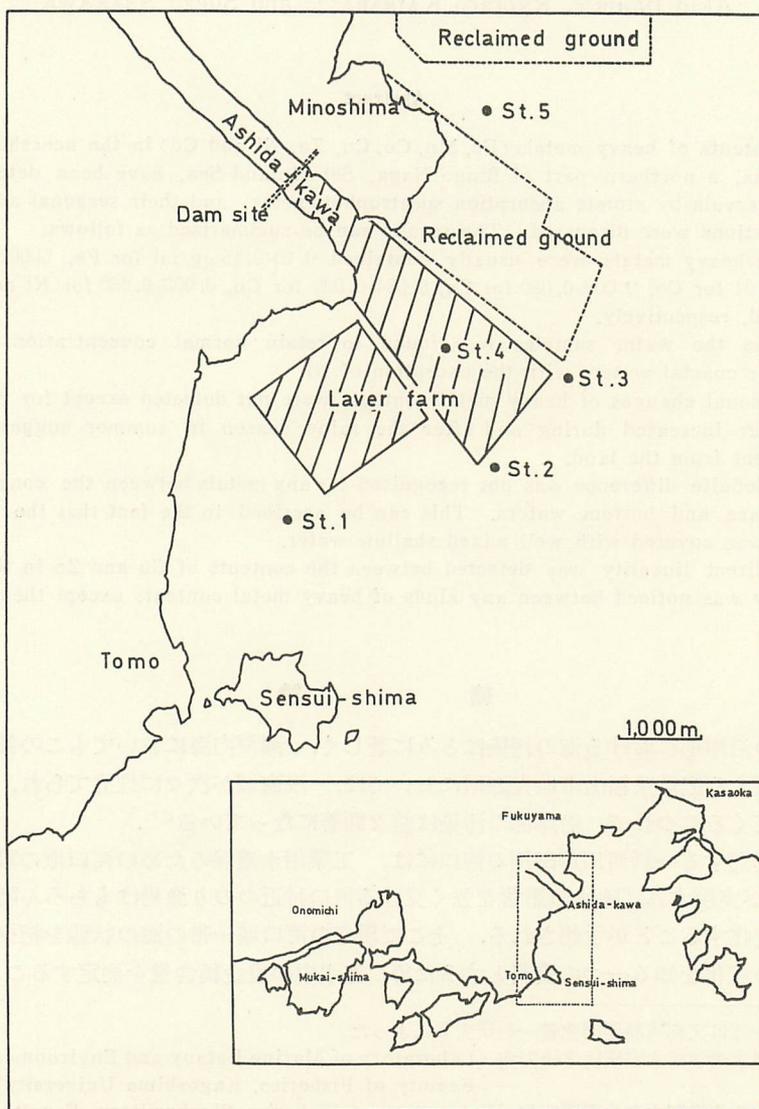


Fig. 1. Sampling stations

し、同様に処理、保存した。

重金属の測定は D. G. Biechler<sup>3)</sup> の方法に準じて行なった。すなわち試水 500 ml を希硝酸で pH 5.4 に調整した後、直径 1 cm×長さ 7 cm の Chelex 100 (100~200 メッシュ、H 型) のカラムに流速 3 ml/min. 以下の速度で重金属を吸着させ、蒸溜水で十分に洗滌後、2 N 硝酸で溶出させた。なお予備実験の結果、測定すべきいずれの金属も最初の 50 ml に 98% 以上が溶出されることがわかったので、この 50 ml を検液とすることにした。回収率は Fe, Co, Ni, Cu は約 97%, Zn および Cd は約 95%, さらに Mn はやや悪く約 93% であった。重金属含量の測定は、標準添加法および検量線法<sup>4)</sup> を併用し、空気-アセチレン炎を用いて日立 208 型原子吸光分光光度計に

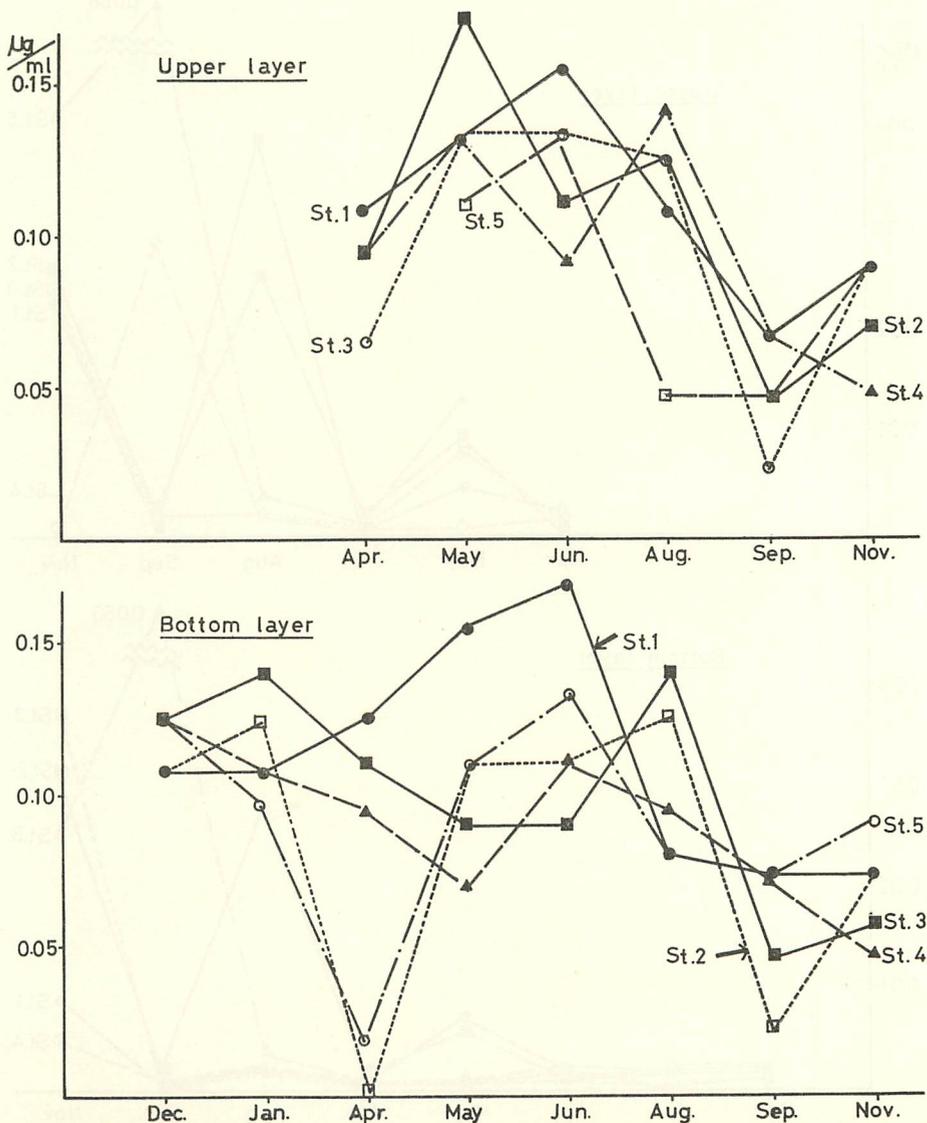


Fig. 2. Seasonal changes of "Fe" contents of sea water around Fukuyama in 1971.

よって行なった。

### 結果および考察

観測定点を Fig. 1 に示した。すべての定点は芦田川河口域に位置し、一带は冬期にはり漁場として利用される。この付近の水深は 5~8 m と比較的浅く、全体的に底質は砂泥より成っている。潮流は上潮時には St. 1 から St. 2 および 4 の方向に、下潮時にはその逆に流れる。図中の埋立地の一部では鉄鋼関係の大企業が操業しており、また都市排水も多量に流入するため、St. 5 付近の肉眼的な水の汚れがとくに著しい。またこれら観測定点一带は、6~9 月の間頻りに赤潮が

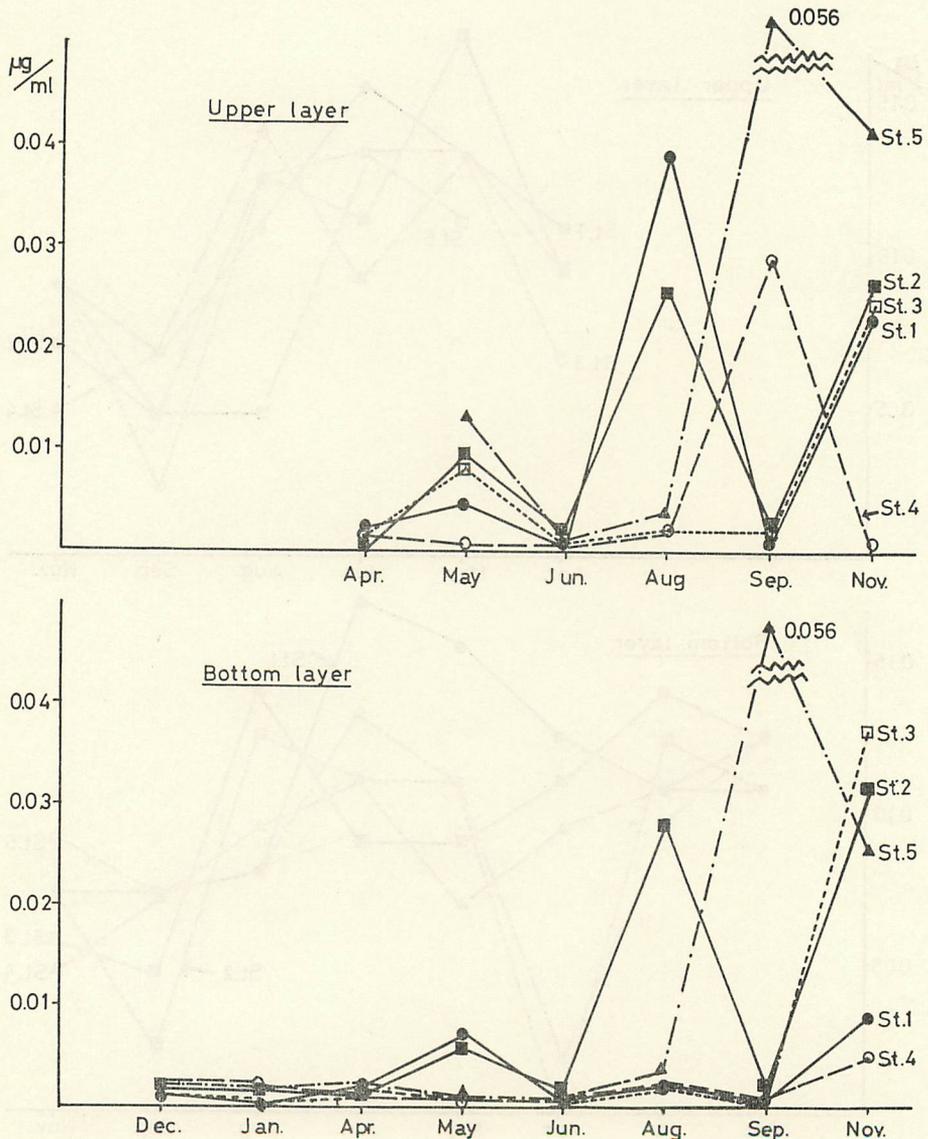


Fig. 3. Seasonal changes of "Mn" contents of sea water around Fukuyama in 1971

発生し、とくに本研究を行なった1971年は発生頻度、規模ともに顕著であった。なお河口堰は河口より上流約1.5 kmの位置に設置が予定されている。

海水中のFe含量の変化をFig. 2に示した、図に見られるように、Feは全体を通じてはtrace～0.18  $\mu\text{g/ml}$ の範囲で含まれており、各定点とも5～8月の夏期に多く、秋から冬にかけてやや少なくなる傾向が認められた。St. 1が陸水の影響を受け易い地点であること、また降雨量の増加する5～7月にこの地点で最大値を示したこと(0.18  $\mu\text{g/ml}$ )などを考えると、調査海域一帯のFeの供給は河川水に依存する割合が大きいものと推察される。また大部分の試料中に認められた0.10～0.15  $\mu\text{g/ml}$ という量は、赤潮鞭毛藻 *Eutreptiella* sp. や *Exuviaella* sp. の増殖促進に好適

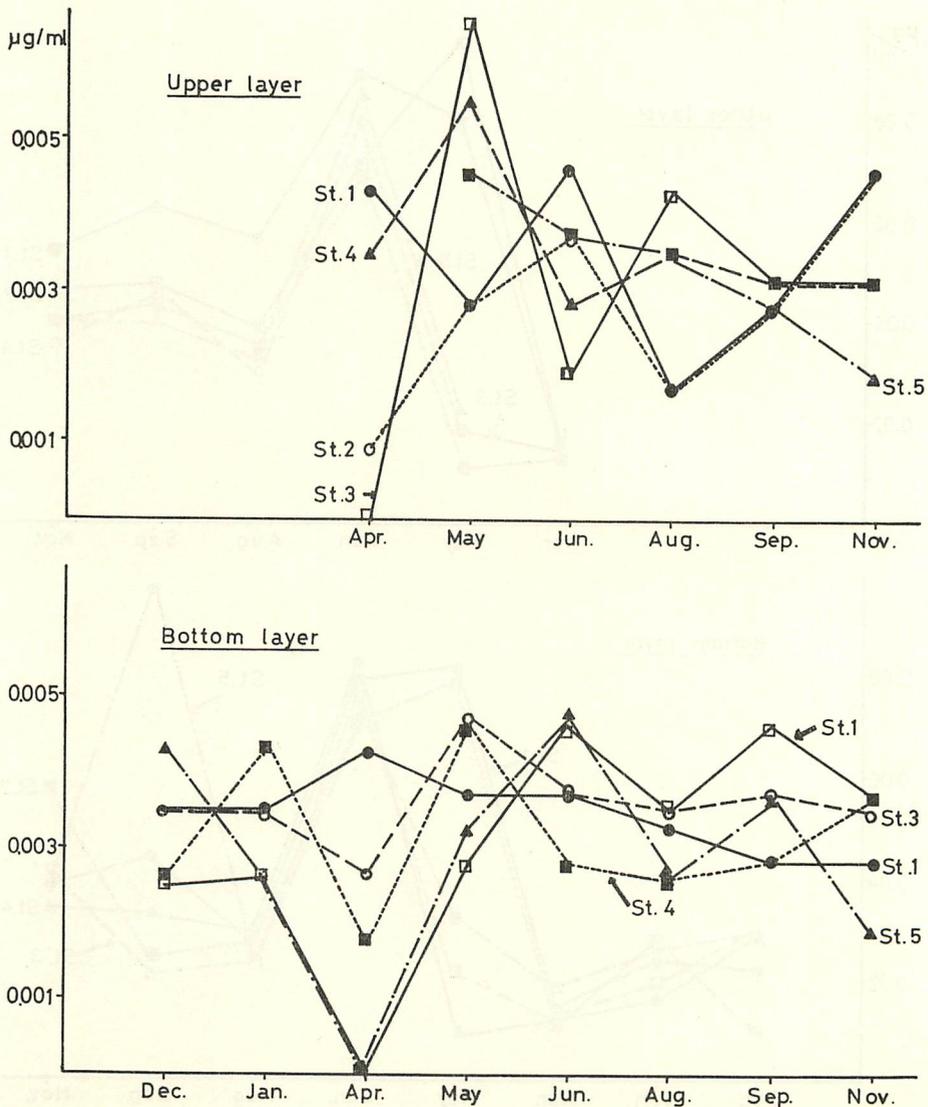


Fig. 4. Seasonal changes of "Co" contents of sea water around Fukuyama in 1971

な濃度である<sup>5)</sup>。

Mn (Fig. 3) は試料採取時期による差が著しく、とくに9月の試料中には St. 5 で表、底層水ともに  $0.056 \mu\text{g/ml}$  と異常に高い値が認められた。この定点は福山港に出入する船の航路筋に当り、また鉄鋼関係の工場廃水が流入する場所に当るためこのような高い値を示したものと思われる。この値を除くと通常は  $0.001 \sim 0.03 \mu\text{g/ml}$  含まれており、沿岸水としては特に高い値ではなかった。定点間の差はあまりなく、いずれもほぼ同じ様な傾向の増減を示した。

Co は Fig. 4 に示したように通常  $0.02 \sim 0.04 \mu\text{g/ml}$  含まれ、4月における St. 3 の表層、St. 1 および5の底層の低い値 (trace) を除いては周年一定量が含まれているとって差支えな

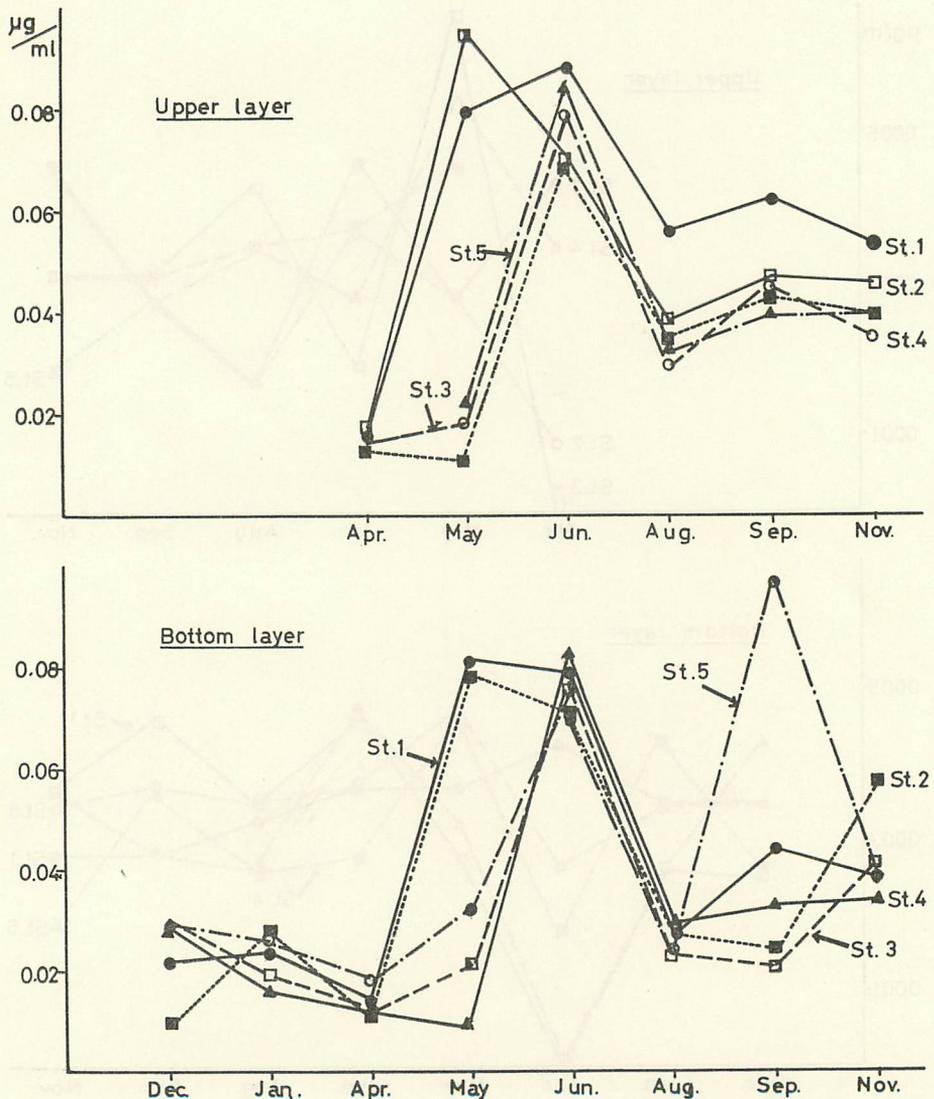


Fig. 5. Seasonal changes of "Zn" contents of sea water around Fukuyama in 1971

い。この海域におけるビタミン B<sub>12</sub> 含量にそれほど季節変化が認められず、たえず 2  $\mu\text{g}/\text{ml}$  程度が存在することが明らかにされているが<sup>6)</sup>、このことと Co 量がそれほど著しい変動を示さないこととは密接な関係があるものと考えられる。

Fig. 5 に Zn 含量の季節変化を示した。Zn は Mn と同様に変動が著しく、最低 0.009, 最高 0.09  $\mu\text{g}/\text{ml}$  でこれらの間には約 10 倍の差が認められた。St. 5 の底層を除けば、表、底層ともいずれの定点も 6 月の試水中に最も多く含まれ、以後減少する傾向が認められた。のりの幼葉に対する至適濃度は 0.03  $\mu\text{g}/\text{ml}$  であり、これ以上になると生長に障害が認められるという<sup>7)</sup>。秋から冬にかけてのり漁場のほぼ中心に当たる St. 1 付近の Zn 含量は 0.04~0.05  $\mu\text{g}/\text{ml}$  であるから、の

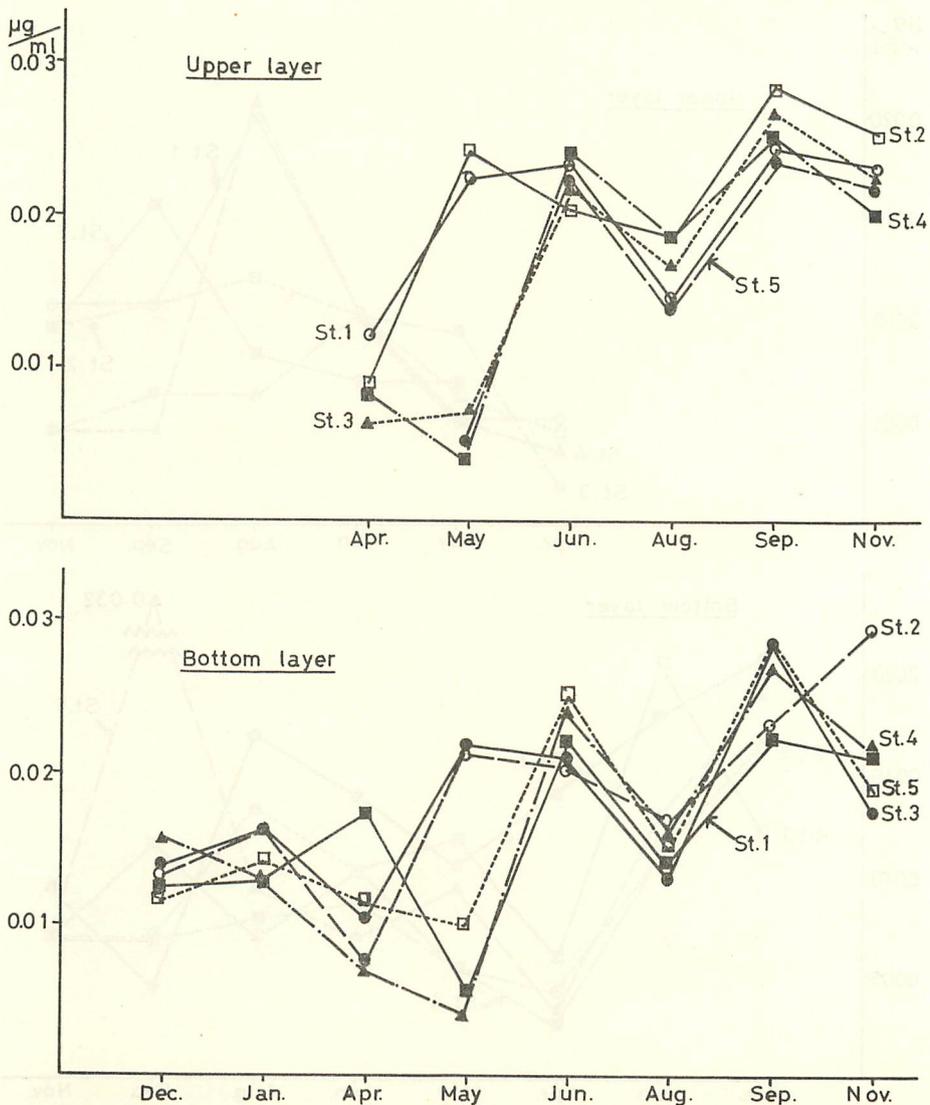


Fig. 6. Seasonal changes of "Cu" contents of sea water around Fukuyama in 1971

りにとってはやや多過ぎる量であると思われる。

Cu 含量の採取時期による変化を Fig. 6 に示した。Cu は  $0.004\sim 0.03\ \mu\text{g/ml}$  含まれ、平均  $0.02$  であった。また季節的変動や定点間の差はそれほど顕著ではなかった。Cu 含量は測定開始時より次第に漸増する傾向が認められたが、この傾向が以後も続くものか、あるいはある時期に元の含量近々まで低下するののかについては明らかでない。

Ni 含量は図より明らかなように (Fig. 7), 常時隠岐島周辺や種子島周辺の試水の約 20 倍に当る  $0.02\ \mu\text{g/ml}$  存在し、この海域の海水中にとくに多く含まれているものの一つである。また表層よりも底層に多く含まれており、とくに 9 月に St. 5 の底層で  $0.032\ \mu\text{g/ml}$  と際立って高い値を

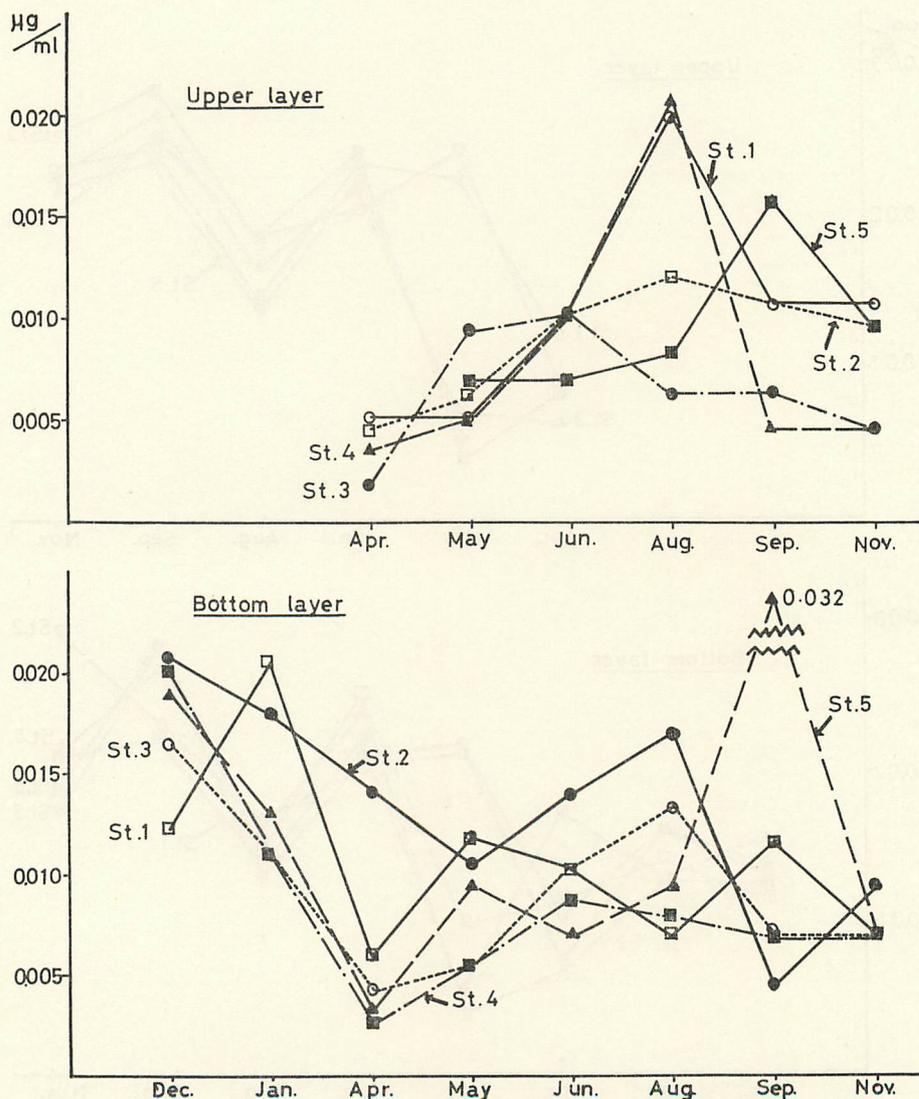


Fig. 7. Seasonal changes of "Ni" contents of sea water around Fukuyama in 1971

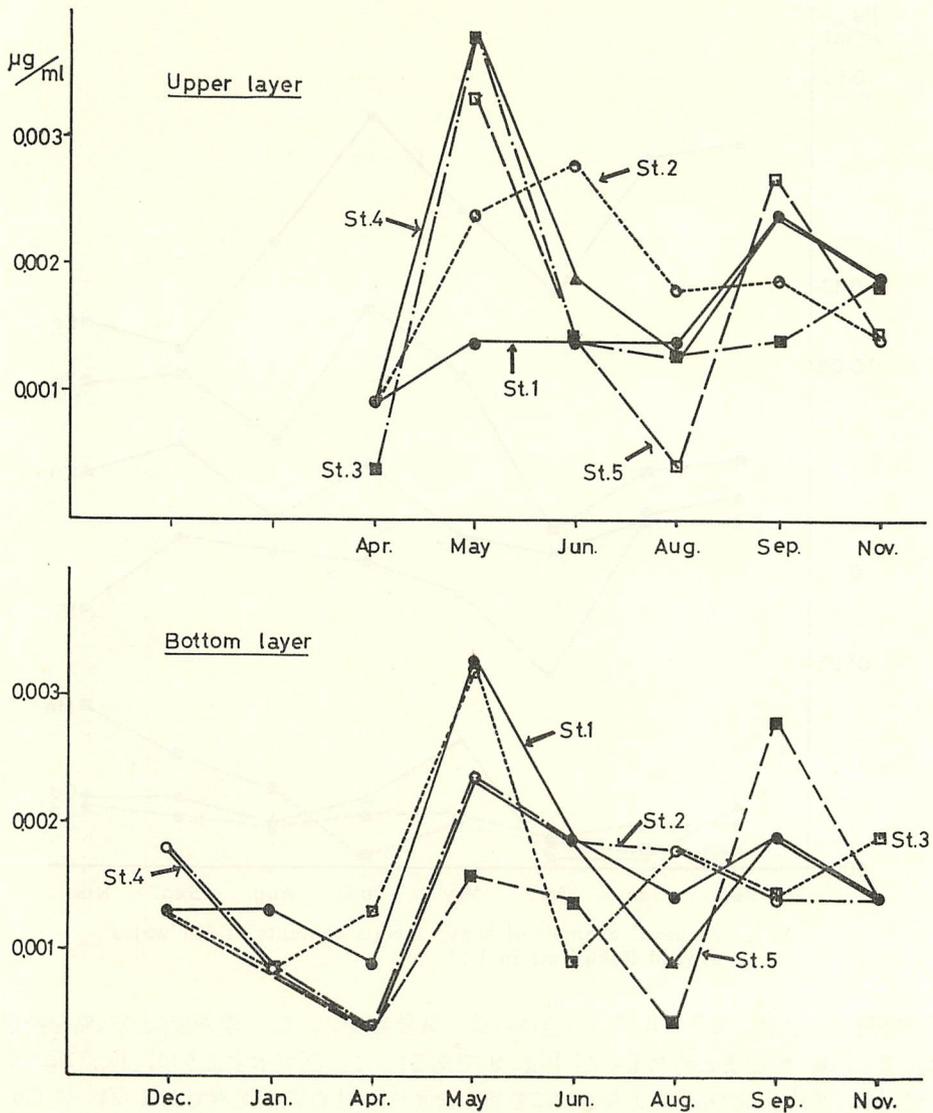


Fig. 8. Seasonal changes of "Cd" contents of sea water around Fukuyama in 1971

示した。

Cd 含量 (Fig. 8) は 5 月および 9 月の試料中に最も多く、またどの試料中にもたえず  $0.001 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上存在した。この値は種子島周辺の試水中の含量の約 2 倍に相当するが、他の水域の値と比較して、さらに内湾的要素の強い沿岸水中の含量としてはそれほど大きくはない。

以上のように表層と底層の試水の間にはほとんどの場合に差が認められたが、どちらの層により多く含まれているかは、採取時期の重金属の種類によって異なり、必ずしも一定の傾向は見出せなかった。これは本研究で選んだ定点の大部分がのり漁場として利用されるような浅い場所にあり、水変りが比較的よいことによるものと考えられる。

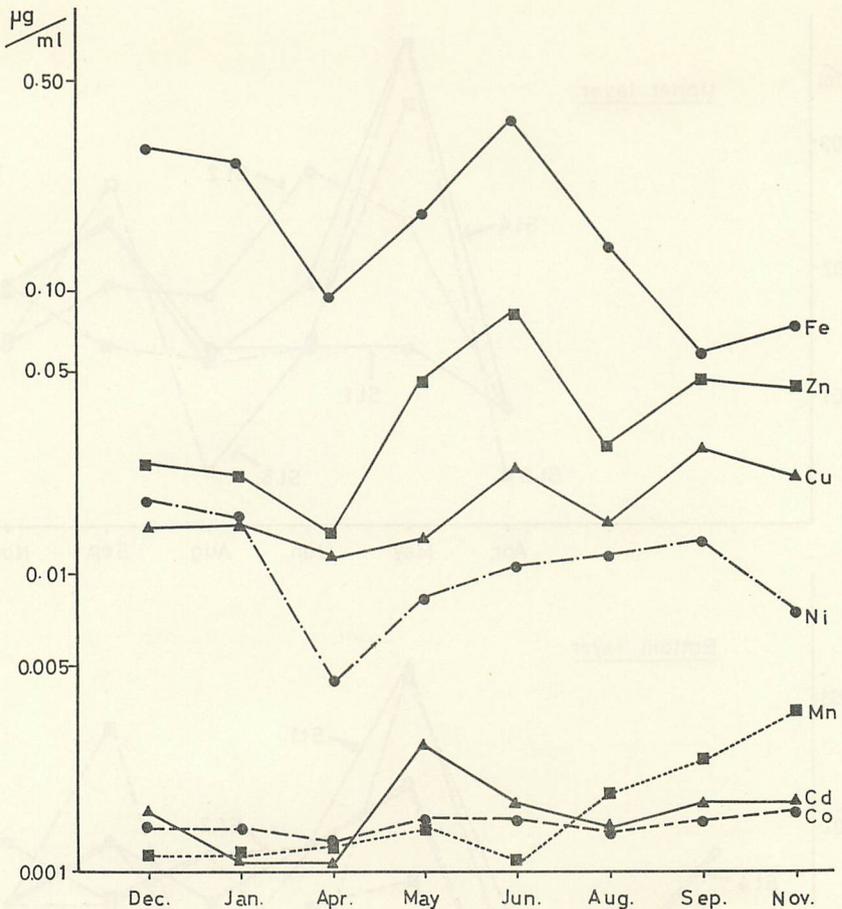


Fig. 9. Seasonal changes of heavy metals contents of sea water around Fukuyama in 1971

本研究で調査した福山市芦田川河口域全体の重金属含量について、季節変動の概略を把握するため、Fig. 2~Fig. 8 をまとめたものが Fig. 9 である。この図が示すように、Fe, Zn, Cu および Ni は Mn, Cd および Co よりも常に多量に含まれ、また親銅元素である Zn が Cu とほぼ同じ増減傾向を示すことは極めて興味深い事実であった。

また採取時期、採水層を無視して、得られたすべての資料をもとに調査海域全体の重金属含量を算出し、他の水域の値と比較すると Table 1 のようになる。すなはち福山周辺海域における重金属含量は、種子島や隠岐島周辺の海水中のそれに比して、Zn はほぼ同じ、Fe および Cu で約 2 倍、Co および Cd で約 4 倍、Mn は約 10 倍、Ni は約 12 倍であった。

このように、本研究で対象とした福山周辺海域においては、外洋水に比較すれば Mn や Ni が多量に含まれてはいるものの、問題となる程ではなく、沿岸水としては汚染の程度は高くないといえることができる。しかしながら、たとえば海藻類はある重金属を特異的に蓄積する場合があります<sup>9~12)</sup>、食物連鎖の上からも、今後は十分な注意が払われねばならないことは当然であろう。

Table 1. Comparison of heavy metals contents in sea water ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ).

	Fukuyama	Tanegashima	Okinosima	Goldberg <sup>8)</sup>
Fe	0.097	0.031	0.041	0.01
Mn	0.0089	0.001	0.001	0.002
Co	0.0032	0.0008	0.0008	0.0001
Zn	0.041	0.057	0.038	0.01
Cu	0.018	0.010	0.008	0.003
Ni	0.0098	0.0008	0.0008	0.002
Cd	0.0016	0.0004	trace	0.0001

本報告を終るに当り、終始適切な御助言を賜った広島大学水畜産学部藤山虎也教授に感謝の意を表する次第である。

## 参 考 文 献

- 1) 松平康雄・小山治行・遠藤拓郎 (1961): 福山港水域の海況の概要. 広島大学水畜産学部紀要, 3(2), 247-296.
- 2) 猪子嘉生・大内晟 (1972): 福山沖のり漁場環境調査. 広島県水産試験場研究報告, 3, 49-62.
- 3) BIECHLER, D. G. (1965): Determination of trace copper, lead, zinc, cadmium, nickel, and iron in industrial waste waters by atomic absorption spectrometry after ion exchange concentration on Dowex A-1. Anal. Chem. 37(8), 1054-1055.
- 4) 長谷川敬彦・保田和雄 (1972): “原子吸光分析”, 261-265 (講談社, 東京).
- 5) 岩崎英雄 (1971): 赤潮鞭藻に関する研究—VI. 1970年, 備後灘に出現した *Eutreptiella* sp. と *Exuviaella* sp. について. 日本海洋学会誌, 27(4), 152-157.
- 6) INOUE, A., KOYAMA, H. and ASAKAWA, S. (1973): Vitamin B<sub>12</sub> contents in sea water along the coast of Fukuyama in 1970 and 1971. J. Fac. Anim. Husb. Hiroshima Univ. 12(1), 13-20.
- 7) 野田宏行 (1973): あさくさのりの品質に及ぼす Zn の影響に関する研究. 三重県立大学水産学部紀要, 9(1), 173-225.
- 8) GOLDBERG, E. D. (1965): In “Chemical Oceanography” (J. P. Riley and G. Skirrow ed.) Vol. 1, 163-196, Academic Press, London.
- 9) 石橋雅義・山本俊夫 (1958): 海洋に関する化学的研究. 日本化学雑誌, 79(10), 1179-1190.
- 10) 森井ふじ (1962): 海藻のアルミニウムおよび鉄の含有量. 同上, 83(1), 77-81.
- 11) 山本俊夫・藤田哲雄・石橋雅義 (1965): 海藻中のコバルトおよびニッケル含有量. 同上, 86(1), 53-59.
- 12) 石橋雅義・藤永太郎・山本俊夫・藤田哲雄・渡部清勝 (1965): 海藻中の亜鉛含有量. 同上, 86(7), 728-733.