

濃度相関マトリクス法および腐植酸による 河川水の内湾に及ぼす影響について*

吉川 信治**・安富 清二**
岩崎 俊満**・溝上 鈴子**

1. はじめに

有明海は、佐賀、長崎、福岡、熊本の4県に囲まれた大きな内湾で、延長96km、平均幅18km、面積1,700m²の水面を有している。特に、湾奥部の水深は浅く、10m以浅の海域が全体の90%を占め、また、この浅海域における最大潮位差は6.5mときわめて大きいため、低潮時には広大な干潟が出現する。この広大な干潟は、ひろく、ノリ養殖場として活用されており、有明海のノリ生産量は、全国のノリ生産量の約3分の1を占めている。その他、湾奥部の浅海域において、動植物プランクトンが豊富なため、魚類、貝類、甲殻類などの種類、量が多く好漁場となっている。米養塩の主供給源である河川水の流入や、その変動は、有明海海面漁業生産量とは密接な関係をもっている。

大槻¹⁾は、浅海底質中の陸成腐植酸と海成腐植酸の混合割合を表わす腐植酸P'値を用いて、浅海底質中の腐植酸の分布状態を明らかにしたが、本研究では、この腐植酸P'値を用いて有明海底質中の腐植酸を分類し、また、濃度相関マトリクス法および、Shepard²⁾が提唱したSand-silt-clay ratioによる底質の粒度組成分類法を適用し、河川底質と有明海底質との相関性を検討することにより、有明海における流入河川水の影響を調査したもので報告する。

2. 試料の採取

本調査に用いた底質試料は、1978年6月から8月にかけて採取されたもので、地点数は、河川底質6地点、有明海底質21地点の計27地点で、その採取地点はFig. 1に示すとおりである。試料は、S・K式採泥器により採取し、バットに移して、小石、貝殻、動植物片などの異物を除いたのち、均一に混合してこれを分析試料とした。

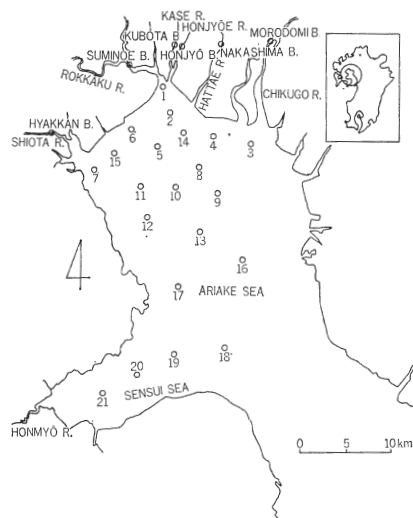


Fig. 1 Map showing the sampling stations

3. 腐植酸の測定法

底質中のアルカリ可溶物質のうち、酸で沈殿し、ピチューメンを除去したものを腐植酸とみなし、腐植酸の抽出・調整法は、大槻が行なった方法に従った。Fig. 2にそのフローシートを示す。

4. 腐植酸の分類法

大槻は、陸成腐植酸と海成腐植酸とでは、吸収スペクトルにおいて410 μ m付近に顕著な相違があることに着目して、陸成腐植酸と海成腐植酸とを種々の割合に混合して作成した混合腐植酸P'値を求めた結果、P'値が種々の腐植酸試料を数値で整理分類する基準値となり得ることを明らかにした。そこで、この分類法を用いて、有明海における底質中腐植酸を分類し、その分布図を作成した。なお、混合腐植酸P'値をTable 1に示す。

* Studies on the Influence of River Water in Bay by Concentration Correlation Matrix and Humic Acid

** Nobuharu YOSHIKAWA, Seizi YASUDOMI, Toshimitsu IWASAKI, Suzuko MIZOKAMI (佐賀県公害センター) The Environmental Research Center of Saga Prefecture

Sample 10g (dry)

Added 0.1N NaOH (100ml)

Agitated with stirrer for 24hr

Filtered

Filtrate

Centrifuged (3000rpm. 10min)

Less pH 1.0 with HCl (1 : 3)

Filtered

Washed with 0.1N HCl

Removed Bitumen with Alcohol : Benzol
(1 : 1) sol

Dried with Ether

Dissolved with 1N NaOH

Measurement of absorbance

Fig. 2 The mesurement of humic acid

Tabl 1 The values P' of mixed humic acid
(ÔTUKI, 1978)

Type	T.H.A.	M.H.A.	p'
α	100%	—	1.147
I	<80	20>	>0.625
II	80~60	20~40	0.625~0.453
III	60~40	40~60	0.453~0.294
IV	40~20	60~80	0.294~0.234
V	20>	>80	0.234~0.099
β	—	100%	0.099>

$$P' = \frac{\log K380 - \log K410}{410 - 380} + \frac{\log K410 - \log K440}{440 - 410}$$

Tabl 2 Analytical results of sediments ppm/dry wt

	Cd	Pb	Zn	Cu	Co	Ni	As	Hg
HYAKKAN B.	0.89	27	160	29	13	24	6.0	0.26
SUMINOE B.	0.45	18	98	19	8.2	23	6.0	0.13
KUBOTA B.	1.1	26	150	34	11	21	9.0	0.30
HONJYÔ B.	1.0	29	190	37	12	24	8.0	0.21
NAKASHIMA B.	0.44	23	130	21	11	17	5.5	0.15
MORODOMI B.	0.16	8.5	70	8.2	6.3	5.4	4.5	0.05
1	1.0	23	150	22	9.0	26	5.0	0.29
2	1.2	20	140	18	7.0	18	7.5	0.21
3	0.56	11	86	8.6	7.2	7.4	3.6	0.10
4	1.1	22	150	19	7.6	19	5.0	0.27
5	1.0	24	150	21	7.2	23	6.2	0.25
6	1.2	32	150	18	8.6	21	2.5	0.26
7	0.75	19	120	17	7.8	19	5.0	0.22
8	0.73	16	110	14	6.3	11	4.8	0.22
9	0.63	13	99	11	7.1	8.7	7.0	0.14
10	0.52	22	140	20	6.6	17	7.2	0.39
11	0.79	21	140	19	9.0	20	5.0	0.21
12	0.98	23	150	22	5.3	18	5.9	0.36
13	1.1	22	150	21	7.0	16	6.4	0.35
\bar{X}	0.82	21	130	20	8.2	18	5.8	0.23
S.D.	0.29	5.8	28	7.2	2.0	5.7	1.5	0.09
CV%	35%	28%	22%	36%	25%	32%	26%	38%
MIN~MAX	0.16~1.2	8.5~32	70~190	8.2~37	5.3~13	5.4~26	2.5~9.0	0.05~0.39

5. 重金属の分析法および結果

試料約 20g (湿泥) を精秤し, カドミウム, 鉛, 亜鉛, 銅, コバルト, ニッケルについては, 硝酸-塩酸で分解後, ジチゾン-四塩化炭素で抽出し原子吸光光度法で, 水銀は硝酸-過マンガン酸カリウムで分解後, 還元気化原子吸光光度法で, ヒ素は硝酸-硫酸分解後, 銀-DDTC-ブルシクロロホルム法を用いて測定した。測定結果は Table 2 に示したとおりである。

6. 濃度相関マトリクス法による相関マトリクスの作成

濃度相関マトリクス法は, 二つの試料の成因過程が同じであれば, 試料構成元素間の濃度の比率は同じであるという地質学的な根拠に基づき, 試料間の類似性を調べる方法であるが, Anders³⁾, 木羽ら⁴⁾は, この方法を用いて河川底での相関性の検討を試みた。本研究では, 有明海底質と, その流入河川底質の相互関係を明らかにするため, 木羽らの方法に従い相関マトリクスの作成を行なった。

なお, 有明海灣奥部底質およびその流入河川底質は,

工場排水などの人工的汚染が比較的少ないと思われ, 濃度相関マトリクス法の適用が可能だと考えた。

以下, その方法について簡単に述べる。まず, 河川 6, 有明海 13 の計 19 地点における測定元素 8 種類, カドミウム, 鉛, 亜鉛, 銅, コバルト, ニッケル, ヒ素, 水銀について各元素間の濃度比マトリクスを求める。

たとえば, A 地点における濃度比マトリクス {A_{ij}} は Table 3 のようになる。次に, 各地点間の濃度比マトリクスの比マトリクスを作成する, A, B 2 地点を例にとれば, 比マトリクス y_{ij}={A_{ij}}/{B_{ij}} は Table 4 のようになる。このマトリクスの各項の数値 (y_{ij}) が 1.00 に近いものほど元素の濃度比について相関性が高いといえる。

各項の数値 (y_{ij}) が有意と判定する基準を木羽らと同じく, 1/M ≤ y_{ij} ≤ M, M=1.5 とすると, 0.66 ≤ y_{ij} ≤ 1.5 となり, この範囲にあるものの個数を数え, 比マトリクスの全数値の数, つまり, 対角線 8 個を除いた数 28 で割った数値を相関数と呼ぶ。

以上の手順により各地点間の相関数を求め相関マトリクスを作成した (Table 5)。

Table 3 Concentration ratio matrix of sample A

Cd/Cd							
Pb/Cd	Pb/Pb						
Zn/Cd	Zu/Pb	Zn/Zn					
Cu/Cd	Cu/Pb	Cu/Zn	Cu/Cu				
Co/Cd	Co/Pb	Co/Zn	Co/Cu	Co/Co			
Ni/Cd	Ni/Pb	Ni/Zn	Ni/Cu	Ni/Co	Ni/Ni		
As/Cd	As/Pb	As/Zn	As/Cu	As/Co	As/Ni	As/As	
Hg/Cd	Hg/Pb	Hg/Zn	Hg/Cu	Hg/Co	Hg/Ni	Hg/As	Hg/Hg

Table 4 Concentration ratio matrix of two samples

$\frac{(Cd/Cd)A}{(Cd/Cd)B}$						
$\frac{(Pb/Cd)A}{(Pb/Cd)B}$	$\frac{(Pb/Pb)A}{(Pb/Pb)B}$					
$\frac{(Zn/Cd)A}{(Zn/Cd)B}$	$\frac{(Zn/Pb)A}{(Zn/Pb)B}$	$\frac{(Zn/Zn)A}{(Zn/Zn)B}$				
$\frac{(Cu/Cd)A}{(Cu/Cd)B}$	$\frac{(Cu/Pb)A}{(Cu/Pb)B}$	$\frac{(Cu/Zn)A}{(Cu/Zn)B}$	$\frac{(Cu/Cu)A}{(Cu/Cu)B}$			
$\frac{(Co/Cd)A}{(Co/Cd)B}$	$\frac{(Co/Pb)A}{(Co/Pb)B}$	$\frac{(Co/Zn)A}{(Co/Zn)B}$	$\frac{(Co/Cu)A}{(Co/Cu)B}$	$\frac{(Ni/Ni)A}{(Ni/Ni)B}$	
.....

Tabl 5 Correlation matrix for samples

	HYAKSUMINO -AN E. -E B.	KUBOF -A B.	HONJY -O B.	NAKAS -HIMA -OMI B.	MOROD -OMI B.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
HYAKKAN B.																			
SUMINOE B.	0.61																		
KUBOTA B.	0.86	0.42																	
HONJYŌ B.	0.94	0.64	0.83																
NAKASHIMA B.	0.72	0.81	0.50	0.61															
MORODOMI B.	0.33	0.47	0.25	0.33	0.58														
1	0.89	0.57	0.79	0.68	0.61	0.25													
2	0.57	0.54	0.79	0.68	0.46	0.36	0.68												
3	0.64	0.54	0.61	0.64	0.57	0.46	0.54	0.75											
4	0.79	0.50	0.71	0.68	0.54	0.25	1.00	0.64	1.00										
5	0.75	0.61	0.82	0.79	0.50	0.29	0.89	0.64	1.00	0.68	0.71								
6	0.54	0.32	0.54	0.39	0.32	0.21	0.61	0.50	0.68	0.71	0.71	1.00							
7	1.00	0.64	0.89	0.75	0.64	0.32	1.00	0.79	0.71	1.00	0.71	1.00	0.71						
8	0.64	0.43	0.89	0.64	0.54	0.32	0.79	0.89	0.75	0.96	0.86	0.64	0.86	0.75					
9	0.61	0.50	0.64	0.61	0.46	0.57	0.54	0.79	0.82	0.61	0.54	0.54	0.68	0.75	0.43				
10	0.57	0.57	0.64	0.64	0.54	0.39	0.57	0.54	0.39	0.57	0.54	0.36	0.64	0.75	0.43	0.61			
11	1.00	0.68	0.86	0.86	0.79	0.32	1.00	0.71	0.68	0.96	0.89	0.61	1.00	0.86	0.64	0.61	0.61		
12	0.61	0.43	0.75	0.54	0.39	0.21	0.71	0.75	0.57	0.89	0.82	0.50	0.75	0.79	0.50	0.75	0.68	0.68	
13	0.64	0.43	0.75	0.68	0.46	0.29	0.71	0.86	0.57	1.00	0.93	0.57	0.82	1.00	0.54	0.75	0.75	0.75	0.96

7. Sand-silt-clay ratio による底質の分類

採取した試料は、砂質部ではふるい分け法、泥質部では Stokes の法則を適用したピペット法によって粒度分析を行ない、その粒度組成を Wentworth の分類法に準

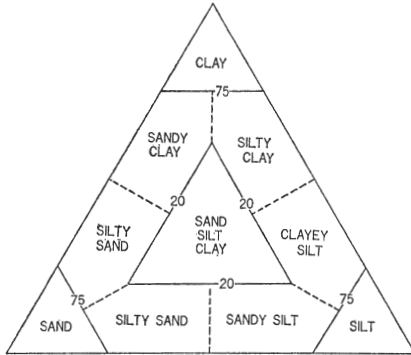


Fig. 3 Nomenclature based on sand-silt-clay percentages (SHEPARD, 1954)

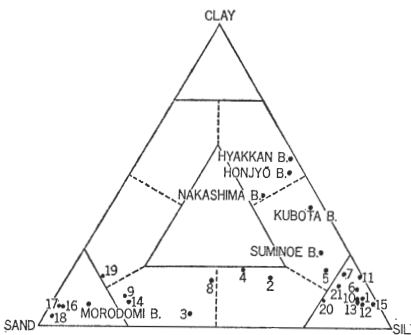


Fig. 4 Classification of sediments based on sand-silt-clay ratio

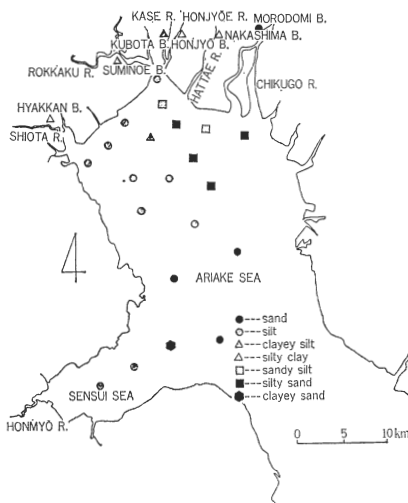


Fig. 5 Classification of sediments based on sand-silt clay ratio

じ、粒径が 2 mm~0.062mm を砂分、0.062mm~0.004 mm をシルト分、0.004mm 以下を粘度分とし、それぞれの含有百分率を求め、Shepard が提唱した Sand-silt-clay ratio (Fig. 3) による海底堆積物の分類法を適用し、その三角座標図にプロットした (Fig. 4)。また、これにより分類された各称を記号で表わし、採取地点ごとに Fig. 5 に示す。

なお、粒度試験を行なうさい、分散剤としてシュウ酸ナトリウムを使用した。

8. 結果と考察

有明海の腐植酸の分布は Fig. 6 に示したとおりである。六角川、塩田川、嘉瀬川、本庄江川、八田江川から約 10km 程沖合までの海域の腐植酸 P' 値は、0.64~1.09 の I 型の分布を示したが、筑後川河口地先付近の P' 値は、それより高い 1.18 の α 型となった。I 型の海域から約 5 km 程沖合の海域は、腐植酸 P' 値はやや低くなり 0.48~0.54 の II 型の分布を示し、有明海の湾中央部海域の P' 値は、さらに低い値 0.13~0.19 の V 型の分布海域となった。

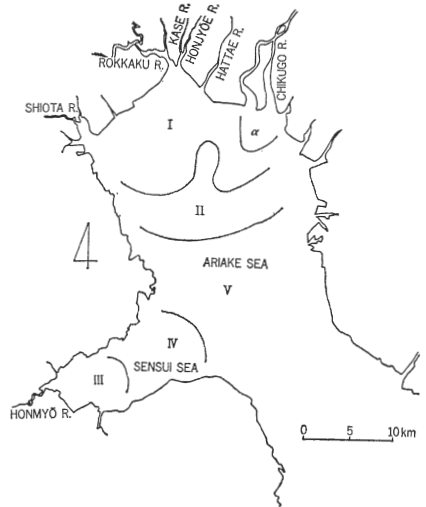


Fig. 6 Distribution of humic acids by using the value P' in the Ariake Sea

また、有明海西部における支湾である泉水海(諫早湾)の奥部に流れ込んでいる本明川の河口地先約 8 km までは III 型の海域、さらに沖合に行くに従って腐植酸 P' 値は漸次低くなり IV 型、V 型の分布海域となった。

以上の腐植酸 P' 値の分布状態から、有明海湾奥部沿岸、泉水海奥部沿岸に近い海域程 P' 値は高く、沖合に行くに従い低くなる傾向を示すことが分かった。

佐賀県有明水産試験場の調査⁵⁾では、有明海中央部以

Table 6 Relation between the river-sediments and the sea-sediments

HYAKKAN B.	→st. 11→st. 7→st. 1→st. 4→st. 5→st. 8→st. 3→st. 13→st. 12→st. 9→st. 2→st. 10→st. 6 (1.00) (1.00) (0.89) (0.79) (0.75) (0.64) (0.64) (0.64) (0.61) (0.61) (0.57) (0.57) (0.54)
SUMINOE B.	→st. 11→st. 7→st. 5→st. 10→st. 1→st. 2→st. 3→st. 9→st. 4→st. 8→st. 12→st. 13→st. 6 (0.68) (0.64) (0.61) (0.57) (0.57) (0.54) (0.54) (0.50) (0.50) (0.43) (0.43) (0.43) (0.32)
KUBOTA B.	→st. 8→st. 7→st. 11→st. 5→st. 2→st. 1→st. 13→st. 12→st. 4→st. 9→st. 10→st. 3→st. 6 (0.89) (0.89) (0.86) (0.82) (0.79) (0.79) (0.75) (0.75) (0.71) (0.64) (0.64) (0.61) (0.54)
HONJYŌ B.	→st. 11→st. 5→st. 7→st. 2→st. 4→st. 1→st. 13→st. 3→st. 8→st. 10→st. 9→st. 12→st. 6 (0.86) (0.79) (0.75) (0.68) (0.68) (0.68) (0.68) (0.64) (0.64) (0.64) (0.61) (0.54) (0.39)
NAKASHIMA B.	→st. 11→st. 7→st. 1→st. 3→st. 10→st. 8→st. 4→st. 5→st. 2→st. 13→st. 9→st. 12→st. 6 (0.79) (0.64) (0.61) (0.57) (0.54) (0.54) (0.54) (0.50) (0.46) (0.46) (0.46) (0.39) (0.32)
MORODOMI B.	→st. 9→st. 3→st. 10→st. 2→st. 8→st. 11→st. 7→st. 13→st. 5→st. 1→st. 4→st. 12→st. 6 (0.57) (0.46) (0.39) (0.36) (0.32) (0.32) (0.32) (0.29) (0.29) (0.25) (0.25) (0.21) (0.21)

北底質の強熱減量は、5.3%~16.8%の範囲にあり東部よりも西岸部および湾奥部は概して高いと報告していることから、腐植酸 P' 値の分布が I 型を示した有明海湾奥部底質は、河川水によって搬入された陸起源有機物の量がきわめて多いことを物語っており、流入河川水の強い影響下にあると考えられる。筑後川地先は α 型分布海域となったが、他の河川と比較し流量が非常に多いので、この分布海域は筑後川の延長とも考えられるべく α 型を示したのは当然のように思われた。また、泉水海の奥部海域が III 型を示し腐植酸 P' 値が有明海湾奥部海域より低かったが、この泉水海においては大きな流入河川がなくその影響も少ないためであろう。

次に、濃度相関マトリクス法を適用し、有明海湾奥部における流入河川底質 6 地点と有明海底質 13 地点 (st. 1~st. 13) の相関関係を検討した。前述した方法により各地点間の相関関係を示す相関マトリクスを作成したが、その結果は Table 5 に示した通りである。この表を整理し、各河川底質が、有明海底質 13 地点のうち、高い相関を示した地点の順に並べた (Table 6)。なお、相関数が同じものは便宜上 M=1.3 の相関数の高いものを先にした。

この表によると百貫橋地点と st. 7, 11 の相関数は 1.00 ときわめて高い相関を示していることからほとんど同質の底質と考えられ、この付近一帯は塩田川によって搬入された陸土が相当量堆積していると推察される。また、住ノ江橋、久保田橋、本庄橋、中島橋地点は概して st. 1, 2, 5, 7, 10, 11 などの湾北西部地点と高い相関を示し、諸富橋地点は筑後川河口地先の st. 3, 9 と高い相関を示した。

以上の結果から、湾奥部底質と流入河川底質の相互関係がある程度明らかとなったが、さらにこの関係を有明海および河川底質を Sand-silt-clay ratio により分類し

検討した。この方法で分類された名称を記号によって表わし採取地点ごとに Fig. 5 に示したが、これによれば有明海湾奥の西半部および泉水海奥部底質の大部分は silt である。この silt は有明海ではもっとも粒径が小さく「有明粘度」と呼ばれ(一般にはガタと呼ばれている)、干潮時には広大な干潟として露出する。筑後川河口沖では多少砂質となり silty sand が広く分布している。また、湾中央部においては sand が分布しており島原海湾層と呼ばれる洪積層が海底の浸食によって洗出されていると考えられている⁹⁾。有明海湾奥部の流入河川、六角川、塩田川、嘉瀬川、本庄江川、八田江川の底質は silty clay~clayey silt で湾北西部一帯の土質とよく類似しており、この湾奥域で沖積層を形成しているいわゆるガタはこれらの河川水に由来するものであると考えられる。

すなわち、このガタを形成している軟泥の起源は、沖積層から成る佐賀平野の陸土が自然的あるいは人為的に河川に流れ込み、有明海に流入している河川流域を含めた湾奥部沿岸一帯の水質汚濁の原因となっている懸濁粘土粒子(以下浮泥と呼ぶ)となり、河川水により河口部から海域に拡散された浮泥は海水中の塩分の影響を受け凝集、綿毛化現象を起こし湾奥部で沈積しているものと考えられる。

一方、筑後川の諸富橋地点における底質は sand で、その河口地先に分布している silty sand とは土質がよく類似しており、この河口地先一帯の堆積物は筑後川によって運搬されたと考えられる。

有明海湾奥部における窒素供給源は主に六角川、筑後川であるが、河邊⁷⁾によると、湾奥部底質中の窒素量は西部沿岸とその地先に分布する干潟に高く東岸寄り干潟には全体に低い傾向が認められ、また、六角川から供給される浮泥量は 708t/日と筑後川(418t/日)より多く、浮泥中窒素量も 4.2mg/g と筑後川(2.9mg/g)より高

いと報告しているが、このことから干潟の多くは六角川、塩田川などの有明海北西部に流入する河川水に由来するものであると考えられる。

9. ま と め

腐植酸 P' 値は若干の季節的変動が認められている⁸⁾が、今回の調査結果では、六角川、塩田川、嘉瀬川、本庄江川、八田江川河口から約 10km 程沖合までの海域は I 型の分布をなし、湾奥部一帯は流入河川水の強い影響下にあると考えられた。特に、筑後川河口地先は α 型分布でこの川の影響が著しいと推察された。

濃度相関マトリクス法によると、百貫橋、諸富橋底質は当然とも思われるべくその河川の河口地先底質と高い相関を示し、住ノ江橋、久保田橋、本庄橋、中島橋底質は概して湾北東部よりもむしろ北西部海域底質と高い相関を示した。

また、sand-silt-clay ratio により底質を分類した結果、湾北西部底質の大部分は silt が占め、北東部は多少砂質の sandy silt~silty sand の分布が存在し、一方、六角川、塩田川、嘉瀬川、本庄江川、八田江川の底質は silty clay~clayey silt、筑後川底質は sand の分布を示した。この結果から河川底質と有明海底質の相互関係を検討してみると、筑後川の諸富橋底質は湾北東部と、またその他の河川底質は湾北西部底質の構成土質と類似していることが分かった。

満田⁹⁾は、有明海における浮泥の移動およびそれによ

って変化する干潟面の変化量などの観測を行ない、流入河川水中の浮泥の多くは河川流、潮汐流によって西岸へ運搬、堆積されると報告したが、このことも前述したことを裏づけている。

以上まとめると、有明海湾奥部沿岸から約 10km 程度沖合までの海域は流入河川水の強い影響下にあり、筑後川の影響は南西へのび、六角川、塩田川、本庄江川、嘉瀬川、八田江川の影響は西岸沿いに強いと考えられた。

本調査により有明海湾奥部における流入河川水の影響範囲をある程度知り得た。今後の有明海総合開発利用において基礎資料となれば幸いである。

—引用文献—

- 1) 大槻 忠：公害と対策，Vol. 14, No. 3, 309 (1978).
- 2) F. P. Shepard：Jour. Sed. Petol., Vol. 24, No. 3, 151 (1954).
- 3) O. V. Anders：Anal. Chem., Vol. 44, No. 12, 1930 (1972).
- 4) 木羽敏泰他：分析化学，Vol. 24, 18 (1975).
- 5) 佐賀県有明水産試験場：大規模増殖場開発事業調査報告書，(1977).
- 6) 鎌田泰彦：長崎大学教育学部自然科学研報 (18)，71 (1967).
- 7) 河邊克己：水産庁筑後川調査報告附属資料 (5)，(1969).
- 8) 大槻忠：公害と対策，Vol. 14, No. 8, 889 (1978).
- 9) 満田雅男：水産庁筑後川調査報告附属資料 (2)，(1968).