

サンゴ礁海域底質中の陸域・海域由来成分について (その1) ～分析手法の比較検討～

城間一哲・座間味佳孝・糸洲昌子

Land / Sea - derived Component in the Sediments of Coral Reefs (Part 1) ～ Comparative study on Analytical Methods ～

Ittetsu SHIROMA, Yoshitaka ZAMAMI and Shoko ITOSU

要旨：沖縄県赤土等流出防止基本計画では、サンゴ礁海域毎の SPSS ランクに応じた陸域の赤土等削減目標量が定められているが、海域の外観や SPSS だけでは、底質中の陸域由来成分と海域由来成分の割合を判別することは難しい。そのため、底質中の陸域由来成分、海域由来成分および元素量を分析する手法として強熱減量、塩酸処理および ICP-MS を検討した。強熱減量では強熱時間を長くすることや1分間静置後の上澄み液の懸濁物を回収することで詳細に分析した。塩酸処理では陸域由来成分ではなく海域由来成分に視点を置くことで詳細に分析した。ICP-MS ではマイクロ波酸分解で用いる酸を検討したところ王水による酸分解を適用し、陸域由来成分の主元素である Fe, Al を定量することで詳細に分析した。また相関係数 (r) は、強熱減量 (海域由来成分) vs. 塩酸処理 (海域由来成分) の間には $r = 0.98$ 、塩酸処理 (海域由来成分) vs. ICP-MS (Fe + Al 合計量) の間には $r = -0.86$ 、ICP-MS (Fe + Al 合計量) vs. 強熱減量 (陸域由来成分) の間には $r = 0.86$ と有意な強い相関が認められた ($p < 0.01$)。以上のことから、検討した3手法は底質環境を分析する上で十分有用であると考えられる。

Key words：赤土等, SPSS, 強熱減量, 塩酸処理, ICP-MS, マイクロ波酸分解

I はじめに

沖縄県赤土等流出防止基本計画では、県内76海域の赤土等堆積状況を海域底質中の懸濁物質量 (SPSS : content of Suspended Particles in Sea Sediment ; 以下 SPSS と記す) を指標とした「環境保全目標類型」で評価しており、赤土等流出防止海域モニタリング事業で継続してモニタリングが行われている。SPSS とは、サンゴ礁海域の底質粒子の大部分がサンゴ等の生物由来でできた砂で、陸域から流出してきた土壌粒子と粒径が異なることを利用し、簡易的に海域の赤土等堆積状況を評価する手法である。SPSS に応じたランク (SPSS ランク) は9つのランクに分類され、ランク 1-5b (SPSS < 50 kg/m³) までは自然界由来で起こりうる堆積物の上限、ランク 6 (SPSS ≥ 50 kg/m³) 以上からは明らかに人為的な赤土等の流出による汚染だとみなして評価している (表1)¹⁾。

しかしながら、モニタリングで評価している海域の中で、海域の外観から、陸域由来ではない微粒子の堆積により、SPSS ランクを高く評価している海域がある²⁾。これは、SPSS で浮遊させた懸濁物に海域由来の微粒子が多く含まれているためだと考えられている。陸域の流出削減目標量は、海域の SPSS によって定められているので、そのような海域では、陸域の赤土等流出削減の効果を正確に評価できない恐れがある。そのため、サンゴ礁海域底質中の陸域由来成分、海域由来成分の割合を知る

ことは重要である。

底質中の陸域由来成分、海域由来成分および元素量を定量する分析法として、「熱分解温度の差を利用した強熱減量による分析法」、「酸との反応性を利用した塩酸処理による分析法」、「元素組成の違いによる分析法」などが考えられる。本報では、底質中の陸域由来成分、海域由来成分および元素量の分析について、これらの手法を並行して実施することにより、手法の違いによって結果が異なるか、どの手法が定量に適しているかについて検討した。また併せて各手法を実施する際の最適条件についても検討したので、その結果を報告する。

表1. SPSS (kg/m³) と SPSS ランク。

SPSSランク	SPSSの範囲 (kg / m ³)	
1	SPSS	<0.4
2	0.4 ≤ SPSS	<1
3	1 ≤ SPSS	<5
4	5 ≤ SPSS	<10
5a	10 ≤ SPSS	<30
5b	30 ≤ SPSS	<50
6	50 ≤ SPSS	<200
7	200 ≤ SPSS	<400
8	400 ≤ SPSS	

II 実験方法の検討

1. 強熱減量

(1) 目的

強熱減量は、磁器製のつぼに入れ乾燥させた試料を一定時間電気炉に入れ、加熱後の重量を量り、減量分を算出する方法である。DEAN (1974)³⁾ は 550 °C 強熱による減量を有機物由来とし、さらに同一試料を 1000 °C 強熱して、その減量と 550 °C 強熱による減量の差を炭酸塩由来としている。よって、前者で「有機物量」を、後者で「海域由来成分量」を求め、それらを 100% から差し引くことで「陸域由来成分量」を求めることができることから、本実験の分析手法として検討した。

強熱減量は環境省の底質調査方法⁴⁾ では 600 ± 25 °C (2 時間恒量まで) とする方法や、新編水質汚濁調査指針 (1980)⁵⁾ の 700–900 °C (2 時間恒量まで) とする方法があり、佐藤 (1993)⁶⁾ らは分析条件が統一されていないことを指摘している。ここで、各研究者による強熱減量の分析条件の報告をまとめたので一覧を表 2 に示す。表 2 から各研究者による分析条件の違いが確認される。

表 2. 各研究者による強熱温度と強熱時間。

°C	時間 (h)			
	DEAN ³⁾	佐藤 ⁶⁾	鎌田 ⁷⁾	氏家 ⁸⁾
550	1	6	1	2
600				
850			1	
900		1		
950				1
1,000	1			

(2) 設定温度・時間

桑原 (1987)⁹⁾ は粉砕したサンゴ片と試薬の炭酸カルシウムが、両者とも 600 °C から炭酸カルシウムの熱分解による減量が始まることを示唆している。また、化学便覧 (1984)¹⁰⁾ より熱分解温度が炭酸カルシウム (CaCO₃; カルサイト) は 900 °C、炭酸マグネシウムカルシウム (MgCa(CO₃)₂; ドロマイト) は 730–760 °C および炭酸マグネシウム (MgCO₃; マグネサイト) は 600 °C である。よって、炭酸塩の熱分解を防ぐために「有機物量」の設定温度を 550 °C とし、炭酸塩を不足なく熱分解させるために「海域由来成分量」の設定温度を 950 °C と設定した。

また、佐藤 (1993)⁶⁾ らによると、有機物量がわからない海底泥が恒量に達するには、強熱時間が 550 °C の 2 時間では不十分であり、過小評価になると報告してい

る。よって本報では 550 °C で 4 時間、950 °C で 2 時間と長く設定し、不足なく定量した。

(3) 粉砕, すりつぶし

桑原 (1987)⁹⁾ は、沖縄のサンゴ破片からなる粗砂を測定した際、あらかじめ粉砕し粒子径を小さくしておく必要があると示唆している。これは、有機物が多いと試料外部からの焼成により灰分の中に空気層を残し、熱伝導を悪くして中心部の酸化が進まなくなるためだと報告している。よって、本報では乳鉢を用いて均一に砕きほぐす過程を加え、不足なく熱分解することとした。

(4) Mg 量の考慮

底質の強熱減量 (550–950 °C) による熱分解反応式は、以下の 3 つが考えられる。

- a) CaCO₃ → CaO + CO₂ ↑
- b) MgCO₃ → MgO + CO₂ ↑
- c) MgCa(CO₃)₂ → MgO + CaO + 2CO₂ ↑

従来の強熱減量は、炭酸ガスの放出による減量を a) の反応式に基づき 2.27 倍 (CO₂: CaCO₃ = 44 : 100) することで求めていた。この場合の炭酸塩量は炭酸カルシウム量しか考慮しておらず、プラスの誤差を招いている可能性がある。この問題を解消するために本実験では ICP-MS を用いて Ca, Mg 量を求め、より詳細に海域由来成分を定量することとした。Mg 量を考慮した海域由来成分の計算方法は強熱減量の炭酸ガスの放出のうち、炭酸カルシウム由来は 2.27 倍、炭酸マグネシウム由来は 1.91 倍 (CO₂: MgCO₃ = 44 : 84) することで求めることができる。

<成分算出式>

- 有機物量 (%) = {(a - b) / a} × 100
- 海域由来成分 (%) = (b - c) / b × {(84 / 44) × (d / (d + e)) + (100 / 44) × (e / (d + e))} × 100
- 陸域由来成分 (%) = 100 - (有機物量 (%) + 海域由来成分 (%))

- a: 分取した乾燥試料の重量 (g)
- b: 550 °C 強熱後の乾燥試料の重量 (g)
- c: 950 °C 強熱後の乾燥試料の重量 (g)
- d: ICP-MS で測定した Mg 量 (mg / kg)
- e: ICP-MS で測定した Ca 量 (mg / kg)

(5) 試薬の炭酸カルシウムで検証実験

富士フィルム和光純薬試薬特級炭酸カルシウム (99.5%) で、氏家 (1983) ⁸⁾ らの手法と先ほど述べた今回の手法を比較したところ、両手法とも有機物量は 0.1% という結果であり、550 °C 強熱では炭酸カルシウムの熱分解を防げていた。一方で、海域由来成分は 68.2% (950°C で 1 時間) → 90.7% (950 °C で 2 時間) という結果が得られ、今回の手法では従来の手法より強熱時間を長くすることで、従来の手法より精度高く海域由来成分を定量できたといえる。

(6) SPSS との比較

SPSS の分析方法は、4 mm 目のふるいに通した試料の適量を 500 mL の標線がついたボトルに分取し、水道水で 500 mL にメスアップする。その後、ボトルを激しく振り混ぜて 1 分間静置し、上澄み液を静かに透視度計に注ぐ。その際の透視度を計測し、下記の換算式で SPSS 値に換算する手順である ⁹⁾。

$$C = \{(1718 / T) - 17.8\} \times D / S$$

C: 底質中の赤土等の含有量 (kg/m³)

T: 透視度 (cm)

S: 測定に用いた試料量 (mL)

D: 希釈倍率 = 500 / 分取量

「I はじめに」で述べたように、SPSS の分析方法において、浮遊させた懸濁物に海域由来の微粒子が多く含まれている可能性があれば、その懸濁物の成分割合について分析する必要があると考える。懸濁物の回収方法として、「自然沈降による方法」、「凝集剤を用いた方法」および「ろ過による方法」等が考えられるが、本実験では「自然沈降による方法」を用いた。理由として「凝集剤を用いた方法」は、凝集剤による影響が懸念されるため、「ろ過による方法」は、すぐ目詰まりを引き起こし操作が煩雑となるためである。「自然沈降による方法」で懸濁物が自然沈降する時間について検討したところ、SPSS が最も高い試料では、1 週間後にはバケツの底に懸濁物が沈降したのが確認された。よって、その期間を沈降期間として設定し、懸濁物を回収後、強熱減量を行った。本報では、この手法を用いて測定した強熱減量を「強熱減量 (浮遊物)」と呼称し、通常の強熱減量を「強熱減量 (底質)」と呼称する。

(7) 強熱減量 (底質) の実験方法

- 1) 4 mm 目のふるいに通された試験試料の適量を分取し、試料乾燥用皿に厚さが 10 mm 以下になるようにできるだけ平らに広げた。
- 2) 105–110 °C の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、放冷した。
- 3) 乳鉢を用いて均一に砕きほぐし、これを乾燥試料とした。乾燥試料は適当な容器 (測定成分の汚染等のおそれのない材質のもの) に入れ密栓して保存した。
- 4) 磁器製るつぼを 105–110 °C の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター中で 40 分間放冷し、質量を 0.001 g の桁まで測定した。
- 5) 3) で調製した乾燥試料 5 g 以上を 4) の磁器製るつぼに 0.001 g の桁まで量り取った。
- 6) 105–110 °C の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター中で 40 分間放冷し、質量を 0.001 g の桁まで測定した。
- 7) 電気炉 (ADVANTEC 社製 FUL242FB) を用い 550 °C で約 4 時間強熱した後、デシケーター中で 40 分間放冷し、質量を 0.001 g の桁まで測定した。
- 8) 電気炉を用い 950 °C で約 2 時間強熱した後、デシケーター中で 40 分間放冷し、質量を 0.001 g の桁まで測定した。

(8) 強熱減量 (浮遊物) の実験方法

- 1) 4 mm 目のふるいに通された試験試料の適量 (50–150 g) を 3 L ポリ容器に分取し、水道水で容器の首あたりまでメスアップした。
- 2) 容器に蓋をして激しく振り混ぜ、懸濁物と砂を分離させた後、1 分間静置した。
- 3) 静置後の上澄み液をバケツ (15–20 L) に静かに注ぎ込む。この一連の操作 1)–3) をバケツがいっぱいになるまで繰り返し行った。
- 4) 1 週間後、バケツ中の上澄み液の懸濁物が沈降し、透明になったのを確認してから上澄み液を吸引マニフォルドで吸いあげた。
- 5) 残渣をステンレストレイに移し、105–110 °C の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、放冷した。
- 6) 放冷後、クリアパックに回収し、乳棒等で均一に砕きほぐし保存した。
- 7) 磁器製るつぼを 105–110 °C の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター中で 40 分間放冷し、質量を 0.001 g の桁まで測定した。

8)6)で調製した乾燥試料を7)の磁器製のつぼに0.001 gの桁まで量り取った。
以下、(7).6)―8)に準ずる。

2. 塩酸処理

(1) 目的

塩酸処理による手法は、「底質試料を塩酸分解した後ろ過し、ろ別された残留物を陸域由来成分量(赤土等含有率)として算出する方法」¹¹⁾と「底質試料(炭酸塩)と塩酸が反応し二酸化炭素が発生することで、その反応前後の重量差を海域由来成分量(炭酸塩量)として算出する方法」¹²⁾の2種類挙げられる。両者とも底質の成分由来が確認できることから、本実験の目的に合致するため検討した。

(2) 陸域由来成分か海域由来成分かの検討

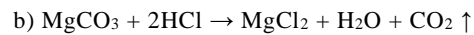
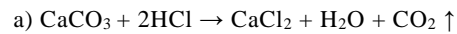
前者の手法¹¹⁾は、本実験では採用しなかった。理由として、塩酸と反応し溶解した酸化アルミニウム(Al_2O_3)や酸化鉄(Fe_2O_3)がろ過の過程でろ紙をすりぬけ、正確に陸域由来成分の定量が行えないためである。二酸化ケイ素(SiO_2)が塩酸に溶けにくい性質があるため一定の評価はできるものの、底質の分布状況によっては、酸化アルミニウム(Al_2O_3)や酸化鉄(Fe_2O_3)の損失により過小評価していると考えられる。よって、後者の手法で本実験を進めることとした。

後者の手法¹²⁾は、分析方法の記載がなかったため手法を検討する必要がある。新城(2003)¹³⁾らによると、炭酸カルシウム含有量の測定には、炭酸カルシウムが塩酸と反応し、二酸化炭素が発生する性質を利用した「ガス圧定量法」や「炭酸塩定量器による重量法」が用いられているとの報告がある。しかしながら、当所ではこれらの測定機器を所有していないため、松岡(2017)¹⁴⁾の手法を参考にした。分析方法は、あらかじめ用意した十分量の塩酸溶液に量り取った試料を加えることで、反応前後の重量差で炭酸塩量を求める手順である。この手法だと、ろ過等の操作がないため短時間で行え、また特別な機器も必要としないため時間的効率が良い。実際に、富士フィルム和光純薬試薬特級炭酸カルシウム(99.5%)を同手法で定量したところ、結果は海域由来成分が97.6%と理論値に近い値が得られた。

(3) Mg量の考慮

II. 1. (4)で述べたように、塩酸処理もまたMg量を考慮しなければならないと考える。塩酸処理の化学反

応式は以下の3つが考えられる。



強熱減量と同様にICP-MSでMg, Ca量を求め、炭酸ガスの放出のうち、炭酸カルシウム由来は2.27倍、炭酸マグネシウム由来は1.91倍することでより正確に炭酸塩量を求めることとした。

<成分算出式>

海域由来成分 (%)

$$= ((a-b)/a) \times \{ (84/44) \times (c/(c+d)) + (100/44) \times (d/(c+d)) \} \times 100$$

a: 反応前の重量 (g)

b: 反応後の重量 (g)

c: ICP-MSで測定したMg量 (mg/kg)

d: ICP-MSで測定したCa量 (mg/kg)

(4) 実験方法

- 1) 50 mLメスシリンダーを用い関東化学(株)製特級用塩酸(35.0–37.0%)を1:5の割合で調製し、30 mLを量り取り、200 mLトールビーカーに加えた。塩酸の入ったトールビーカーの質量を測定した。
- 2) 薬包紙の質量を測定し記録した。その後、乾燥した試料を約1 g量り取った。
- 3) 塩酸の入ったトールビーカーに試料を少しずつ加えていく。全て加え終わったら、薬包紙をコニカルビーカーの上に被せ、発泡で壁面についた試料を落とすように軽く振り混ぜた後、完全に反応が終了するまで5分程度静置した。
- 4) 薬包紙をはずし、トールビーカーの中に風を手でおおい入れ、二酸化炭素を追い出す。その後、再び薬包紙を被せた。その状態で全体の質量を測定した。

3. ICP-MS

(1) 目的

ICP-MSは多元素同時測定ができる機器であり、陸域由来成分の主成分であるAl, Feを測定することで、陸域からの影響をより詳細に分析することが可能となる。また、Ca, Mgを測定することで強熱減量と塩酸処理の海域由来成分を補正することができるため、手法として検討した。

(2) 測定条件等の検討

Caは測定に推奨される質量数が40, 43, 44と挙げられるが, Ca(40)で定量することとした。Ca(43), Ca(44)は, 使用する標準液に含まれるSrの2価の陽イオンであるSr²⁺による干渉, AlO(43)とSiO(44)の酸化物による干渉およびCaの同位体比率がCa(43)は0.13%, Ca(44)は2.1%と低いためである。質量数の推奨値が1つであるAlは27, Mgは24, Feは56を採用した。

測定モードは, Al(27), Mg(24)は質量数が小さいためNo Gasモードで測定し, Ca(40), Fe(56)はAr(40)による干渉が考えられるためH₂モードで測定した。

内標準元素は, No Gasモードで測定するAl(27), Mg(24)はBe(9), H₂モードで測定するCa(40), Fe(56)はSc(45)を用いた。

表3. 分析対象元素の質量数, 内標準元素, 測定モード。

分析対象元素	質量数	内標準元素	測定モード
Mg	24	Be(9)	No Gas
Al	27	Be(9)	No Gas
Ca	40	Sc(45)	H ₂
Fe	56	Sc(45)	H ₂

(3) 試薬および機器

1) 試料の分解

- ・富士フィルム和光純薬工業製電子工業用硝酸 (70.0-71.0%)
- ・富士フィルム和光純薬工業製電子工業用塩酸 (35.0-37.0%)
- ・富士フィルム和光純薬工業製過酸化水素 (30.0-35.5%)

2) 標準液

- ・メルク(株)製ICP マルチエレメントスタンダード IV (1000 mg/L : Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn 希硝酸溶液)

3) 内標準液

- ・SPEX CertiPrep 製 Multi-element Internal Standard CLISS-1 (Bi, Ho, In, Li(6), Sc, Tb, Y 各 10 μg/L)
- ・富士フィルム和光純薬工業製原子吸光用ベリリウム標準液 (100 mg/L)

4) 機器

- ・マイクロ波前処理装置 (Anton Paar 製 Multiwave PRO 60Hz)

・ICP-MS (Agilent Technologies 製 7900)

(4) 前処理

底質をICP-MSで測定するにあたっては, 金属類や無機元素を溶液化する前処理が必要となる。底質の全量分析の酸分解処理は, ホットプレート酸分解とマイクロ波酸分解の二つが考えられる。

本実験ではマイクロ波酸分解を用いることとした。理由として, マイクロ波酸分解は迅速に分解反応を進めることができ処理時間の短縮ができる点, 密栓されているため分解中の環境からの汚染を低減できる点および揮発による損失の減少などの利点があるためである¹⁵⁾。

マイクロ波酸分解は, 中里(2012)¹⁶⁾によると, 有機物の多い試料だとガスが大量に発生し, 容器圧力が先に上限に達し予定温度まで到達できないことがあるため, 予備分解を行うと良いと報告している。よって, 本実験でも一晩予備分解する過程を加えるとともに, 急激な圧力上昇を防ぐために35分かけて装置上限温度まで昇温し, その温度で25分間維持するプログラムを設定した。

次にマイクロ波酸分解で用いる分解試薬の選択に移る。代表的な酸分解試薬として硝酸, 塩酸, 過酸化水素, フッ化水素酸, 硫酸および過塩素酸が挙げられる。まず, フッ化水素酸は, 難溶性のフッ化アルミニウムの沈殿が生成することや, 後処理(マスキング操作)が必要になり煩雑となることから除いた¹⁶⁾。続いて, 硫酸は粘性があるためICP-MSには不向きであることや, カルシウムを多量に存在する試料では難溶性の硫酸塩が生成し, 様々な金属元素を吸着損失するおそれがあることから除いた¹⁷⁾。そして, 過塩素酸は爆発の危険性あることや, 除去するための加熱の操作が必要となり, 操作が煩雑であることから除いた¹⁷⁾。よって, 硝酸, 塩酸, 過酸化水素の3つを軸に, 酸分解試薬の様々な組合せの検討を行った。

実験① (濃硝酸 6 mL, 濃塩酸 2 mL)

実験② (濃硝酸 6 mL, 濃塩酸 1 mL, 過酸化水素 1 mL)

実験③ (濃硝酸 8 mL)

実験④ (希硝酸 8 mL)

実験⑤ (濃硝酸 2 mL, 濃塩酸 6 mL) ; 王水

実験⑥ (濃硝酸 6 mL, 過酸化水素 2 mL)

陸域由来成分が高い試料「Sample A」と海域由来成分が高い試料「Sample B」を, 実験①-⑥の酸の組合せで測定した。その結果, 表4より実験⑤の王水による酸分解でAl+Fe合計値が最も高く, 分解試薬として適していることから, 本実験の分解試薬として設定した。

表 4. 各実験の Fe, Al 量.

実験	mg/kg, n=3					
	Sample A			Sample B		
	Fe	Al	計	Fe	Al	計
①	14,000	22,600	36,700	562	292	853
②	14,600	21,000	35,600	689	298	987
③	14,800	25,200	40,000	569	378	947
④	13,600	19,400	33,100	609	283	893
⑤	15,900	25,000	40,900	1,340	273	1,610
⑥	14,200	21,100	35,300	632	426	1,060

(4) 添加回収試験

陸域由来成分が高い試料「Sample A」と海域由来成分が高い試料「Sample B」に対し、標準添加回収試験をしたところ、表 5 のとおり 91-112%の回収率であった。また、測定値のバラツキは変動係数 (CV) が約 5%以下であった。

表 5. Sample A, B に対する Mg, Al, Ca, Fe の回収率.

	%, n=3			
	Mg	Al	Ca	Fe
Sample A	112	109	100	103
Sample B	102	106	91	94
CV	2.1	4.9	5.3	1.3

(5) 実験方法

- 1) 試料約 0.05 g を量り取りライナーに入れ、王水 (濃塩酸と濃硝酸を 3 : 1) 8 mL を器壁から試料を洗い落としながら加え、一晚静置し予備分解した。
- 2) マイクロウェーブで出力 300 W で 4 分間, 400 W で 6 分間, 500 W で 5 分間, 600 W で 20 分間 (ramp), 600 W で 25 分間 (hold) の 5 段階に変化させ、昇温加熱した (表 6)。

表 6. マイクロウェーブプログラム.

No.	Step	Time(min)	Power(watt)	Fan Level
1	Power ramp	4	300	1
2	Power ramp	6	400	1
3	Power ramp	5	500	1
4	Power ramp	20	600	1
5	Power hold	25	600	1
6	cooling			3

※温度は上限のIR温度210℃, 内部温度240℃で設定

- 3) 終了後、試料をライナーから 65 mL デジチューブに移し、ライナーを超純水 10 mL で 3 回洗いこみした。
- 4) デジチューブを 50 mL まで超純水でメスアップし、測定用デジチューブに 0.1 mL 分取し、5%硝酸で 50 mL までメスアップしこれを測定試料とした。

5) 測定試料を ICP-MS で測定した。装置条件を表 7 に示す。

表 7. 装置条件.

使用機種	Agilent 7900
ネブライザ	マイクロ同軸ガラス製タイプ
プラズマ出力	1550 W
サンプリング位置	10 mm
プラズマガス流量	15.0 L/min
キャリアガス流量	0.90 L/min
セルガス流量	No Gas: 0 mL/min H ₂ : 6 mL/min He: 5 mL/min
測定	内標準補正法

III 実試料への適用実験

1. 試料採取

平成 31 年度赤土等流出防止海域モニタリング事業の定点監視海域と重点監視海域の中から 8 海域を選定し、底質を第 1 回調査 (2019 年 7 月 2 日-7 月 15 日) の 34 検体と第 2 回調査 (2019 年 10 月 25 日-12 月 14 日) の 35 検体の計 69 検体とした。

2. 実験方法

- (1) 強熱減量 (底質)
1. (7) を参照
- (2) 強熱減量 (浮遊物)
1. (8) を参照
- (3) 塩酸処理
2. (4) を参照
- (4) ICP-MS
3. (5) を参照

IV 結果および考察

1. 強熱減量 (底質)

海域由来成分が高い海域では陸域由来成分が負の値となり定量できない海域があった (附表 1)。これはドロマイト (MgCa(CO₃)₂) やマグネサイト (MgCO₃) を考慮しないことによる過大評価の影響だと考え、ICP-MS で測定した Ca, Mg 量の比率から海域由来成分を補正した。その結果、海域由来成分はどの地点も大きく変化がなかった (附表 2)。加えて海域全体を平均すると約 0.6% の変化しかないので、陸域由来成分が負の値になることへの影響は殆どないことが確認された。

陸域由来成分が負の値となった理由として 2 つ考えられる。1 つ目は、強熱時間の増大による影響である。II.

1. (4) より強熱時間を従来の手法より長くしたことで減量分が大きくなったと考えられる。2 つ目は、非常に高温で加熱してはじめて出てくる結晶水の影響である。佐藤 (1993) ⁶⁾らによると、含水素物質が 550 °C 強熱後と 900 °C 強熱後の値に差があり、これが結晶水による影響の可能性が高いと示唆している。結晶水が強熱減量の差によって表れ、炭酸カルシウムの分解にプラスの誤差を招いたことで陸域由来成分が負の値になった可能性がある。結晶水による誤差がどの程度あるかは本実験では確認できないが、多少の影響を及ぼしていると考えられる。

以上の結果から、強熱減量では海域由来成分が極端に高い海域の陸域由来成分の定量は難しいが、それ以外の海域における底質中の「陸域由来成分」および「海域由来成分」の測定に十分適用できると考えられる。また、海域由来成分は Mg 量を考慮しても約 0.6% の変化しかないので、強熱減量を単独で用いても差し支えないと考えられる。

2. 塩酸処理

塩酸処理による結果を附表 3 に示す。

全試料で海域由来成分は最低値が 8.0%、最高値が 95.0% と、試薬炭酸カルシウムの 97.6% を上回るものはなかった。また、ICP-MS で測定した Ca, Mg 量から海域由来成分を補正した結果、海域全体を平均して約 0.5% の変化しかなかった。よって、塩酸処理は Mg 量を考慮することなく定量できると考えられる。

以上の結果から、塩酸処理は底質中の「海域由来成分」の測定に十分適用できると考えられる。

3. ICP-MS

ICP-MS による結果を附表 3 に示す。

元素含有量として、Al は最低値が 198 mg/kg、最高値が 47,900 mg/kg、また平均値が 4,850 mg/kg であった。Fe は最低値が 396 mg/kg、最高値が 58,900 mg/kg、また平均値が 6,890 mg/kg であった。Ca は最低値が 20,000 mg/kg、最高値が 538,000 mg/kg、また平均値が 362,000 mg/kg であった。Mg は最低値が 9,040 mg/kg、最高値が 256,000 mg/kg、また平均値が 17,100 mg/kg であった。同一元素で地点間を比較した時の値の差が大きいため、強熱減量と塩酸処理では地点間の成分差が確認できなかった地点でも違いが確認しやすい。また、県内の土壌は国頭マージ、島尻マージ、ジャーガルおよびクチャと挙げられ、

各々元素組成比が異なっている。陸土とそこに付随する海域底質中の Fe, Al 等の元素を測定することで、元素組成比からどの陸土からの影響が大きいのか調べることも可能となると考える。

今回測定した試料のうち、陸域由来成分の高い「大浦川河口 084-OU08」と海域由来成分の高い「伊原間」を、香川県瀬戸内海 ¹⁸⁾ と岩手県宮古湾 ¹⁹⁾ の底質試料と比較した (表 8)。「伊原間」は比較した 2 地点よりも Fe, Al 量が少なく、Ca 量が大いことが確認された。Ca 量の多くはサンゴをはじめとする生物遺骸片によるものであると考えられることから、比較した 2 地点よりも生物の生息環境が豊かであると考えられる。一方で、「大浦川河口 084-OU08」は比較した 2 地点を上回るほどの Fe + Al 合計量であることが確認された。これは、赤土等の土壌種の中には、主成分として、酸化アルミニウム (Al₂O₃) や酸化鉄 (Fe₂O₃) を多く含んだ土壌があり、それらが海域に流出したことによる影響だと考えられる。

以上の結果から、ICP-MS は底質中の「陸域由来成分の元素含有量」の測定に十分適用できると考えられる。

表 8. 他県との元素比較。

底質試料	Al	Fe	Ca	Mg	方法
香川県瀬戸内海 ¹⁷⁾	32,800	26,600	32,600	10,140	ICP-AES
岩手県宮古湾 ¹⁸⁾	22,000	72,000	980	17,000	ICP-MS
伊原間(第2回)	316	876	538,000	17,100	ICP-MS
大浦川河口084-OU08(第2回)	47,900	58,900	20,000	11,200	ICP-MS

4. 各手法の比較検討

各手法を比較した結果を図 1 に示す。

強熱減量 (底質) の海域由来成分と塩酸処理の海域由来成分の間には、有意な強い正の相関が認められた ($r = 0.98$, $p < 0.01$)。両手法とも、二酸化炭素の放出による重量差を量るので良好な結果が得られたと考えられる。塩酸処理の海域由来成分と ICP-MS の Fe + Al 合計量の間には、有意な強い負の相関が認められた ($r = -0.86$, $p < 0.01$)。ICP-MS の Fe + Al 合計量と強熱減量 (底質) の陸域由来成分の間には、有意な強い正の相関が認められた ($r = 0.86$, $p < 0.01$)。この結果から、測定原理の異なる手法間でも有意な強い相関があることが確認された。

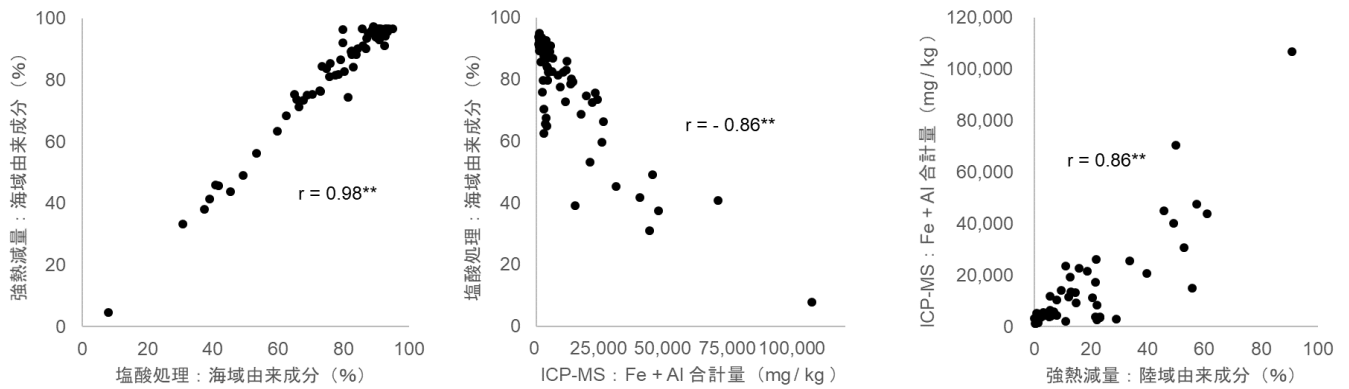


図 1. 各手法間の比較 (** : $p < 0.01$).

以上のことから、どの3手法を用いても有意な強い相関があるため、各々の目的や所有する機器に応じて手法を使い分けるとよいと考える。

5. 強熱減量 (浮遊物)

SPSS で浮遊した懸濁物の陸域・海域由来成分を調べるために強熱減量 (浮遊物) を実施した。SPSS は対数正規分布するため対数変換 (常用対数) して算出した²⁰⁾。その結果、陸域由来成分と SPSS の間には、図 2 より弱い正の相関が確認された ($r = 0.30, p < 0.05$)。

また、全地点を平均して、強熱減量 (浮遊物) では、強熱減量 (底質) と比べて海域由来成分が減少し、陸域由来成分が増加する傾向が確認された (表 9)。しかしながら、調査地点の中には 1 分間静置後でも、SPSS ランクが高いが陸域由来成分の割合が低い地点、SPSS ランクが低いが陸域由来成分の割合が高い地点が確認された。

そのため、海域の外観や底質の環境が SPSS の結果と一致しない場合には、本報のように陸域由来成分と海域由来成分の割合を知ることが、海域の底質環境を知る上で重要である。

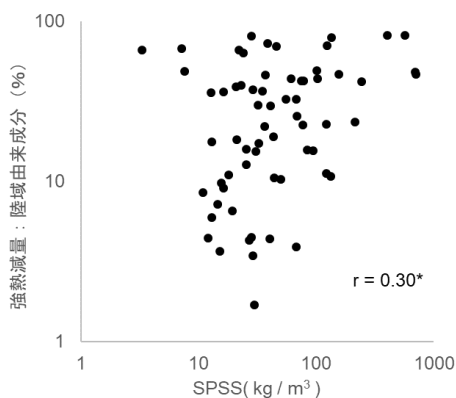


図 2. SPSS vs. 強熱減量 (浮遊物) の陸域由来成分 (* : $p < 0.05$) .

表 9. 全地点を平均した浮遊物と底質の各成分値.

	有機物量%	海域由来成分%	陸域由来成分%
浮遊物	9.5	59.3	31.2
底質	3.9	82.6	13.5

V まとめ

サンゴ礁海域底質中の陸域由来成分、海域由来成分および元素量を分析するための手法として、強熱減量、塩酸処理および ICP-MS を検討し、以下の結果を得た。

1. 底質の陸域由来成分、海域由来成分の 2 指標を定量したい場合は強熱減量を用いる。海域由来成分だけはあるが、簡易かつ迅速に結果を得たい場合は塩酸処理を用いる。陸域由来成分の元素を定量したい場合は ICP-MS を用いるなど、各々の目的や所有する機器に応じて手法を使い分けるとよいと考える。
2. 試薬炭酸カルシウム (99.5%) を、550 °C (2hr) → 950 °C (1hr) から 550 °C (4hr) → 950 °C (2hr) へ強熱することで強熱減量の海域由来成分が 68.2% から 90.7% へ向上した。また、検討した塩酸処理の手法では海域由来成分を 97.6% と良好な結果が得られた。
3. マイクロ波酸分解で用いる酸を検討した結果、王水による酸分解が最も高く定量できた。また、添加回収試験では、Sample A, B を平均すると Mg は 106%, Al は 108%, Ca は 96%, Fe は 99% という結果であった。
4. 強熱減量 (底質) は、海域由来成分が極端に高い海域では陸域由来成分の定量が難しかったが、海域由来粒子を沈降させる強熱減量 (浮遊物) ではその問題は解決し、良好な結果が得られた。
5. 塩酸処理は、全試料で海域由来成分が 8.0–95.0% と試薬炭酸カルシウムの 97.6% を上回るものはなく、良好な結果が得られた。

6. ICP-MS は、全試料で Al が 316–47,900 mg/kg, Fe が 481–58,900 mg/kg と同一元素で地点間を比較した時の差が大きく、地点毎の違いが確認しやすい。また、強熱減量と塩酸処理の海域由来成分を補正するために Ca, Mg を定量した。その結果、全地点を平均すると Mg 量は Ca 量の約 1/20 程度しかなく、Mg 量を考慮しなくても影響は小さいことが確認された。

7. 相関係数 (r) は、3 手法間では強熱減量 (海域由来成分) vs. 塩酸処理 (海域由来成分) では 0.98, 塩酸処理 (海域由来成分) vs. ICP-MS (Fe + Al 合計量) では -0.86 および ICP-MS (Fe + Al 合計量) vs. 強熱減量 (陸域由来成分) では 0.86 と有意な強い相関が認められた ($p < 0.01$)。以上のことから、検討した 3 手法は底質環境を分析する上で十分有用であると考えられる。

VI 参考文献

- 1) 大見謝辰男 (2003) SPSS 簡易測定法とその解説。沖縄県衛生環境研究所報, 37 : 99–104.
- 2) 沖縄県環境保全課 (2015) 平成 27 年度 赤土等流出防止海域モニタリング調査委託業務報告書 (概要版) 第 5 章。沖縄県, : pp. 18.
- 3) DEAN, W. E (1974) Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition : Comparison with other methods. *J. Sed. Petrology*, 44 (1) : 242–248.
- 4) 環境省 水・大気環境局 (2012) 底質調査方法。pp. 36–37.
- 5) 日本水産資源保護協会 (1980) 水質汚濁調査指針 (新編)。恒星社厚生閣, 東京, pp. 242.
- 6) 佐藤善徳・長沢トシ子 (1993) 底質の強熱減量分析での温度の影響。日本海ブロック試験研究集録, 27 : 45–52.
- 7) 鎌田泰彦・西岡幸一・木寺久美子 (1978) 長崎県諫早湾の干潟堆積物の強熱減量。長崎大学教育学部自然科学研究報告, 29 : 81–90.
- 8) 氏家宏・藤山虎也 (1983) 底質より見た金武湾の海況と赤土流出の影響。昭和 56 年度赤土流出機構調査結果, 沖縄県環境保健部, pp. 79–90.
- 9) 桑原連 (1987) 浅海堆積物における強熱減量測定法の検討。水産増殖, 35 (1) : 61–67.
- 10) 日本化学会 (1984) 化学便覧 (改訂第 3 版) 基礎編 I. 丸善, 東京, pp. 116–150.
- 11) 沖縄県水産試験場 (1978) 赤土の流出による漁場の汚染状況調査報告書。沖縄県, pp. 1–20.
- 12) 株式会社ニュージェック (2008) 平成 19 年度 石西礁湖サンゴ群集変動調査委員会資料。pp. 32–35.
- 13) 新城俊也・小宮康明・宮城調勝・与那嶺盛明 (2003) 強熱減量試験による石灰質土の炭酸カルシウム含有量の測定, 土と基礎, 51 (4) : 32–34.
- 14) 松岡雅忠 (2017) 炭酸塩を使った定量実験。化学と教育, 65 (1) : 20–21.
- 15) 中村洋 監修 (2008) 分析試料前処理ハンドブック。丸善, 東京, pp. 797–801.
- 16) 中里哲也 (2012) 土壤中重金属分析のための前処理法。ぶんせき, 7 : 352–357.
- 17) 並木博 編 (2014) 詳解 工場排水試験方法 [JIS K 0102 : 2013] 改定第 5 版。日本規格協会, 東京, pp. 44–51.
- 18) 藤田久雄・茂中浩司・長尾裕一・日野康良 (1995) 環境試料のルーチン分析における ICP 発光分析法の検討 (1)。香川県環境研究センター, 20 : 31–38.
- 19) 安部隆司・八重樫香・佐々木和明・高橋悟・齋藤憲光 (2004) コリジョン型 ICP-MS による環境試料中の金属分析への適応性。全国環境研会誌, 29 (3) : 27–32.
- 20) 大見謝辰男 (1987) 沖縄県の赤土汚濁の調査研究 (第 2 報) – 赤土汚濁簡易測定法と県内各地における赤土濃度 –。沖縄県公害衛生研究所報, 20 : 100–110.

附表1. 強熱減量(%)。 -: 「伊原間」は調査無しのため欠測。その他の地点は、上澄み液の懸濁物が回収できなかったため欠測。

海域名	地点名	第1回浮遊物			第2回浮遊物			第1回底質			第2回底質		
		有機物	海域由来成分	陸域由来成分	有機物	海域由来成分	陸域由来成分	有機物	海域由来成分	陸域由来成分	有機物	海域由来成分	陸域由来成分
与那良川 河口	099-1	8.2	76.8	15.0	8.7	72.6	18.7	3.8	88.8	7.4	4.0	90.6	5.3
	099-2	13.0	55.1	31.9	12.7	51.1	36.2	3.8	90.1	6.2	3.7	89.7	6.6
	099-3	13.1	43.7	43.1	-	-	-	3.9	85.0	11.1	3.9	88.9	7.1
伊原間	伊原間	-	-	-	6.5	92.2	1.3	-	-	-	4.3	97.0	-1.3
	083-1	7.3	89.9	2.8	7.3	88.9	3.9	4.1	97.3	-1.4	3.8	97.5	-1.3
嘉良川 河口	083-2	10.0	83.4	6.6	8.5	83.5	7.9	3.9	97.1	-1.0	4.1	96.9	-1.0
	083-3	9.4	75.4	15.3	9.8	68.6	21.7	4.0	96.2	-0.2	3.9	96.5	-0.4
	097-1	8.2	75.0	16.8	8.0	74.1	17.9	2.6	75.7	21.7	2.8	68.7	28.6
野崎川 河口	097-2	10.3	60.5	29.2	11.3	59.2	29.5	3.3	74.1	22.7	3.4	73.9	22.7
	097-3	12.1	51.1	36.7	-	-	-	3.2	76.1	20.7	3.8	85.8	10.4
	084-OU08	14.3	13.3	72.4	10.2	10.1	79.7	5.2	49.8	45.0	4.6	4.8	90.6
大浦川 河口	084-OU10	10.9	20.0	69.1	10.9	19.0	70.2	4.1	46.2	49.7	4.6	38.6	56.8
	084-OU19	10.0	48.8	41.2	10.4	47.8	41.8	4.6	85.3	10.1	4.7	77.1	18.1
	084-OU32	9.8	68.0	22.3	10.2	67.7	22.1	3.5	75.0	21.6	3.7	82.0	14.2
	084-OU48	7.0	89.2	3.8	5.5	91.1	3.4	3.7	82.2	14.1	3.8	96.5	-0.3
	084-OU50	6.4	82.9	10.7	7.1	82.6	10.3	4.0	96.1	-0.1	4.3	83.2	12.5
白保 海域	095-No.1	8.0	76.9	15.1	9.4	75.6	15.0	4.0	95.8	0.3	4.2	96.5	-0.7
	095-No.2	11.1	40.0	48.8	11.4	53.1	35.6	3.6	95.7	0.7	3.6	97.1	-0.7
	095-No.3	7.3	89.0	3.7	7.6	89.3	3.1	3.9	97.5	-1.3	4.0	97.1	-1.1
	095-No.4	9.2	80.9	9.9	10.5	79.1	10.4	3.7	97.3	-1.0	3.8	97.2	-1.0
	095-S07	10.8	79.6	9.6	11.4	82.7	5.9	3.7	96.5	-0.2	4.1	96.4	-0.5
	095-S16	10.7	45.7	43.5	11.0	43.0	46.0	3.6	92.7	3.7	4.4	91.0	4.7
	095-S19	9.8	73.2	17.0	9.8	78.0	12.2	3.9	97.3	-1.1	4.0	96.2	-0.2
	095-S22	10.8	43.4	45.9	11.4	49.1	39.5	3.5	94.4	2.1	4.1	94.4	1.5
	095-S34	8.8	87.6	3.7	8.5	86.2	5.3	3.8	97.3	-1.2	3.4	98.0	-1.4
	022-1	6.7	68.2	25.1	6.4	70.3	23.3	3.7	94.6	1.7	4.1	93.3	2.7
大小堀川 河口	022-2	8.4	45.5	46.1	8.9	55.3	35.8	7.1	71.8	21.1	3.7	94.7	1.6
	022-3	8.6	43.6	47.8	6.9	51.0	42.1	5.1	46.0	48.8	3.4	44.0	52.5
	016-01(No.1)	9.6	9.3	81.1	9.0	27.7	63.2	4.2	56.8	38.9	3.4	76.6	20.1
平良川 河口	016-02(No.2)	10.8	8.2	81.0	8.7	25.6	65.7	5.5	33.6	60.9	2.8	41.7	55.5
	016-03(No.3)	9.6	11.6	78.8	8.7	23.9	67.4	3.1	63.7	33.2	3.5	75.5	21.0
	073-03	11.0	50.5	38.5	10.5	57.4	32.1	3.5	91.7	4.8	3.8	87.1	9.0
儀間川 河口	073-06	11.0	23.4	65.6	10.6	41.3	48.1	3.1	81.5	15.4	3.6	84.1	12.3
	073-09	8.9	81.8	9.4	7.9	83.5	8.6	3.8	91.6	4.6	3.8	95.3	0.9
	073-35	-	-	-	-	-	-	3.5	97.1	-0.5	3.9	95.9	0.1

附表2. 強熱減量(ICP-MSで補正)(%)。 -: 「伊原間」は調査無しのため欠測。その他の地点は、上澄み液の懸濁物が回収できなかったため欠測。

海域名	地点名	第1回浮遊物			第2回浮遊物			第1回底質			第2回底質		
		有機物	海域由来成分	陸域由来成分	有機物	海域由来成分	陸域由来成分	有機物	海域由来成分	陸域由来成分	有機物	海域由来成分	陸域由来成分
与那良川 河口	099-1	8.2	76.3	15.5	8.7	72.2	19.1	3.8	88.3	7.9	4.0	90.2	5.7
	099-2	13.0	54.7	32.4	12.7	50.8	36.5	3.8	89.3	6.9	3.7	89.1	7.2
	099-3	13.1	43.3	43.6	-	-	-	3.9	84.1	12.0	3.9	88.2	7.9
伊原間	伊原間	-	-	-	6.5	91.8	1.7	-	-	-	4.3	96.6	-0.8
	083-1	7.3	89.3	3.4	7.3	88.4	4.3	4.1	96.6	-0.8	3.8	97.1	-0.8
嘉良川 河口	083-2	10.0	82.9	7.2	8.5	82.9	8.5	3.9	96.5	-0.4	4.1	96.3	-0.4
	083-3	9.4	74.8	15.8	9.8	68.2	22.0	4.0	95.2	0.8	3.9	96.0	0.1
	097-1	8.2	74.5	17.3	8.0	73.8	18.3	2.6	75.3	22.1	2.8	68.3	28.9
野崎川 河口	097-2	10.3	60.1	29.6	11.3	58.9	29.8	3.3	73.6	23.1	3.4	73.5	23.0
	097-3	12.1	50.8	37.1	-	-	-	3.2	75.2	21.6	3.8	85.3	10.9
	084-OU08	14.3	13.1	72.6	10.2	9.5	80.3	5.2	49.1	45.7	4.6	4.6	90.8
大浦川 河口	084-OU10	10.9	19.8	69.4	10.9	18.8	70.4	4.1	45.9	50.0	4.6	38.2	57.2
	084-OU19	10.0	48.3	41.7	10.4	47.5	42.1	4.6	84.5	10.9	4.7	76.6	18.7
	084-OU32	9.8	67.5	22.8	10.2	67.2	22.6	3.5	74.4	22.2	3.7	81.5	14.7
	084-OU48	7.0	88.6	4.4	5.5	90.7	3.9	3.7	81.8	14.6	3.8	96.1	0.2
	084-OU50	6.4	82.4	11.2	7.1	82.2	10.7	4.0	95.6	0.4	4.3	82.7	12.9
白保 海域	095-No.1	8.0	76.3	15.7	9.4	75.1	15.4	4.0	95.0	1.0	4.2	95.9	-0.1
	095-No.2	11.1	39.7	49.2	11.4	52.7	35.9	3.6	95.0	1.4	3.6	96.4	0.0
	095-No.3	7.3	88.2	4.5	7.6	88.8	3.7	3.9	96.6	-0.5	4.0	96.5	-0.5
	095-No.4	9.2	80.2	10.5	10.5	78.6	11.0	3.7	96.5	-0.2	3.8	96.6	-0.4
	095-S07	10.8	79.0	10.3	11.4	82.1	6.5	3.7	95.9	0.4	4.1	95.7	0.2
	095-S16	10.7	45.4	43.8	11.0	42.7	46.4	3.6	91.9	4.5	4.4	90.2	5.4
	095-S19	9.8	72.6	17.6	9.8	77.4	12.7	3.9	96.4	-0.3	4.0	95.5	0.5
	095-S22	10.8	43.0	46.3	11.4	48.7	39.9	3.5	93.6	2.9	4.1	93.8	2.1
	095-S34	8.8	86.8	4.4	8.5	85.6	5.9	3.8	96.5	-0.3	3.4	97.3	-0.8
	022-1	6.7	67.9	25.4	6.4	70.1	23.5	3.7	94.0	2.3	4.1	92.9	3.0
大小堀川 河口	022-2	8.4	45.2	46.4	8.9	55.0	36.0	7.1	71.2	21.8	3.7	94.3	2.0
	022-3	8.6	43.3	48.1	6.9	50.7	42.3	5.1	45.8	49.1	3.4	43.8	52.7
	016-01(No.1)	9.6	9.3	81.1	9.0	27.6	63.4	4.2	56.1	39.6	3.4	76.2	20.4
平良川 河口	016-02(No.2)	10.8	8.1	81.1	8.7	25.5	65.8	5.5	33.4	61.1	2.8	41.5	55.7
	016-03(No.3)	9.6	11.5	78.9	8.7	23.8	67.5	3.1	63.3	33.6	3.5	75.1	21.4
	073-03	11.0	50.0	39.0	10.5	57.0	32.4	3.5	91.1	5.4	3.8	86.6	9.5
儀間川 河口	073-06	11.0	23.3	65.7	10.6	41.1	48.3	3.1	81.1	15.9	3.6	83.7	12.7
	073-09	8.9	81.4	9.7	7.9	83.0	9.1	3.8	91.1	5.1	3.8	94.8	1.4
	073-35	-	-	-	-	-	-	3.5	95.3	1.3	3.9	95.4	0.7

附表3. 塩酸処理, ICP-MSおよびSPSS. -調査なし.

海域名	地点名	塩酸処理(%)										ICP-MS(mg/kg)										SPSS(kg/m ³)																													
		補正なし					補正あり					第1回					第2回					第1回		第2回																											
		第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回																										
与那良川 河口	099-1	84.3	84.7	83.9	84.2	2,310	2,140	284,000	12,400	1,890	2,190	415,000	13,300	93.8	6	43.4	5b	099-2	83.2	82.9	82.3	81.9	2,550	3,430	326,000	19,400	2,090	2,480	383,000	18,400	68.1	6	34.8	5b	099-3	83.9	83.1	83.2	82.7	5,100	6,390	304,000	23,700	3,550	6,960	389,000	23,800	60.9	6	5.1	4
伊原間	伊原間	-	90.9	-	90.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	316	876	538,000	17,100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29.8	5a																
嘉良川 河口	083-1	95.6	89.6	95.0	89.3	383	841	368,000	17,600	210	827	460,000	15,300	28.9	5a	26.8	5a	083-2	93.8	91.9	93.4	91.8	399	686	360,000	16,100	398	690	423,000	21,000	14.5	5a	10.9	5a																	
野崎川 河口	083-3	89.6	89.1	88.6	88.7	660	4,590	366,000	19,800	869	2,530	503,000	17,200	25.3	5a	36.4	5b	097-1	70.9	62.8	70.3	62.7	1,480	1,320	278,000	12,000	1,350	1,560	299,000	9,870	32.6	5b	21.0	5a																	
	097-2	66.1	67.9	66.0	67.5	1,890	1,690	292,000	13,200	1,690	2,140	323,000	11,600	40.8	5b	31.9	5b	097-3	65.4	76.2	64.7	75.7	2,200	1,720	302,000	15,100	751	1,430	380,000	15,400	29.2	5a	2.5	3																	
	084-OU08	49.8	8.4	49.3	8.0	21,300	23,900	193,000	18,300	47,900	58,900	20,000	11,200	38.5	5b	28.3	5a	084-OU10	41.3	37.9	40.8	37.5	19,300	51,300	174,000	15,400	16,400	31,100	186,000	12,500	45.7	5b	124.2	6																	
大浦川 河口	084-OU19	74.2	73.1	73.4	72.7	10,700	12,900	302,000	22,200	9,490	12,100	314,000	15,700	242.5	7	77.6	6	084-OU32	81.9	77.9	81.6	77.5	4,050	4,340	336,000	17,500	3,660	5,490	361,000	15,900	121.9	6	77.0	6																	
	084-OU48	78.9	91.6	78.8	91.0	5,880	7,350	318,000	15,000	720	2,470	426,000	14,700	40.2	5b	67.2	6	084-OU50	93.2	80.6	92.9	80.3	540	598	386,000	15,700	5,480	8,130	378,000	13,800	121.9	6	132.9	6																	
	095-No.1	88.2	90.1	87.8	89.4	1,380	1,610	377,000	19,900	1,080	1,270	402,000	17,400	83.9	6	30.8	5b	095-No.2	91.1	94.3	90.3	93.6	2,190	1,320	368,000	21,700	770	1,170	413,000	19,400	100.7	6	12.8	5a																	
	095-No.3	91.7	94.4	91.2	93.8	611	481	391,000	23,900	284	574	422,000	18,500	28.3	5a	15.1	5a	095-No.4	86.4	93.3	85.9	92.6	822	804	396,000	22,600	611	725	439,000	20,700	44.1	5b	17.9	5a																	
白保 海域	095-S07	90.3	93.2	89.8	93.1	843	745	395,000	22,000	548	795	443,000	22,300	49.9	5b	19.3	5a	095-S16	80.2	87.6	79.9	86.9	2,270	2,200	469,000	21,600	3,400	2,910	392,000	22,000	102.3	6	155.3	6																	
	095-S19	80.4	94.0	79.9	93.6	845	1,620	389,000	23,500	777	737	415,000	21,800	13.0	5a	25.6	5a	095-S22	87.7	90.8	87.3	90.4	1,990	2,060	373,000	23,400	1,640	1,980	428,000	20,100	37.0	5b	23.1	5a																	
	095-S34	92.1	89.5	91.6	88.9	355	396	401,000	24,600	198	1,800	433,000	20,500	12.1	5a	12.9	5a	022-1	90.1	91.2	89.8	91.1	2,520	2,360	408,000	14,200	2,220	3,270	460,000	11,500	69.0	6	213.4	7																	
大小堀川 河口	022-2	66.8	93.0	66.5	92.9	13,500	12,600	280,000	12,400	1,560	2,310	441,000	14,100	707.6	8	16.3	5a	022-3	42.0	45.6	41.7	45.3	14,300	25,900	186,000	9,430	9,650	21,200	256,000	9,530	694.1	8	75.3	6																	
	016-01(No.1)	53.7	73.2	53.2	72.7	10,900	9,870	239,000	12,500	3,350	7,980	328,000	11,700	398.8	7	24.1	5a	016-02(No.2)	31.2	39.3	30.9	38.9	25,700	18,300	139,000	9,120	5,400	9,590	198,000	9,040	565.7	8	22.1	5a																	
平良川 河口	016-03(No.3)	60.2	69.1	59.6	68.7	9,190	16,300	273,000	14,600	9,580	7,650	380,000	15,300	134.2	6	7.2	4	073-03	86.7	79.6	86.1	78.9	4,600	7,300	372,000	25,600	6,440	7,830	414,000	17,000	20.8	5a	55.2	6																	
饒間川 河口	073-06	76.0	75.0	75.8	74.8	7,190	15,600	504,000	18,800	6,620	12,800	496,000	16,700	3.3	3	7.6	4	073-09	92.4	89.7	92.2	89.4	1,600	2,240	530,000	17,600	1,420	3,460	459,000	18,600	15.6	5a	16.4	5a																	
	073-35	92.9	90.0	92.4	89.6	850	801	418,000	18,400	934	1,420	463,000	18,900	1.8	3	3.4	3																																		