

## 10. 川崎港内桜堀運河における海水の白濁現象について

Study on the Cloudy Sea-water of the Sakurabori Canal in Kawasaki Harbour

広瀬 健 二	Kenji	HIROSE
吉田 謙 一	Kenichi	YOSHIDA
大嶋 道 孝	Michitaka	ŌSHIMA
鈴木 勲	Isao	SUZUKI
関根 俊 郎*	Tosiro	SEKINE

### 1 はじめに

昭和57年10月25日、桜堀運河が牛乳を流したように白濁しているのを調査してほしいとの連絡が附近住民から公害局にあった。

桜堀運河は、川崎港内にある行き止まりの運河であり、この運河の奥から100～200mにわたり白濁化していた。この白濁現象は、発生する日としない日があり、かつ発生した日でも午後にはおさまってしまうことがあるなど白濁現象が発生するには種々の要因が関与していると考えられる。

そこで、今回この原因を調査したところ、白濁の原因物質がイオウの単体であり、この運河内で生成された可能性があること、また白濁現象は気温の変化による海水の対流に関連があることなど若干の知見を得たので報告する。

### 2 調査方法

#### 2.1 調査期間

昭和57年10月～昭和58年2月

#### 2.2 調査地点

桜堀運河は、図1に示したとおり川崎港の奥に位置している。調査地点は図2に示したが、運河は長さ500m、巾25m、水深は満潮時3.7mの小運河であり、船付場として利用されている。この運河に流れこんでいる排水口は雨水時用の下水道ポンプ場排水口だけである。

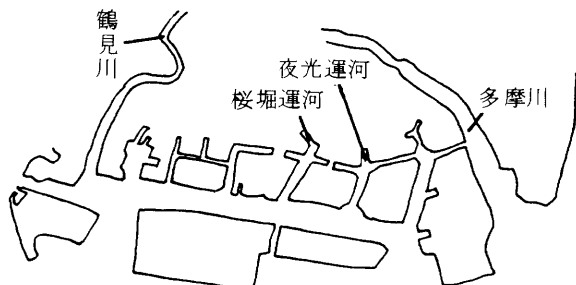


図1 発生地点（川崎港内桜堀運河）

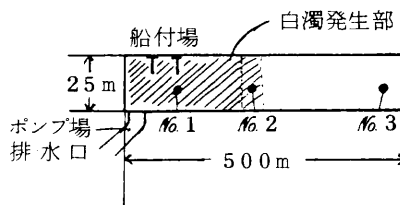


図2 調査地点（桜堀運河）

\* 公害局水質課

### 2.3 試料の採取方法および分析方法

- (1) 試料採取は船上より行い、海水下層はバンドーン採水器、採泥はエクマン・バージ採泥器を使用した。  
 なお、海底に白い沈殿物質が認められたが、この物質は比重が軽く採取することができなかった。
- (2) 分析法は表1の方法で行った。

表1 海水と底質の分析法

項目	分析法
pH	JIS K0102
DO	"
塩分濃度	海洋観測指針
濁度	上水試験法
海水の重金属	JIS K0102
底質有機物	底質調査法
底質の重金属	"
硫化物	土壌養分分析法

### 2.4 白濁物質の成分同定

白濁海水を一定量(100~200ml)とり、メンブランフィルター(PORE SIZE: 0.45μm)によりろ過し、妨害物質になる塩素イオンを蒸留水で洗浄除去した後、沈殿物質をけい光X線分析装置で分析を行った。けい光X線分析装置の分析条件(二次ターゲット使用)は表2に示した。

表2 けい光X線分析装置の分析条件

元素 分析条件	① Al, Si, S, Cl, K, Ca	② Ti, V, Cr, Mn, Ni	③ Fe, Cu, Zn, Pb, Sr
ターゲットの種類	Ti-2nd Target	Ge-2nd Target	Mo-2nd Target
管球の印加電圧, 電流	30KV-30mA	40KV-20mA	50KV-30mA
分析時間	200S.	500S.	500S.
試料室の条件	Vacuum	Air	Air

### 2.5 X線回折による白濁物質の結晶構造の解明

後述のようにけい光X線分析の結果より白濁物質は、イオウを含む物質であることがわかったので、その結晶構造を解明するためX線回折装置で分析を行った。

### 2.6 室内実験

1) 埋立に用いられたイオウを含む鉱さいを通過した地下水が白濁化したとの報告や工場廃水処理工程  
 2) において硫化水素が発生し排水が白濁化したとの報告があることに着目し、桜堀運河の底質は硫化水素臭が強く間引き水が白濁していたことから次のことがらについて検討した。

多量の硫化水素が海水に溶けこんだ場合の変化を知るために、桜堀海水と対照として標準海水、蒸留水を用いてそれぞれに硫化水素ガスを通気して溶液の変化を調べた。

### 2.7 気象条件との関係

白濁現象が経験的には、特に冷えこんだ日に発生していることから、白濁は天候・気温との関係が考えられたので白濁発生日前後の気象データを調べ検討した。

### 3 結果

#### 3.1 海水および底質の分析結果

##### 3.1.1 海水

12月20日採水した海水の分析結果を表3に示した。

№1, №2地点の表層は、濁度が18°, 16°と白濁していた。また, №3地点の表層は白濁していなかったのをこれを対照として比較すると、白濁海水のpHは0.3低くD.Oも2.5~3.1mg/l低い値であり、鉄・マンガン・亜鉛は若干高い値を示した。

次に№1, №2地点の表層と下層を比較すると、水温・pH・D.O・塩分濃度・濁度などの値に差があることから、この海水は上下2層にわかれていることと考えられる。

表3 海水分析結果

地点 №	採水層	透明度 (m)	水温 (°C)	pH	溶存酸素 (mg/l)	塩分濃度 (‰)	濁度 (度)	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	Zn (mg/l)	Cd (mg/l)	Pb (mg/l)	Cu (mg/l)	Ni (mg/l)
1	表層	1.5	13.3	7.5	2.8	30.51	18	0.17	0.04	0.04	不検出	不検出	不検出	不検出
	海面下2m層	—	13.8	7.6	3.1	30.59	9	0.15	0.03	0.03	"	"	"	"
2	表層	1.5	12.7	7.5	2.2	30.48	16	0.19	0.04	0.07	"	"	"	"
	海面下2m層	—	13.5	7.7	4.8	30.58	7	0.15	0.04	0.01	"	"	"	"
3	表層	4.0	13.2	7.8	5.3	29.36	3	0.16	0.03	0.01	"	"	"	"
	海面下2m層	—	12.9	7.8	6.3	30.40	2	0.15	0.03	0.03	"	"	"	"

検出限界 0.001 0.01 0.01 0.01

##### 3.1.2 底質

№1地点と対照地点の夜光運河の底質の分析結果を表4に示した。

№1地点の硫化物の濃度は1%で対照地点の2倍の濃度であった。また有機物も4.4%で対照地点の2倍の濃度であった。カドミウム、鉛が対照地点よりもいちじるしく高い値であった。

なお、№1地点の間引き水は白濁しており、硫化物濃度は対照地点の1.7倍と高い値であった。

表4 底質分析結果

項目 地点	硫化物 (mg/kg dry)	有機物 (mg/kg dry)	Fe (mg/kg dry)	Mn (mg/kg dry)	Zn (mg/kg dry)	Cd (mg/kg dry)	Pb (mg/kg dry)	Cu (mg/kg dry)	Ni (mg/kg dry)	間引き水 中硫化物 mg/l
桜堀運河№1	10.000	44.000	41.000	1.100	1.800	5.5	320	370	73	5.0
夜光運河	4.200	21.000	49.000	1.200	1.100	1.0	130	270	230	0.3

### 3-2 けい光X線分析結果

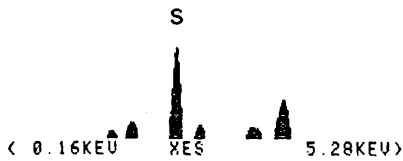
白濁している海水と白濁していない海水のそれぞれのけい光X線分析による分析スペクトルを図3に示した。このスペクトルを比較するとイオウの含有量だけが相違していたので、白濁物質はイオウの単体あるいはその化合物であると考えられる。

白濁がもっとも強かった12月8日下層のイオウ濃度は、 $5 \text{ mg/l}$ であった。

けい光X線分析装置の分析条件①~③

①

PR= 200S 200SEC 16984 INT  
U=4096 H=20KEV I:1H AQ=20KEV 1H



①~③

①

PR= 200S 200SEC 26608 INT  
U=4096 H=20KEV I:1H AQ=20KEV 1H  
...



②

PR= 500S 500SEC 2795 INT  
U=1024 H=20KEV I:1H AQ=20KEV 1H



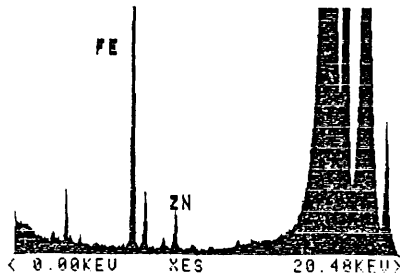
②

PR= 500S 500SEC 6227 INT  
U=1024 H=20KEV I:1H AQ=20KEV 1H



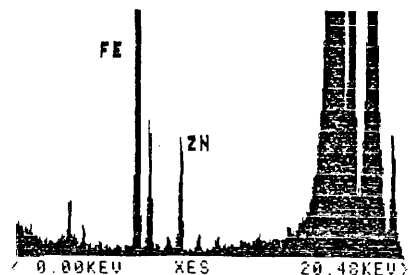
③

PR= 250S 250SEC 0 INT  
U=1024 H=20KEV I:1H AQ=20KEV 1H



③

PR= 250S 250SEC 0 INT  
U=1024 H=20KEV I:1H AQ=20KEV 1H



昭和57年12月20日  
桜堀 (100ml中)  
検水中(上層)のけい光X線スペクトル

昭和57年11月19日 14:00  
桜堀 (100ml中)  
対照検水中のけい光X線スペクトル

図3 けい光X線スペクトルの比較図

### 3.3 X線回折による白濁物質の結晶構造の解明

試料は、特にイオウ濃度が高かった12月8日のものを用いた。X線回折図形の結果から判断するとASTM表にある各回折線に対応する面間隔 $d$ とX線の強度比 $I/I_1$ のそれぞれが一致していることからイオウの単体であることが確認された。

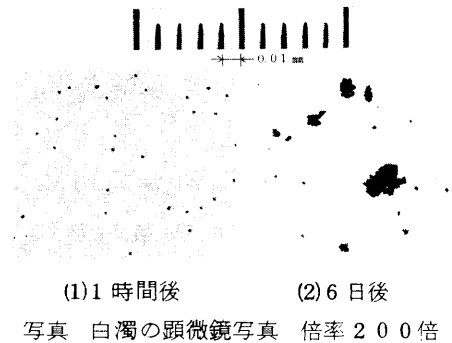
### 3.4 室内実験

標準海水、桜堀海水および蒸留水に硫化水素ガスを通気したところ、標準海水と桜堀海水は徐々に白濁したが、蒸留水には変化はなかった。

次にイオウ生成の時間変化を検討するために、桜堀海水に硫化水素ガスを通気し、硫化水素濃度 $500\text{mg/l}$ 、 $250\text{mg/l}$ 、 $50\text{mg/l}$ の溶液をつくり時間の経過とイオウの発生量を調べた。その結果は表5に示すとおり、時間経過とともにイオウの結晶が多くなった。これらの溶液は6日目までに白濁物質は沈降し透明になった。そこでこの結晶を顕微鏡で調べたところ写真のようにイオウの結晶が凝集して沈降したことがわかった。

表5 結晶イオウ濃度

最初の 硫化水素濃度	1時間後	2日後	6日後
$500\text{mg/l}$	$7.6\text{mg/l}$	$42\text{mg/l}$	$110\text{mg/l}$
$250\text{mg/l}$	7.0	37	96
$50\text{mg/l}$	2.5	22	40



### 3.5 白濁現象と気象条件

白濁現象の発生した前後の10月22日～27日、12月3日～8日の気象条件を表6に示した。

10月25日と12月6日は、前日まで白濁化しておらずかつ強い白濁現象がおきた日であるが、最高、最低、平均気温とも前日に比べ $3\sim 6^\circ\text{C}$ の気温の低下があった。このことから気温の急激な低下により海水の対流がおこり、海底に沈んでいた白濁物質がまい上がり海水が白濁したものと考えられる。

表 6 気 象 デ ー タ

月・日	天候	平均気温	最高気温	最低気温	白濁の有無
10・22	快 晴	16.8	20.6	12.6	無
10・23	〃	16.8	20.9	11.7	〃
10・24	曇 後 晴	17.2	21.9	13.0	〃
10・25	晴	13.1	18.1	10.1	有
10・26	快 晴	13.7	19.0	8.9	〃
10・27	〃	14.5	19.2	9.1	〃
月 日	天候	平均気温	最高気温	最低気温	白濁の有無
12・3	晴 後 曇	13.8	17.0	8.0	無
12・4	晴	12.1	14.8	9.6	〃
12・5	晴時々曇	13.8	19.2	7.2	〃
12・6	曇一時晴	7.4	12.8	3.6	有
12・7	曇 後 晴	5.7	8.4	3.6	〃
12・8	快 晴	7.1	11.1	1.8	〃

(データ：横浜気象台)

#### 4 まとめ

- (1) 白濁物質は、けい光X線およびX線回折の分析結果からイオウの単体であることが判明した。
- (2) 桜堀運河の底質には、多量の硫化物と有機物が存在しており、底質では常に硫化水素が生成されている。この硫化水素が海水とまざることによりイオウが生成され、白濁現象が発生するものと考えられる。
- (3) 白濁現象は気温の変化による海水の対流などに関連すると考えられる。

#### 文 献

- 1) 小清水 正他：川崎市公害研究所報告 1975
- 2) 谷垣 雅信他：PPM28～36 12巻10号 1981