

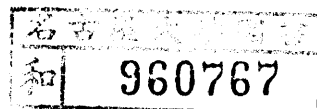
報告番号	Z 第 2941 号
------	------------

環境化学的にみた瀬戸内海堆積物中の  
重金属元素分布

星加 章

四 本館

環境化学的にみた瀬戸内海堆積物中の  
重金属元素分布



星加 章

# 目 次

第 1 章	緒 言	1
第 2 章	瀬戸内海の堆積環境の現状と 表層堆積物	7
2. 1	はじめに	7
2. 2	調査および実験の方法	7
2. 2. 1	表層堆積物試料採取	7
2. 2. 2	海水試料採取	9
2. 2. 3	堆積物試料の前処理	9
2. 2. 4	分析方法	9
(a)	有機炭素	9
(b)	チッ素	11
(c)	リン	11
(d)	重金属元素	11
2. 3	堆積環境	12
2. 3. 1	瀬戸内海の海況	12
2. 3. 2	粒度組成	15
2. 3. 3	躍層	17
2. 3. 4	海水中の溶存酸素	21
2. 3. 5	栄養塩	21
2. 4	表層堆積物の酸化還元電位、有機炭素、チッ素、リンおよび重金属 元素の含有量	24
2. 4. 1	酸化還元電位 (E h)	24
2. 4. 2	有機炭素	24
2. 4. 3	チッ素	28
2. 4. 4	リン	28
2. 4. 5	重金属元素	32
(a)	銅	32

(b)	亜鉛	36
(c)	ニッケル	36
(d)	クロム	36
(e)	マンガン	41
(f)	鉄	41
2.5	表層堆積物の重金属元素分布からみた瀬戸内海の汚染現状	46
2.6	まとめ	52

<b>第3章</b>	<b>柱状堆積物からみた瀬戸内海の 重金属汚染の歴史的変遷</b>	<b>54</b>
3.1	はじめに	54
3.2	調査および分析の方法	55
3.2.1	試料採取および試料の前処理方法	55
3.2.2	堆積物の年代測定法	55
3.2.3	重金属元素の分析方法	60
3.3	瀬戸内海の堆積速度	62
3.4	重金属元素の鉛直分布と汚染の時間的変遷	73
3.4.1	ひうち灘	73
3.4.2	周防灘	79
3.4.3	播磨灘	82
3.4.4	広島湾	84
3.4.5	別府湾	86
3.4.6	大阪湾	88
(a)	堆積物の分別溶解法	89
(b)	重金属元素の鉛直分布	90
(c)	重金属元素の水平分布	96
3.4.7	その他の海域	100
3.4.8	重金属元素のバックグラウンド値の評価	101
3.5	汚染物質の堆積物負荷量の算定	101
3.6	まとめ	107



<b>第4章 沿岸海域における堆積環境の 変動ともなう物質の挙動</b>	109
－別府湾をモデルフィールドとして－	
4.1 はじめに	109
4.2 水質の季節変動とマンガンの挙動	110
4.2.1 調査および分析方法	110
4.2.2 水質の季節変動	111
4.2.3 海水中のマンガンの季節変動と挙動	111
4.3 沿岸海域における堆積環境の変動にともなう堆積物中の重金属元素の 存在状態と挙動      －特に分別溶解法について－	124
4.3.1 分析方法	124
(a) 重金属元素	124
(b) 硫化物態硫黄	126
(c) 間隙水中のマンガン	126
(d) 堆積物中の有機態炭素とチッ素	126
4.3.2 堆積物中の重金属元素の分布と挙動	126
4.4 まとめ	138
 <b>第5章 瀬戸内海における重金属 元素の収支</b>	 141
5.1 はじめに	141
5.2 流動モデル	142
5.3 瀬戸内海における重金属元素の収支	142
5.3.1 重金属元素の収支モデル	142
5.3.2 重金属元素の収支	145
5.4 まとめ	149
 <b>第6章 結語</b>	 150

謝 辞

1 5 3

参 考 文 献

1 5 4

## 第1章 緒言

瀬戸内海（Fig. 1）は、本州、四国および九州で囲まれた東西約450km、南北約40km、そして平均水深30mの我国最大の内海である（瀬戸内海の海況については第2章2.3.1で詳述する）。この瀬戸内海には大小3,000にもおよぶ島々が浮かび、またいくつかの海峡によって内海は特有の流況特性を示す湾、灘、瀬戸などの海域に区分されている。それぞれの海域の周りには、温暖な気候と豊かな漁業資源に恵まれた人々の、固有の生活と文化の歴史が繰り広げられてきた。しかも瀬戸内海の自然は豊かな漁業資源だけにはとどまらず、白砂青松に代表される景観は遠く万葉の時代から詠われ、親しまれてきた。

しかし、近代重化学工業は自然破壊を予測できないまま急激な発展を続け、東京湾、伊勢湾など大都市に囲まれた沿岸域の多くがそうであったように、瀬戸内海の自然も例にもれず、1950年代を境に急激な悪化をたどってきた。

獲る漁業から創る漁業への転換に成功しつつあった養殖業を中心とする漁業に、特に1972年夏、播磨灘に発生した大規模な赤潮が未曾有の被害を与えたことで（村上，1976）、瀬戸内海の公害防止は国家的に重大な関心をもって取り組まれることになった。1973年11月、産業排水のCOD負荷量を1972年の約半分に削減させることを目標として、瀬戸内海環境保全臨時措置法が施行された。これで瀬戸内海の水質環境に改善の兆しが見え始めた矢先の1975年、水島コンビナートから多量の原油が流出し、我国最大の油汚染が発生した。さらに、1978年夏には再び播磨灘で大規模赤潮が発生し、多額の漁業被害を出すなど瀬戸内海の汚染はピークに達した。

村上（1972）は赤潮の多発化と海水の富栄養化を憂慮し、観測や化学分析を通していち早く瀬戸内海の環境保全に取り組んできたが、このなかで「海洋汚染の履歴を直接示すことこそ、環境保全対策上必要不可欠である。」と説いた。これは、いいかえれば、海洋汚染の指標となりうる物質の継続したデータが決定的に不足していることの裏返しでもあった。

瀬戸内海の汚染が大きな社会問題としてとり上げられる以前には、瀬戸内海の海洋環境は、主として漁場としての海洋環境を保全する立場から、水温、塩分、透明度、溶存酸素、栄養塩、泥質、生物相などを通して検討され、局所的な規模での調査が行なわれてきたにすぎなかった（宮地，1938； 加藤，1938； Miyadi，1940）。しか

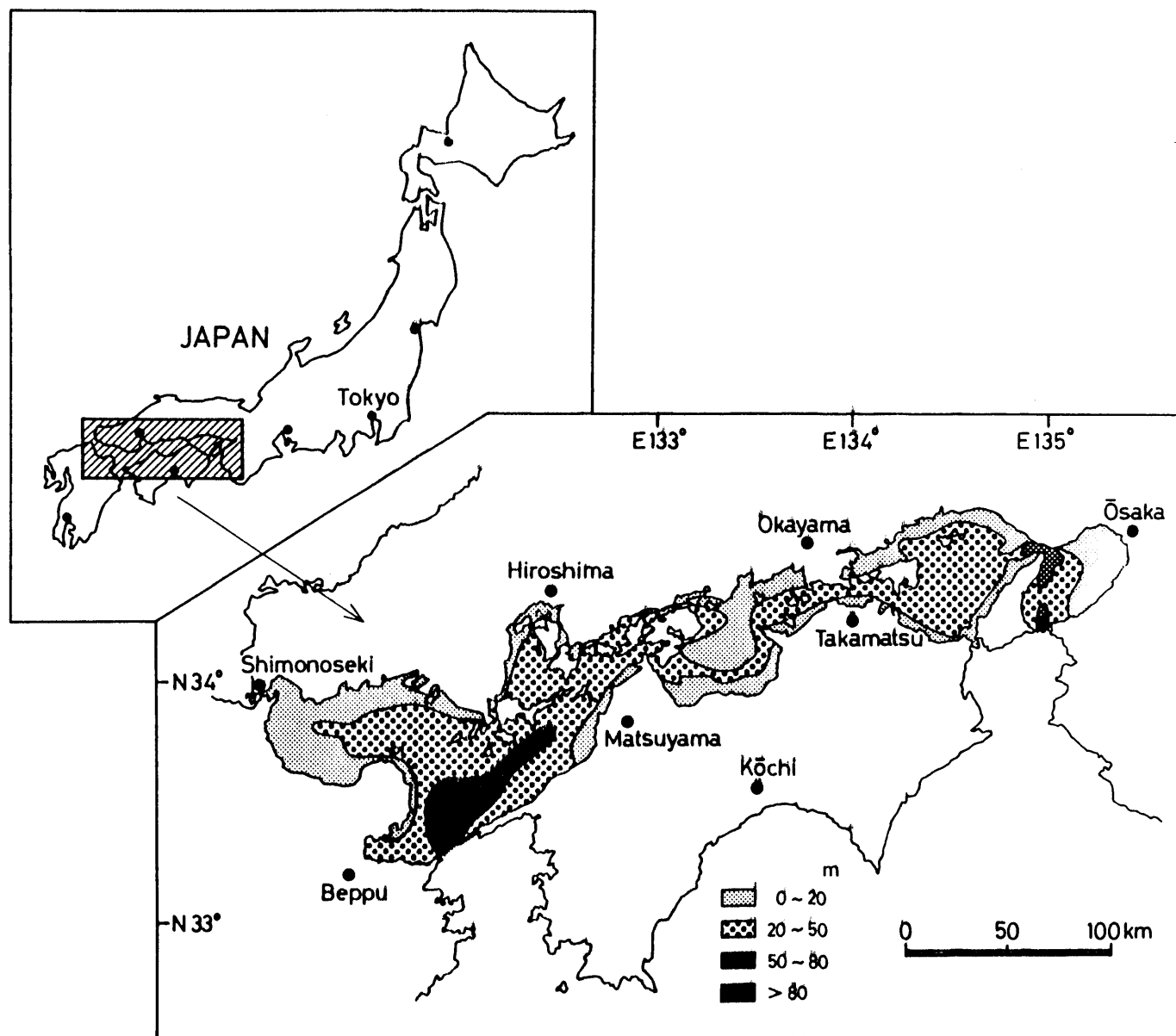


Fig. 1 Map of the Seto Inland Sea.

し、現在入手できるあらゆる水質データをもってしても、せいぜい過去数十年間の海洋汚染の概要がわかる程度である。海水中の重金属元素の調査は、1970年以前にはほとんど皆無に近い状態であったが、水俣病やイタイイタイ病と重金属汚染との因果関係が判明したことにより、ようやく重金属汚染の実態調査が各自治体規模で行なわれるようになった（城ら，1974；真鍋，1974）。1972年、広島かきの漁場環境の保全とかきの衛生対策を図るため、広島県では経年的にそれらの実態調査を実施してきた。1972年海域別かきの重金属元素調査の結果、一部の海域で一般的数値とは考えられないカドミウムが検出された。そこで1972年広島県では広島かき衛生対策協議会を設立し、かき（天然および養殖）の肉部の各器官や殻部、プランクトン、海水、流入河川水、降水、工場からの排水、堆積物、大気、降下物などの重金属元素調査を徹底的に行なった。そして広島かき養殖海域調査報告書（広島かき衛生対策協議会，1974）を作成した。この報告書は特筆されるべき内容を含んでいる。しかし、その海水中の重金属元素濃度の分析結果に関しては、信頼はできない。ここ10年の間に、特に採水から分析までの過程におけるクリーン技術を中心とした海水の採取、保存および分析の操作や技術が著しく改善され、進歩し、10年前のデータは見直しの必要があると指摘されているからである（金森，1981；松本，1983；坪田ら，1984）。

今日でもなお、赤潮多発をはじめとする海洋の汚染は依然として続いており、海洋汚染に対する新たな取り組みが要求され、模索されている。その課題の一つが汚染堆積物の問題であった（塩沢ら，1979）。しかし、海水に比べ、汚染という観点から見た堆積物の研究は大きく立ち遅れていた。

人間活動の急激な増進により海域に流入した莫大な量の汚染物質は、瀬戸内海のような閉鎖的な海域では内海から外洋へ容易には移動せず、かなりの部分が堆積物に蓄積されてきたことが予想される。それらの一部は分解や溶出過程などを通して、水環境にさまざまな悪影響を及ぼすことが考えられる。さて、堆積後の二次的な移動がないと考えられる汚染物質は、堆積物中に層序をなして蓄積され、汚染の歴史が堆積物に記録され、保存される。したがって、瀬戸内海的环境保全や浄化対策にとって、堆積物は大変有用な研究や調査の対象と考えられる。堆積物中の重金属元素濃度は海水中のそれに較べてはるかに大きく、分析は容易である。本研究では堆積物全体の重金属濃度には勿論であるが、重金属元素の堆積物中における存在状態にも注目した。すなわち分別溶解法を導入し、堆積物の構成成分である各鉱物種や有機物などに各重金属元素がどのように分配されているかを調べ

た。後述する柱状堆積物については特にこの取り扱いを注意深く行なったことを初めに述べておきたい。

さて、今日のように汚染が複雑多様化し大規模化している現状では、瀬戸内海の実環境保全への取り組みは、もはや、入江や内湾程度の小規模なスケールの個別的調査や研究だけでは到底対応できず、瀬戸内海を一つの“うつわ”として総合的な視点にたった調査と解析の必要性が示唆された（西村，1972）。

そこで1975年、それまで不明であった瀬戸内海全域にわたる堆積環境の現状を認識するために、まず汚染の水平分布を明らかにする目的で調査研究をスタートさせた。すなわち、瀬戸内海全域から386試料の表層堆積物を採取してそれらに含まれる重金属元素濃度を分析した。その結果、瀬戸内海の広い海域における重金属元素汚染の現状を知ることができた。第2章でそれらの調査研究の経過と結果について述べる。

研究を進める過程で次のような問題点が浮かびあがってきた。そのうちの大きな問題の一つは、現在の表層堆積物の各種元素濃度が、汚染によるものか否かを判断するバックグラウンド値を明らかにしなければならないことであった。特に播磨灘中央部や周防灘西南部海域のように、汚染源から遠く離れた海域の堆積物でも高い重金属元素含有量が観察されたが、これらの地域におけるバックグラウンド値を知ることが要請された。

前述したように、堆積物には汚染物質の負荷の変遷に対応した汚染の歴史が刻み込まれていることが期待できる。堆積後の汚染物質に二次的な移動がないとすれば、堆積物の年代と汚染物質含有量を決定することにより汚染の時間的推移を明らかにすることが可能になるであろう。

Krishnaswamy et al. (1971) は、環境汚染として問題となる過去100年程度の堆積物の年代を決定する方法として、半減期が22.2年の放射性鉛( $^{210}\text{Pb}$ )を用い注目された。Chow et al. (1973) は、 $^{210}\text{Pb}$ 法によって年代決定された堆積物中の鉛の分析結果から、海域の鉛汚染の実態を見事に示した。同じ手法を用いて、Koide et al. (1972) ; Bruland et al. (1974) ; Cremerius et al. (1975) ; 松本、横田 (1977) ; Matsumoto and Wong (1977) ; Goldberg et al. (1976) ; Kitano et al. (1980) らによっても沿岸海域における堆積物の重金属汚染の実態が次々と明らかにされ、また、Farrington et al. (1976) ; Matsunaga and

Handa (1983); Handa and Ohta (1983); Ohta et al. (1983) らによって堆積物の有機物汚染の時間的変遷の解明が試みられている。瀬戸内海では、大阪湾において松本、横田 (1978) をはじめ Kitano et al. (1980); 合田、山崎 (1980) らにより、また、ひうち灘、別府湾の一部で、松本、横田 (1980) により堆積物の重金属汚染史が明らかにされている。しかし、前述したように汚染が大規模かつ複合化している現状では、瀬戸内海全体を一つの環境として考える視座も必要であり、そのために、瀬戸内海全域にわたる調査と解析が必要となった。

そこで、瀬戸内海全域から約50本の柱状堆積物を採取し、 $^{210}\text{Pb}$ 法を用いて堆積物の年代決定を行ない、その年代のわかった堆積物試料中の重金属元素を定量し、汚染の推移を明らかにするとともにバックグラウンド値を推定した。第3章で、それらの研究の経過と成果を報告する。また、これらの値を用いて汚染物質の負荷量の算定を行ない、その算定値を第5章で試みる物質収支の議論に使用した。

堆積物中の重金属元素含有量には、当然のことであるが堆積物を取りまく環境が問題となる。瀬戸内海のように水深の浅い海域では、水質の季節変動が堆積環境に及ぼす影響は大きい。瀬戸内海のなかでも別府湾のように海水の停滞性が強い海域では、夏季に水温躍層が形成され冬季に消滅するが、水温躍層の強弱は底層水への酸素の供給速度を左右し、貧酸素水塊、さらには還元的な堆積環境の形成等が予想される (塩沢ら, 1979)。貧酸素水塊の形成によって堆積物が還元的になると、堆積物から栄養塩類やマンガンなどの重金属元素が溶出し、それらは底層水中に高濃度で存在するようになる。水温躍層の季節的な形成と消滅にともない、このような溶出現象も季節変動を繰り返すことが観察された (塩沢ら, 1984a; 1984b)。

別府湾では6月から11月頃にかけて、水深50~60mに水温差約10℃にもなる強固な水温躍層が形成され、夏季における別府湾の底層水は硫化水素を含む還元状態となる。しかし、冬期の循環期になると水温躍層の消滅とともに再び酸化的となり、1年を通じて水質の著しい季節変化を示す (塩沢ら, 1977)。特に、溶存酸素、マンガンや鉄 (塩沢ら, 1977; Hoshika et al., 1980)、窒素や磷 (Yamaoka et al., 1983)、濁度 (Kawana et al., 1980) などの分布に興味をもたれた。

Hoshika et al. (1985a in press) は別府湾で採取され

た柱状堆積物試料の年代測定を行ない、近年、別府湾堆積物への物質の負荷量の急変があったことを明らかにした。その結果ここ20年来、沿岸部で盛んに行なわれた埋め立てあるいは富栄養化の進行等が別府湾の環境変化に大きな影響を及ぼしたことを示唆した。そしてこの環境の急激な変化によって生じた強い還元的な堆積物中で、マンガンが安定な  $\text{FeS}_2$  とともに沈積する可能性が示された。そこで、第4章では、別府湾をモデルフィールドとして、沿岸海域における堆積環境の変動にともなう重金属元素の挙動を議論する。

以上の研究によって、瀬戸内海堆積物中の重金属元素分布、堆積環境の現状、重金属元素の汚染の時間的推移や汚染物質の負荷量等が明らかになり、物質収支を考察する上での重要な情報がえられた。そこで、第5章では瀬戸内海全域における重金属元素の収支を試算した。本論文では以上の取り扱いを通し、瀬戸内海堆積物中の重金属元素から瀬戸内海の重金属汚染の歴史的変遷と現状についての論述を試みた。



## 第2章 瀬戸内海の堆積環境の現状と表層堆積物

### 2.1 はじめに

瀬戸内海全域にわたる堆積物汚染の実態は、1975年当時はまだほとんど明らかにされていなかった。そこで瀬戸内海全域にわたる堆積物汚染の現状を把握するため、1975年から1977年の3年間で386地点から表層堆積物を採取し、代表的な重金属元素として亜鉛、銅、マンガンおよび鉄の分布を測定した。また、有機物汚染の指標として有機炭素を、栄養塩類の汚染の指標としてチッ素とリンの分析を行ない、瀬戸内海全域にわたる表層堆積物中のこれら元素の水平分布をはじめて明らかにした（塩沢ら、1979）。しかし、ある元素は汚染源からの排出量や距離だけでは簡単に説明されない分布を示し、堆積物を取り囲む環境因子や元素の化学的挙動を考慮すべきだと考えられた。そこで重金属元素に関しては、瀬戸内海全域におけるそれらの挙動の大局をつかむために、分別溶解法（Chester and Hughes, 1967）を用いて堆積物中における重金属元素の存在状態をも検討した。

1978年から1982年にかけての5年間で、調査機器の開発（谷本、川名、1980；星加ら、1980）を行なう一方、堆積物を取り囲む水環境の現状を把握するための調査を実施し、瀬戸内海全域の堆積環境の現状とその特性を明らかにするとともに汚染物質の分布を支配する因子についての考察を行なった。

### 2.2 調査および実験の方法

#### 2.2.1 表層堆積物試料採取

調査は、1975年秋にひうち灘と播磨灘、1976年秋に安芸灘から西部の海域そして1977年冬に大阪湾において、Fig. 2に示すように瀬戸内海全域にわたる386地点の調査地点をもうけ表層堆積物を採取した。試料採取には300～500トン程度の調査船あるいはタグボートを使用した。

瀬戸内海の地形は複雑で堆積環境が局所ごとに変わることが予想されるため、大まかな試料採取では大局をも見失う恐れがあり、きめ細かい試料採取が望ましいと判断した。汚染が進んでいると予測される海域では採取点を多くした。その結果386点という莫大な数の採取点となった。これは平均的には約44km<sup>2</sup>（6.6kmメッシュ）に1点の割合であ

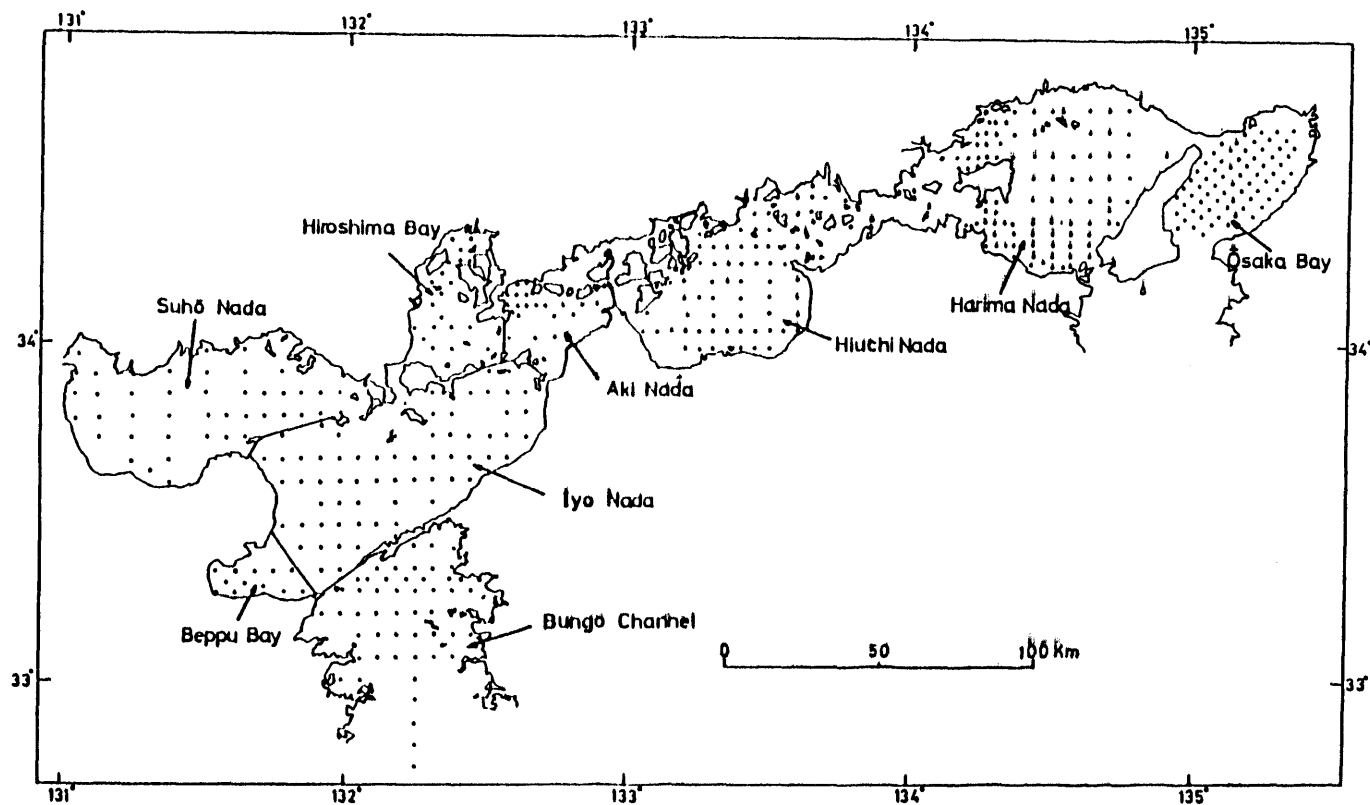


Fig. 2 Sampling stations in the Seto Inland Sea for the three years from the year 1975 to 1977.

る。表層堆積物試料は、スミスマッキンタイヤ型グラブ採泥器を用いて採取された。数mm/y以下という瀬戸内海の堆積速度（大嶋ら，1975）からみて、厚い堆積物を同質とみなして分析することは問題が多いと考えられ、0～1cmを表層堆積物として取り扱った。

1978年から1982年の5年間では、堆積物を取り囲む環境の現状と季節変動、および汚染の時間的変遷などを調べることを目的に、瀬戸内海全域にわたりおよそ8kmの格子状調査測線を設定し、その交点244点（Fig. 3）を調査地点に選び水質と底質調査を行なった。

## 2.2.2 海水試料採取

堆積物に関連する水質の鉛直分布および季節変動の調査は、STDメータによる塩分および水温測定、濁度計による濁度の測定、およびバンドーン型採水器を用いた海水試料の採取から成っている。底層水の採取は、当中国工業技術試験所で開発したアダプター（谷本、川名，1980）を採水器に取りつけ、海底から一定の高さ（50cm程度）で行なわれた。海水中の溶存酸素は試料採取後直ちにウィンクラー法（Carpenter, 1965）により定量された。また並行して、海水は0.45μmミリポアフィルターでろ過され、栄養塩についての分析が船上で行なわれた。

## 2.2.3 堆積物試料の前処理

採取した表層堆積物の目視および触指観察を行なったのちスチロール容器に移し、試料を均一になるよう約10秒程かきまぜたのち、試料に電極を挿入してpHとEh値を測定した（オリオン社製 model 407A，東亜電波製HM-18ET）。冷凍保存（後には、冷蔵保存）した堆積物を実験室に持ち帰り、約60℃で乾燥した後、メノウ乳鉢を用い200メッシュ以下に粉碎した。粉末試料は105～110℃で約2時間以上乾燥したのち、デシケータ中で放冷し分析試料とした。

## 2.2.4 分析方法

### (a) 有機炭素

シマコフ変法（水野，1968）によって分析した。すなわち、秤量した粉末試料0.2～0.5gを三角フラスコに入れ、0.4Mクロム硫酸溶液10mlを加え、さらに反応促進剤として硫酸銀粉末約0.1gを加える。正確に5分間沸騰後、冷却し、その後

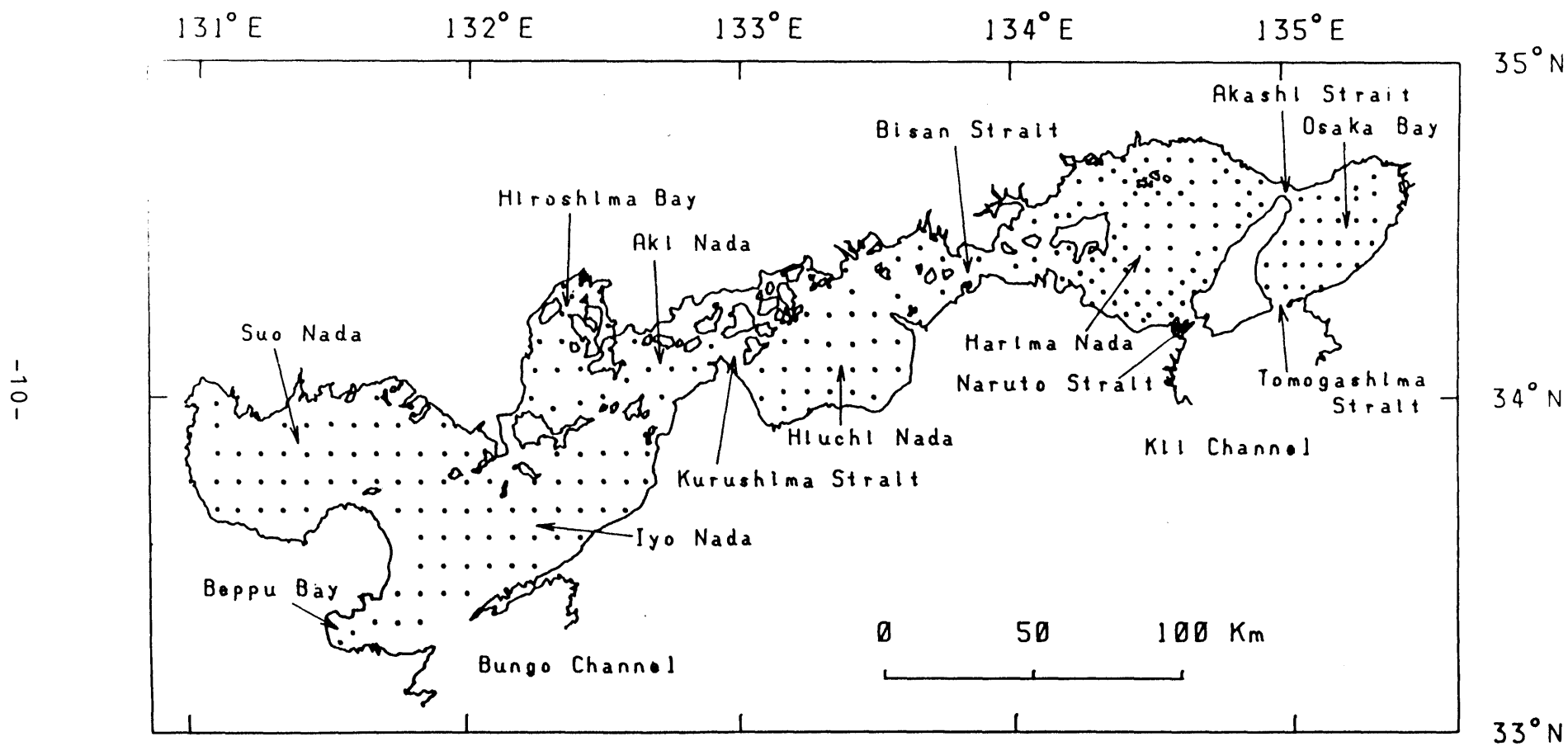


Fig. 3 Sampling stations in the Seto Inland Sea for the five years from the year 1978 to 1982.

これにNフェニルアンスラニル酸0.2%溶液を指示薬として3~5滴加え、0.2M硫酸第1鉄アンモニウム溶液によって滴定する。空試験との差を求めて試料中の有機炭素量を算出する。

#### (b) チッ素

ケルダール分析を自動化した装置(A/S N. Foss Electric社製ケルフォス)を用いて分析した。試料約1gに過酸化水素と硫酸を加えて加熱分解後、冷却し、水酸化ナトリウムとチオ硫酸ナトリウム混合溶液を添加し、アンモニアの蒸留を行ない、メチルレッドとメチレンブルーよりなる指示薬を用いて試料中のチッ素を測定する。この操作を約12分で自動的に行なった。この方法で定量される沿岸堆積物中のチッ素は主として有機チッ素である。

#### (c) リン

試料を過硫酸分解後比色定量した(Menzel, 1965)。すなわち、秤量した粉末試料0.2gを三角フラスコに入れ、蒸留水50mlと過硫酸カリウム0.5gを加え、ホットプレート上で約1時間加熱し分解する。その後放冷し、ろ過し、ろ液中に硫酸-モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸-酒石酸アンチモニルカリウム混合試薬を加えて発色させ、底質中のリンをリン酸態リンとして定量した。この方法で定量されるリンは有機リンおよび無機リン酸塩態リンである。

#### (d) 重金属元素

銅、亜鉛、マンガンおよび鉄の存在状態に注目し、Chester and Hughes (1967)の方法に準拠して分析した。粉末試料1gに25%酢酸-1M塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液25mlを加え、2時間振とうしたのち0.45μmメンブランフィルター(HA-0.45)でろ過し、そのろ液の分析を行なった。こうして定量される重金属元素は混合溶液に可溶な重金属元素とした。次いで、その残査に濃硝酸10mlを加えて蒸発乾固した後濃塩酸5mlを加え、蒸発乾固し、pH2の塩酸溶液で溶解した後ろ過し、pH2の塩酸溶液で100mlとした。以上2つの各溶液に含まれる重金属元素を原子吸光法により定量し、両者の合計をここでは全量とした。こうして定量される銅および亜鉛の全含有量は真の含有量に対し95%以上、マンガンでは約80%程度である。しかし鉄については混合溶液に不溶なフラクションにおける再現性が悪く、ここで得られた全含有量を議論に用いるには問題がある。

上記混合溶液処理により粘土鉱物のイオン交換態元素、有機物に弱く結合する元素、マ

ンガンおよび鉄の水和酸化物または酸化物、FeSなどが溶出する (Chester and Hughes, 1966, 1967; Presley et al., 1972; Tissier et al., 1979)。そして、それらに共存する重金属元素が溶出され、定量される。ただし、FeSや有機物と共存する銅は溶出しにくいであろう (Kitano et al., 1981)。堆積物中に硫化物が存在しないときには、マンガンおよび鉄の水和酸化物や酸化物に共存する重金属元素が上記混合溶液処理で溶出される主な重金属元素と考えられる。

ニッケルとクロムについては、坂田、下田 (1982) の方法に準拠して分析した。すなわち、高压容器に粉末試料 0.5 g を秤量し、HF 10 ml、濃 HNO<sub>3</sub> 4 ml および HClO<sub>4</sub> 1 ml を加え、140℃で1時間加熱し分解した。そのあとホウ酸 1 g を加え全量を 25 ml としたのち、原子吸光法で分析した。クロムの分析に関しては干渉抑制剤として 20 (W/V) % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を試料 10 に対して 1 の割合になるように加えたのち分析した。この方法で定量されるニッケルとクロムはほぼ堆積物に含有されるそれらの全量と考えてよいであろう。

## 2. 3 堆積環境

### 2. 3. 1 瀬戸内海の海況

Fig. 1 に示すように瀬戸内海は帯状の内海である。瀬戸内海を紀淡海峡、友ヶ島水道、速吸瀬戸、関門海峡および鳴門海峡の内側と定義すると、その海況は Table 1 に示すように面積約 17, 100 km<sup>2</sup>、体積約 520 km<sup>3</sup> および平均水深 30 m となる。地理的には Fig. 2 に示すような湾、灘に分割したが、海洋学的には厳密に区別はできない。瀬戸内海に流入する主な河川は約 70 におよび、年間平均流量は約 34 km<sup>3</sup> で、これは瀬戸内海全体積の 1/15 に相当する。そのうち、大阪湾への流入量は全域への流量の 40% にも達し、一方、ひうち灘では僅か 2% である。河川の流入によって希釈された低塩分の内海水は、外洋水が流入する速吸瀬戸と紀伊水道をとりまく高塩分の海水と対比される (速水、宇野木, 1970)。

海水の流動は物質の沈降や拡散に重要な役割を演ずる。瀬戸内海における水の流れでは潮汐流が卓越する。その中で最も卓越した分潮流で、典型的な潮流成分と考えられる M<sub>2</sub> 分潮流の最大流速分布 (肥後, 1980) を見ると、Fig. 4 に示すように、100 cm/s を越える大きな流速は、明石海峡、鳴門海峡、備讃瀬戸、来島海峡など海峡部で認め

Table 1 Geographical data of the Seto Inland Sea.

Area	Area (km <sup>2</sup> )	depth (m)	volume (km <sup>3</sup> )	Annual flow of river water (km <sup>3</sup> /yr)	Area occupied by mud of Mdp > 4 (km <sup>2</sup> )
Osaka Bay	1,530	28	42	14.0	1,090
Harima-Nada	3,430	26	89	2.5	1,990
Bisan-Seto	920	14	13	6.0	240
Hiuchi-Nada	2,250	18	38	0.5	1,960
Aki-Nada	960	28	28	1.0	170
Hiroshima Bay	950	26	24	3.0	880
Iyo-Nada	3,460	56	197	1.5	110
Suo-Nada	3,100	24	74	2.5	2,350
Beppu Bay	480	36	17	3.0	410
Seto Inland Sea	17,100	31	520	34.0	9,200

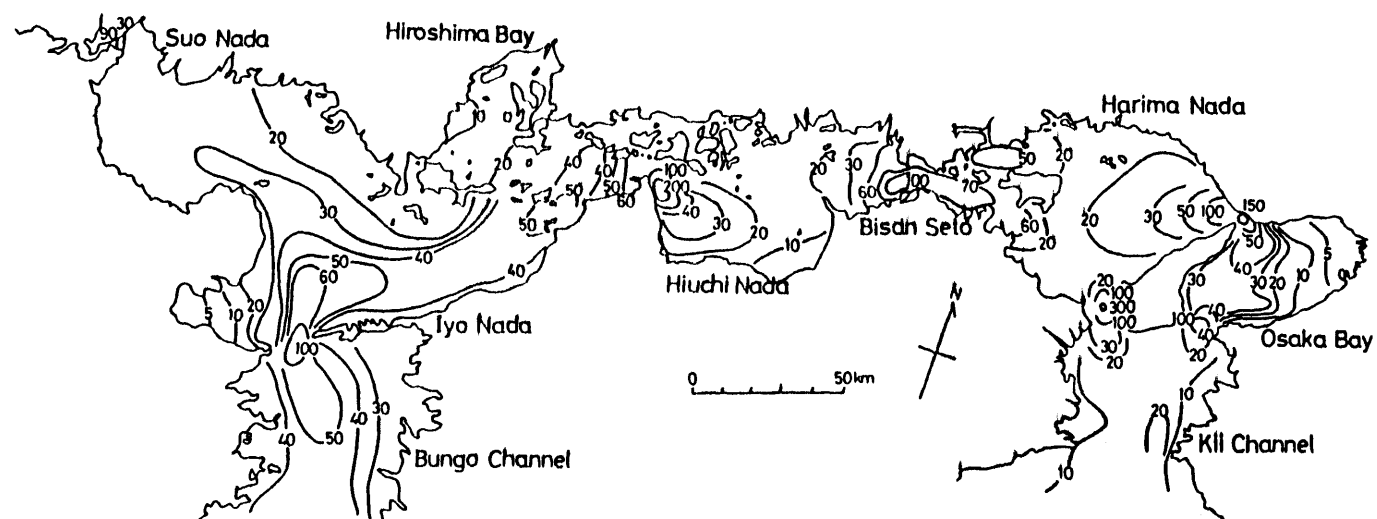


Fig. 4 Amplitude distribution of  $M_2$  tidal current (cm/s).



られる。大阪湾の東部では $5 \sim 20 \text{ cm/s}$ で非常に微弱な潮流となっているが、西部では $30 \text{ cm/s}$ 以上の強い分潮流が認められる。また播磨灘では $20 \sim 30 \text{ cm/s}$ 、ひうち灘西部では $20 \sim 30 \text{ cm/s}$ 、周防灘では $20 \sim 30 \text{ cm/s}$ の比較的弱い分潮流が認められる。一方ひうち灘東部では $10 \text{ cm/s}$ 、広島湾では $10 \sim 20 \text{ cm/s}$ 、また別府湾では $5 \sim 20 \text{ cm/s}$ の非常に微弱な分潮流が認められており、大阪湾東部海域をはじめこれらの海域では海水の停滞性が非常に強い。また周防灘東部では姫島付近まで $30 \sim 40 \text{ cm/s}$ の強い分潮流が舌状に入り込んでいる。伊予灘では $40 \text{ cm/s}$ を越える分潮流がほぼ全域にわたり認められる。一方、流速は小さいが、物質の移動を決定するとされている恒流が存在する（玉井、早川，1974；Yanagi，1977）と報告されている。瀬戸内海の恒流については流向の定性的傾向は示されているが（柳、樋口，1979）、潮流に較べデータが不足しており、その実態は十分には明らかにされていない。

瀬戸内海の汚染の予測あるいは制御技術にとって重要な課題の一つに、瀬戸内海の海水と外洋水との交換の問題がある。内海水の滞留時間が長ければ長い程汚染物質は外洋には容易に出ず、堆積物へと沈積される。瀬戸内海海水の滞留時間に関して、速水、宇野木（1970）および宇野木（1972）による瀬戸内海の1次元定常の拡散方程式の解から求められた瀬戸内海海水の平均滞留時間は約5年となる。武岡（1982）は潮汐をシュミレートした瀬戸内海の小規模模型から、14ヶ月の平均滞留時間を求めている。藤原（1984）は瀬戸内海を1次元化した非定常拡散計算により、6ヶ月の平均滞留時間を求めている。また、Okubo（1982）は瀬戸内海表層水中の $^{228}\text{Ra}$ の分布から、瀬戸内海水の滞留時間を10年以下、おそらく数年程度と見積もっている。下限としては2年と見積り、少なくとも2年より大きいとしている。このように瀬戸内海内海水の平均滞留時間は当初見積もられた値より短いように見える。

### 2.3.2 粒度組成

海底堆積物の基本的性質の1つである粒度組成は、主として物理的環境である流動を反映するものと考えられる。流動は沈降粒子の堆積を支配する大きな因子の一つであるため、海底の粒度組成を明らかにすることは汚染の拡がりを考察する上で重要である（星加、塩沢，1985 印刷中）。粒度分析は、粗粒部はふるい分け法、および細粒部は遠心透過度方式によった（谷本ら，1984）。瀬戸内海における粒度組成を中央粒径値（ $Md\phi$ ）で示す（Fig. 5）。Fig. 5によると $Md\phi$ の値が0以下の粗粒砂質堆積物（れき）

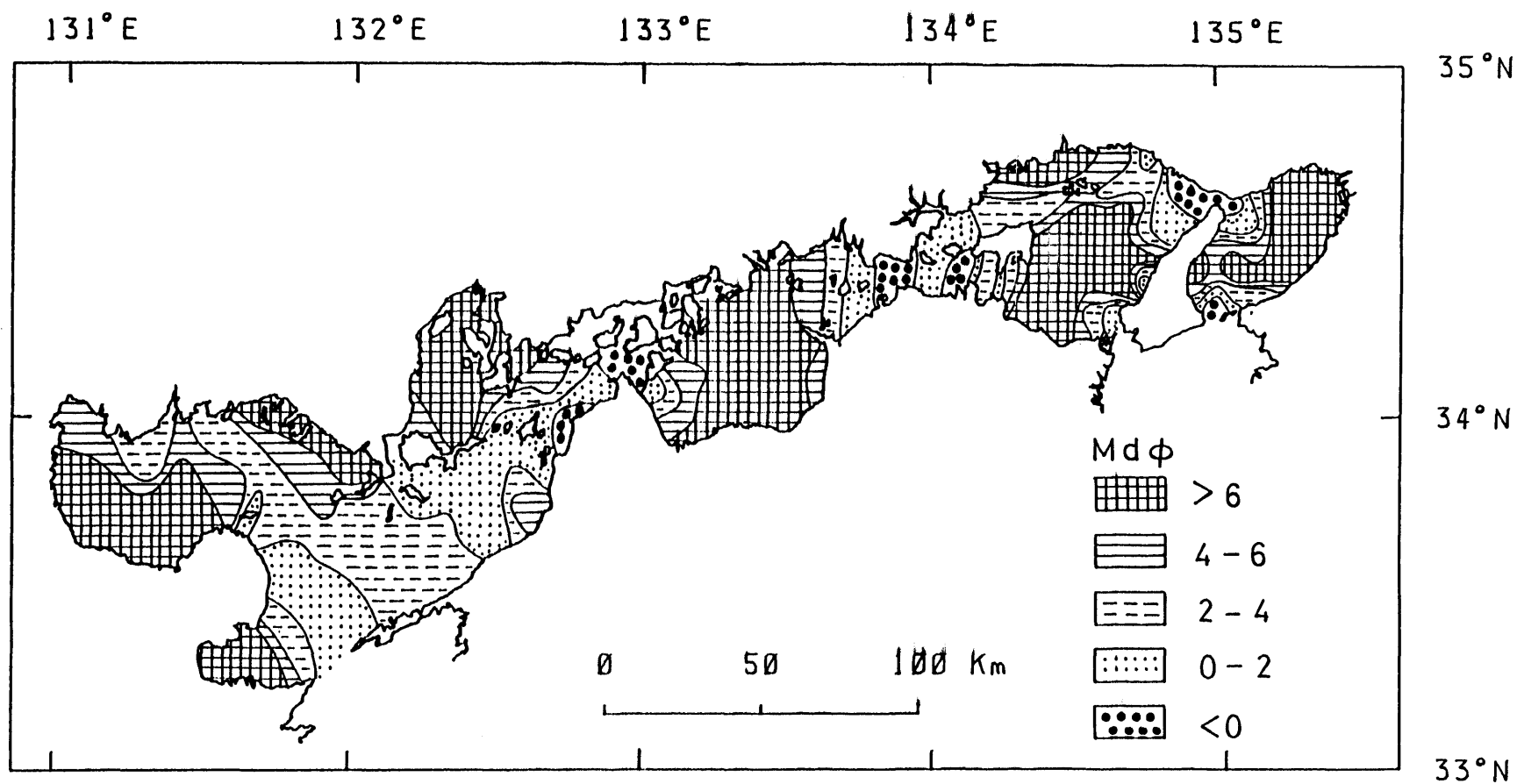


Fig. 5 Distribution of median grain size ( $Md\phi$ ) of bottom sediments in the Seto Inland Sea.

は、明石海峡、備讃瀬戸、来島海峡、および豊後水道で認められる。M d Φ 0 ~ 4 の砂質堆積物（砂）は海峡部の粗粒砂質堆積物を取り囲むように分布するが、海峡部を離れるにしたがって細粒化している。周防灘では国東半島沖から北西に向かって細粒の砂質堆積物が舌状に分布し、伊予灘ではほぼ全域にわたって分布している。M d Φ 4 以上の泥質堆積物（シルト）は、大阪湾奥部、播磨灘中央部、ひうち灘、広島湾、周防灘南西部と東北部沿岸沿い、および別府湾に分布している。これらの分布は、2. 3. 1 項で言及した、瀬戸内海において最も卓越した分潮流であるM<sub>2</sub> 分潮流の最大流速の分布と驚く程よく似ている。すなわち、1 0 0 cm / s 以上の非常に流速の大きい海域にはれきが分布し、4 0 ~ 1 0 0 cm / s では砂が、そして2 0 ~ 3 0 cm / s 以下の流速の小さい海域ではシルトが分布していることがわかる。

シルトが海底を占める割合は、広島湾とひうち灘が約9 0 %と瀬戸内海の各海域中で最も大きく、次いで大阪湾、周防灘や別府湾で約7 0 ~ 8 0 %、そして播磨灘で約6 0 %である。伊予灘では約9 5 %、安芸灘や備讃瀬戸では約8 0 %が砂で占められている。

このように粒度組成は海水の流動と密接に係わっており、流れの弱い停滞性の強い海域は微細粒子の堆積域と考えることができる。

### 2. 3. 3 躍層

瀬戸内海の表層海水の塩分は、備讃瀬戸、広島湾、大阪湾などで3 0 %以下の低塩分であり、河川水の影響を受けていることを示している。伊予灘の豊後水道寄りには外洋水の影響を受けた3 3 %以上の高塩分の表層水が認められる。高塩分の海水は低塩分の海水に較べ比重が大きいために、瀬戸内海の全域を横切る測線（F i g. 6）における鉛直断面図（F i g. 7）からもわかるように、夏季の降水期に広島湾、大阪湾などでわずかながら塩分躍層が出現する。しかし夏季における躍層はむしろ水温によって顕著に示される（F i g. 8）（塩沢ら，1 9 8 4 a）。夏季は海峡部の流速の大きい海域を除きほぼ全域で水温躍層が観察された。しかし冬季の渇水期には塩分躍層も水温躍層もともに消滅し、強い鉛直混合があることを示していた。その一例として、播磨灘中央部における水温鉛直分布の季節変動を1 9 7 9 年の浅海定線調査結果からまとめたものがF i g. 9である。それによると、成層期は6月から9月末まで続き、1 0月から5月末にかけては水温が鉛直的に均一化され、循環期であることがわかる。同じような傾向は瀬戸内海の停滞性の強い海域で認められている。このように瀬戸内海の水質構造は、夏季の成層期と冬季の循環

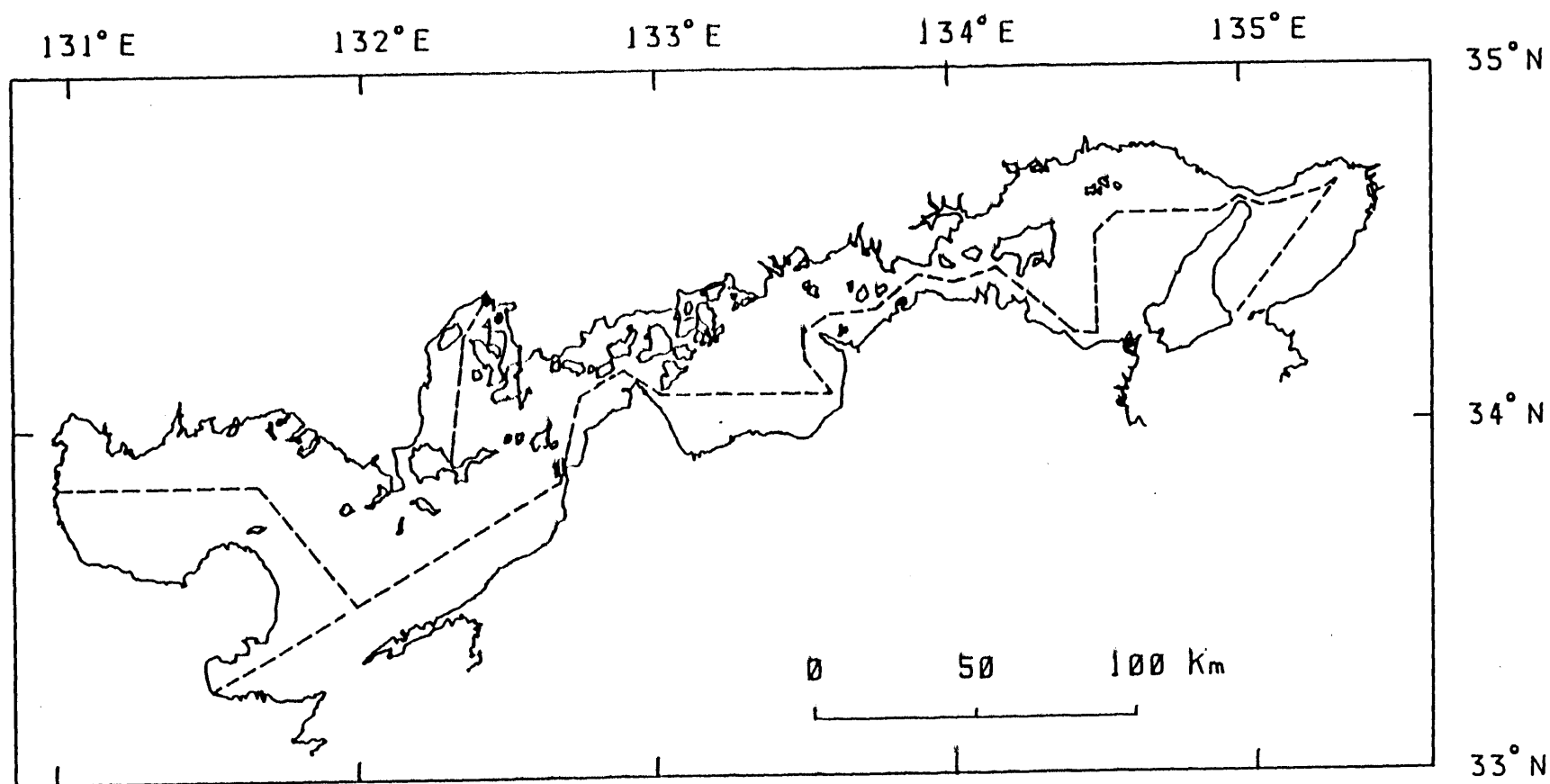


Fig. 6 Locations of vertical sections.

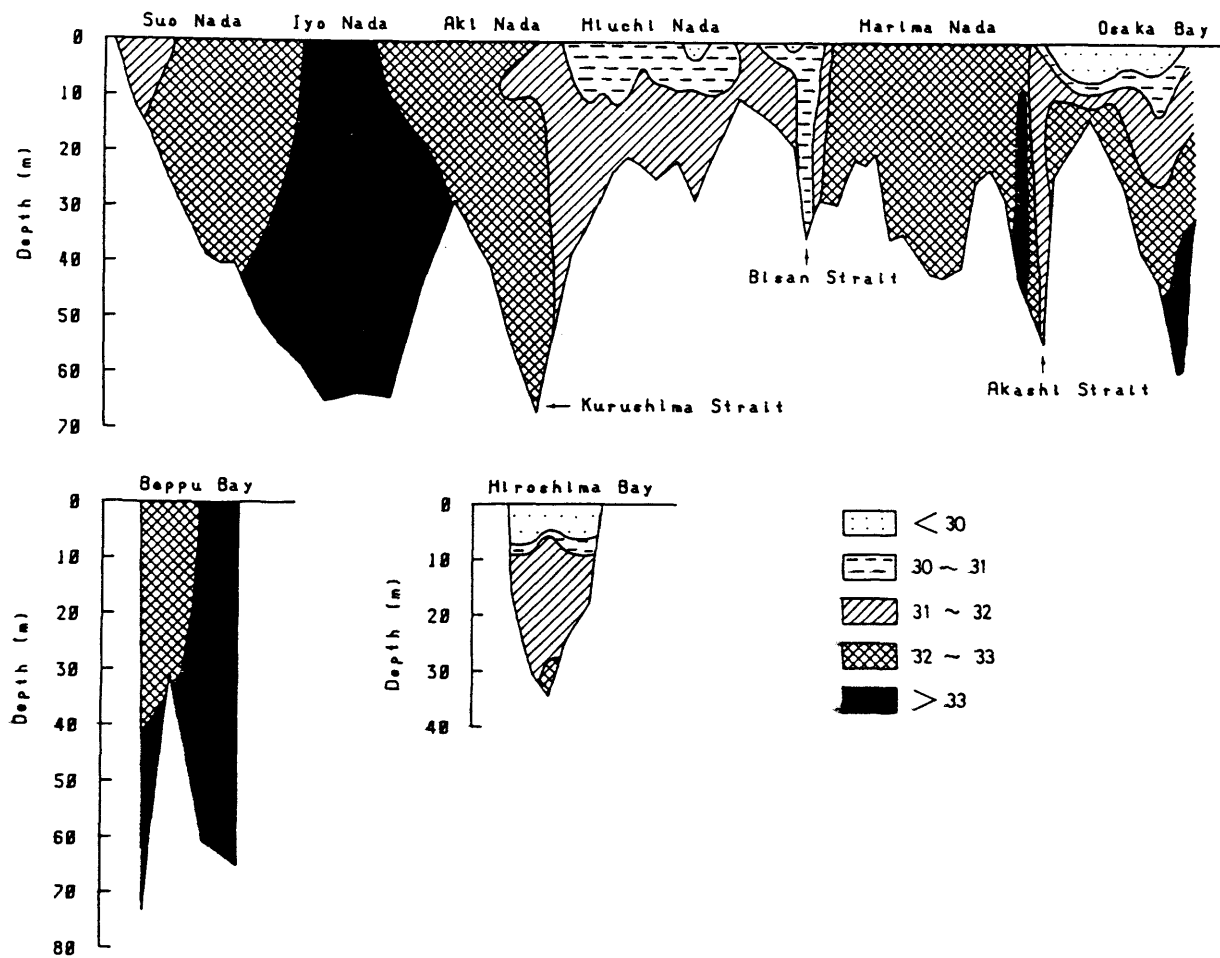


Fig. 7 Vertical profiles of salinity (%) in summer season.

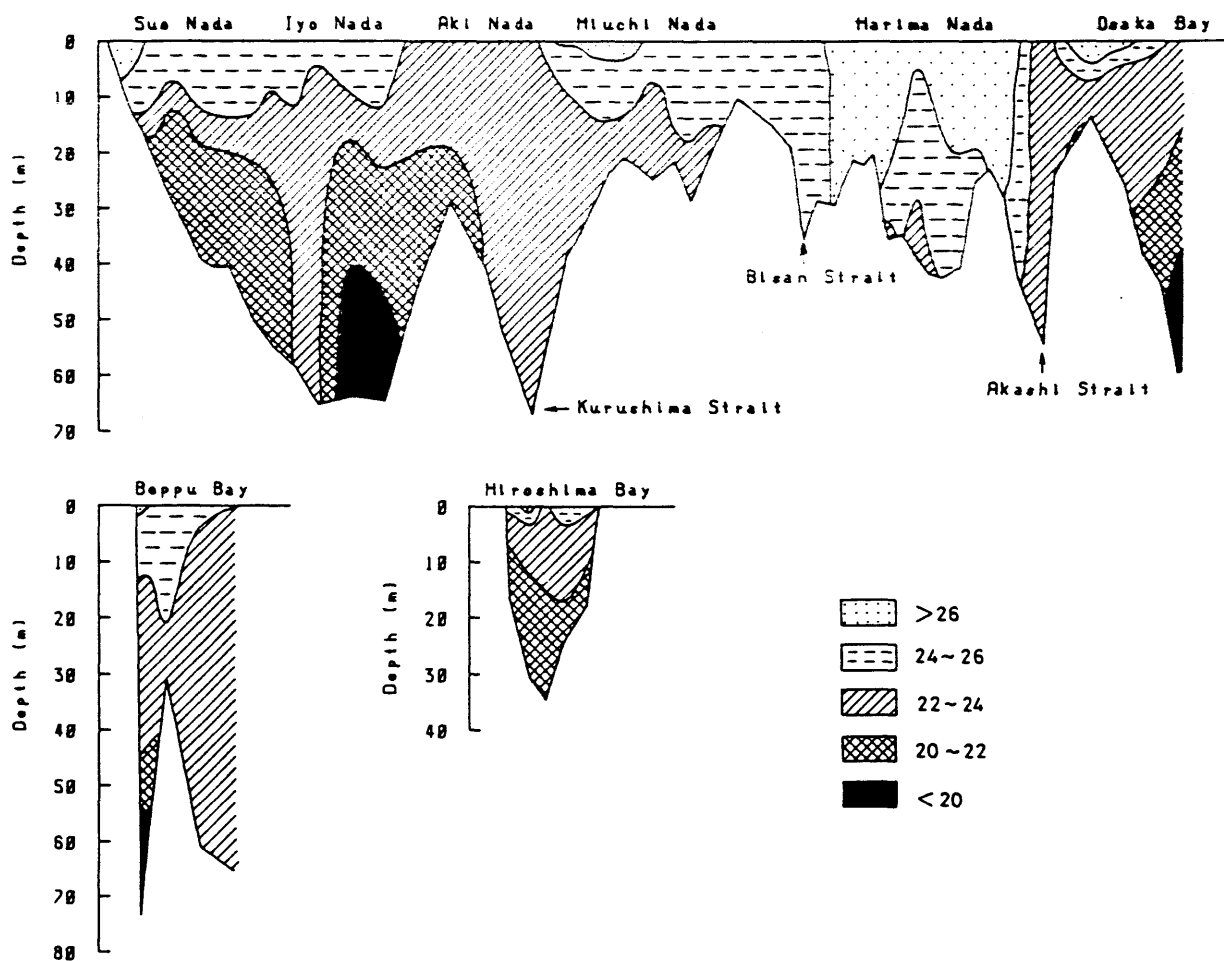


Fig. 8 Vertical profiles of water temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) in summer season.

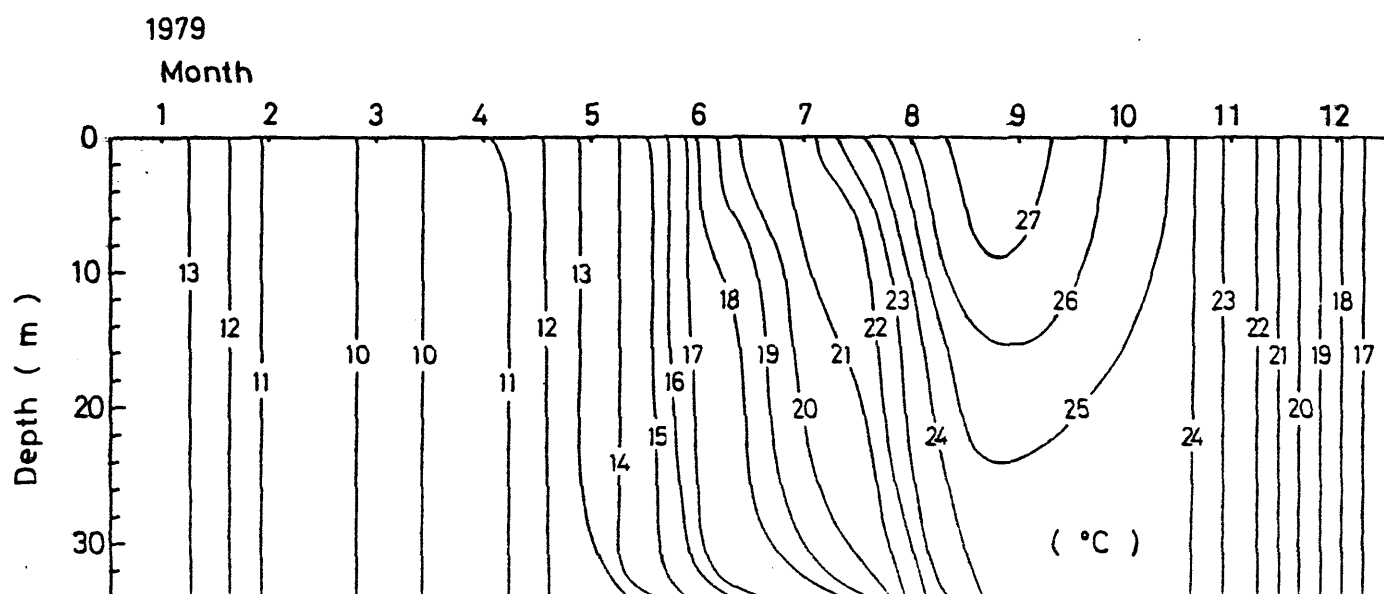


Fig. 9 Seasonal change in water temperature profile in the central part of Harima-Nada.

期に分けることができる（塩沢ら，1984a）。

#### 2.3.4 海水中の溶存酸素

躍層の存在は海水中の溶存酸素の分布に重要な影響をおよぼす。瀬戸内海のように水深の浅い海域では、有機懸濁物質はしばしば未分解のまま海底に移行し蓄積されと考えられる。その量は有機炭素でみると生産量のおよそ20%近くにもなるといわれ（半田ら，1984）、このような未分解有機物は堆積物中で酸化分解を受け酸素を消費する。未分解有機物を含む堆積物の酸素消費速度は、ベルジャー方式（星加、塩沢，1980）により、夏季に $510 \sim 1,850 \text{ mg/m}^2 \text{ yr}$ （星加、塩沢，1985 印刷中）と見積もられている。一方海水の流れが弱い停滞性の強い海域では、前述のように安定した水温躍層が形成されるため、底層水への酸素の供給が悪くなる。底層水の低酸素化は、底層における酸素消費と底層への酸素の供給とのバランスによって決まるが、夏季に水温躍層が形成される海域の大部分でFig. 10に示すように底層水の低酸素化が認められる。溶存酸素量が3ppm以下の強い低酸素水塊は大阪湾々奥、播磨灘中南部、ひうち灘東部、広島湾々奥、別府湾々奥などで認められる。これらはいずれも停滞性の強い海域である。さらに低酸素化が進むと硫化水素が発生する程の還元状態が形成される。第4章で論ずる別府湾はそのような環境を示す内湾である。

冬季になると、低酸素水塊は堆積物自身の酸素消費速度が夏季の半分から2/3に減少し（星加、塩沢，1985 印刷中）、また鉛直混合も活発になるため、再び酸素を飽和した海水となる。このように、溶存酸素濃度にも大きな季節変動がみられる。

#### 2.3.5 栄養塩

富栄養化の著しいと言われる瀬戸内海の海水中の栄養塩濃度は季節的に変動し、また海域毎にも異なっている。瀬戸内海における表層水の栄養塩濃度は冬季に高く夏季に低く、さらに西部海域より東部海域で高い傾向が認められる（塩沢ら，1984a）。また瀬戸内海沿岸各府県の水産試験場が行なった5年間の調査結果からも、同様な傾向が認められる（近藤，1978）。一方、瀬戸内海を約250のブロックに分け、各ブロック毎の海水中の栄養塩（ $\text{TiN}$  および $\text{PO}_4 - \text{P}$ ）濃度の鉛直分布を測定し、各ブロック毎の現存量と体積から海域毎の夏季および冬季の栄養塩平均濃度を計算するとTable 2のようになる。それによると、前述の傾向とやや異なった結果がみられる。瀬戸内海では、夏

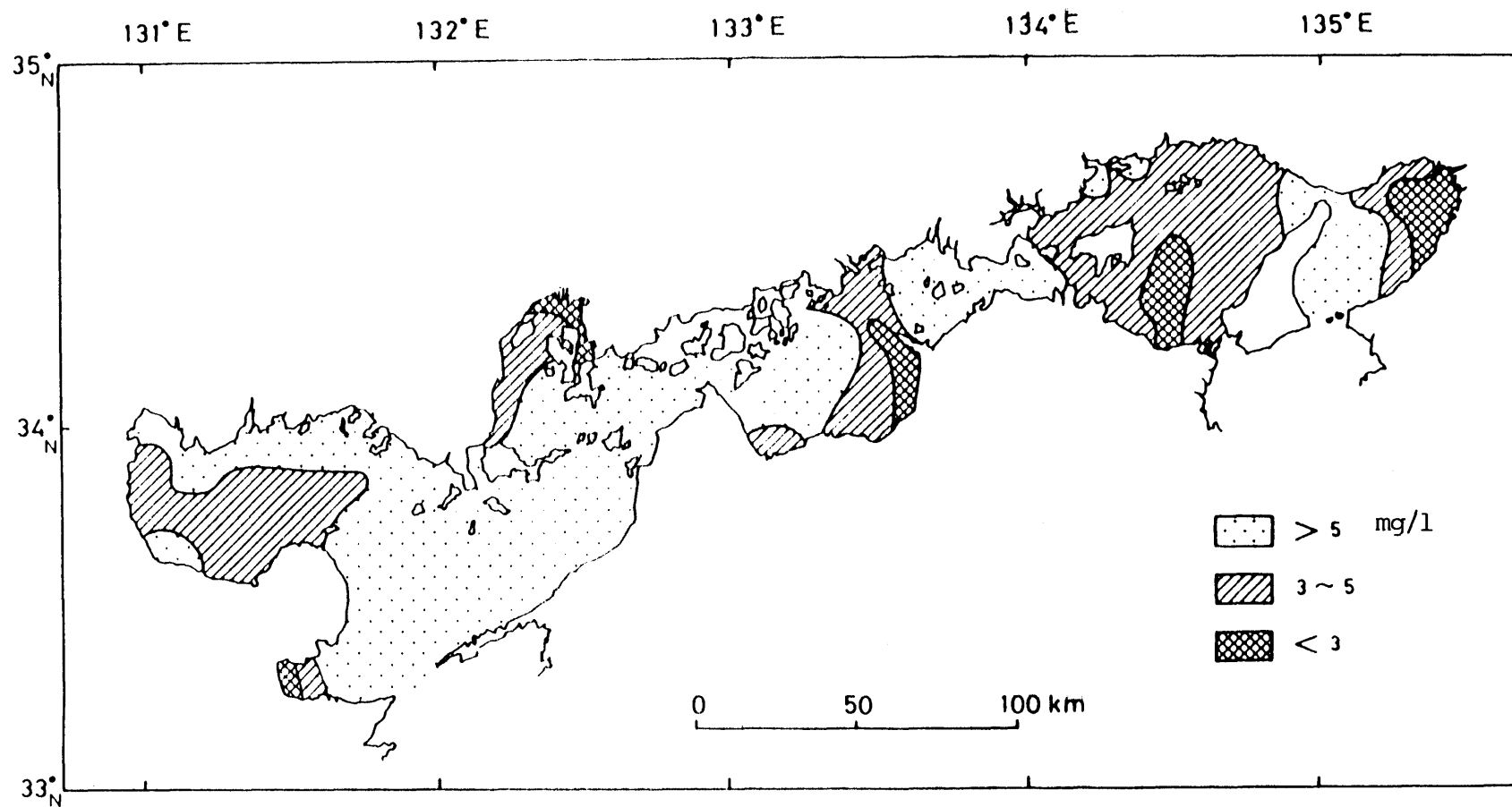


Fig. 10 Distribution of dissolved oxygen (mg/l) in the bottom waters in summer season.



Table 2 Concentrations of nutrients( TIN and PO<sub>4</sub>-P )  
in sea water of the Seto Inland Sea(  $\mu\text{g at/l}$  ).

Area	TIN		PO <sub>4</sub> -P	
	Summer	Winter	Summer	Winter
Osaka Bay	8.3	14.8	0.8	0.8
Haraima-Nada	6.2	9.5	0.7	1.1
Bisan Seto	19.1	3.9	0.6	0.4
Hiuchi-Nada	13.6	3.6	0.3	0.5
Aki-Nada	17.0	4.8	0.4	0.4
Hiroshima Bay	17.6	3.9	0.5	0.4
Iyo-Nada	4.2	-	0.4	-
Suo-Nada	2.6	-	0.3	-
Beppu Bay	3.7	-	0.7	-

季に成層化する海域の底層水中には、堆積物からの溶出により高濃度の栄養塩が存在することから（塩沢ら，1984a）、夏季に高い平均値を示す海域はその影響を強く受けているものと考えられる。ただし大阪湾では夏季の調査時期に大規模な赤潮発生がみられたため（表層水のPOCが $100\mu\text{g}/\text{l}$ 以上）、平均値が小さくなったものと思われる。さらに、備讃瀬戸のように成層化が見られない海域でも高い値を示すことがある。この調査は、瀬戸内海を大きくつの4つの海域に分けて、それぞれ異なった年に行なわれたので、各調査項目について経時変化や海域間の差異などについての厳密な論議はできない。

## 2.4 表層堆積物の酸化還元電位、有機炭素、チッ素、リンおよび重金属元素の含有量

### 2.4.1 酸化還元電位（Eh）

Eh値は環境内の酸化還元対によって白金電極に生ずる混成電位である。したがって、問題とする環境内での支配的な酸化還元対の平衡をEh値によって定量的に評価することはむづかしいが、大まかには堆積環境を示す指標としてしばしば使用される（塩沢ら，1979）。

夏季における堆積物表層のEh値を $-100\text{mV}$ 以下、 $-100\sim 0\text{mV}$ および $0\text{mV}$ 以上の3つに区分し、その分布をFig. 11に示す。 $0\text{mV}$ 以上のEh値を示す酸化的環境は海水の流れが速い海域で、 $0\text{mV}$ 以下のEh値を示す還元的環境は海水の停滞性が強く、低酸素化されやすい海域で認められる。このような分布はシルトや有機炭素含有量の分布とよく一致している。すなわち、有機炭素含有量とEh値の関係（塩沢，1978）は、Fig. 12に示すようによい負の相関を示し、有機物のたまりやすい場所で強い還元環境が形成されやすいことを示唆している。しかし、冬季循環期になると、低いEh値を示す海域はごく一部に限られるようになる。これは、前述のように堆積物の酸素消費速度自体が夏季に較べ小さくなり、しかも海水の鉛直混合により底層での酸素消費に見合うだけの酸素の供給がおこるため、酸化的な環境に戻るためと思われる。

### 2.4.2 有機炭素

表層堆積物中の有機炭素含有量は、 $0.06\sim 3.9\%$ の範囲にある。有機炭素含有量を $1\%$ 以下、 $1\sim 2\%$ 、 $2\sim 3\%$ 、および $3\%$ 以上の4つに区分し、Fig. 13に示す（塩沢ら，1979）。シルトが分布する大阪湾々央部から奥部、播磨灘中央部、ひうち

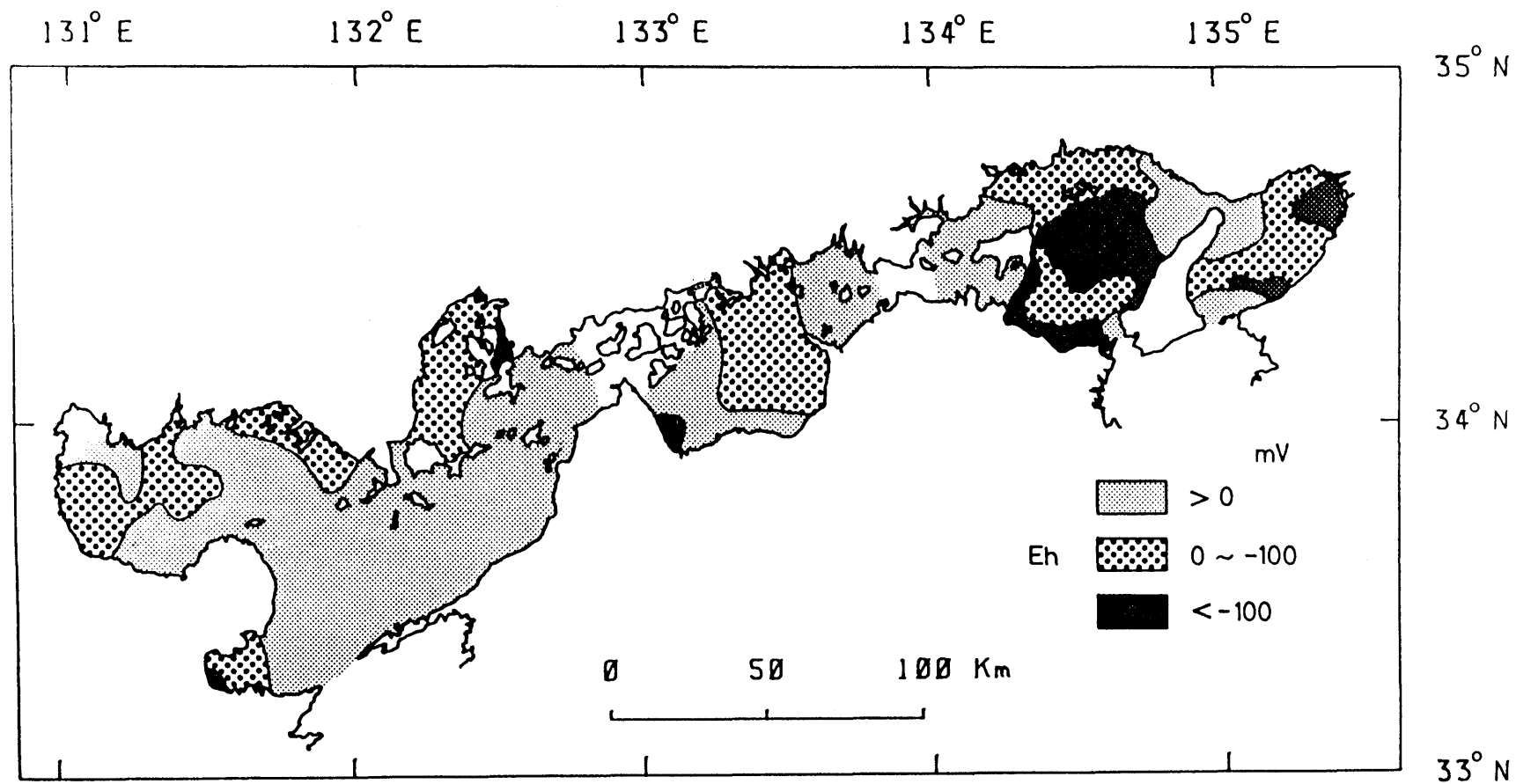


Fig. 11 Distribution of Eh values (mV) in sediments of the Seto Inland Sea.

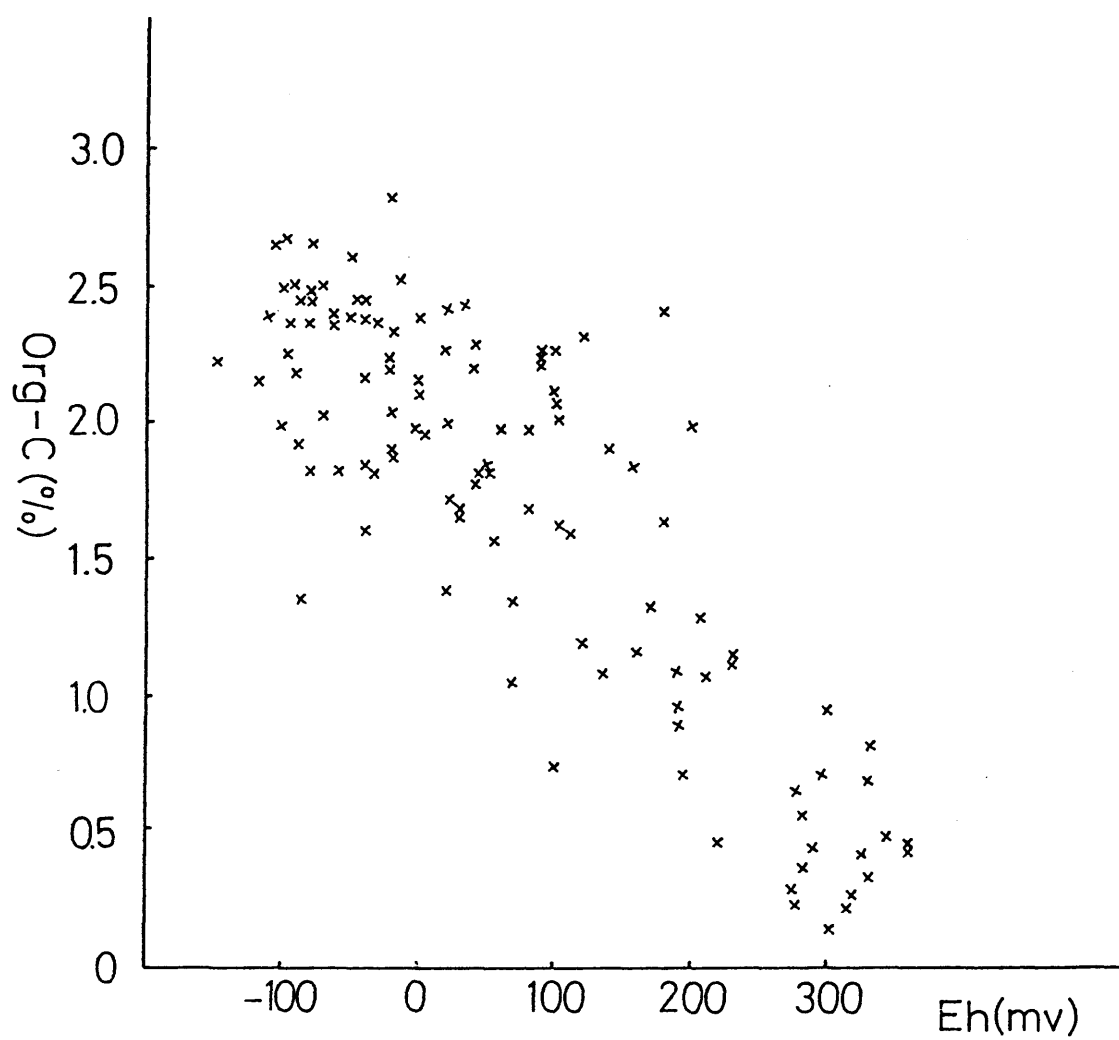


Fig. 12 Relation between organic C and Eh values in sediments of the Seto Inland Sea.

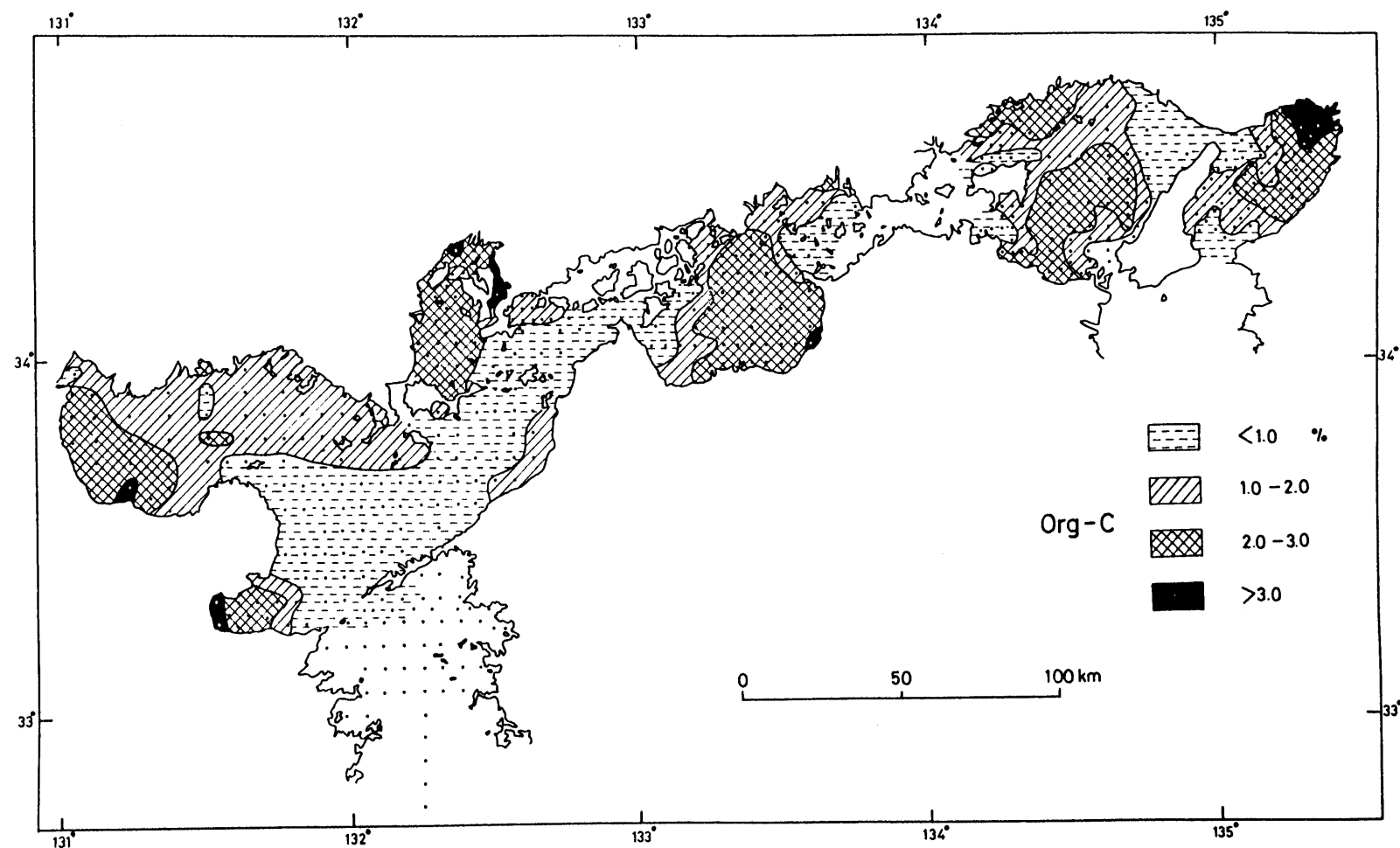


Fig. 13 Distribution of organic carbon in sediments of the Seto Inland Sea.

灘、広島湾、周防灘南西部および別府湾にかけて2%以上の高濃度で分布している。海水中の溶存有機物は凝集し懸濁態となる（石渡、小倉，1966）。この有機物凝集体は海水を大量に含み、みかけの比重が小さく沈降速度も小さいため（川名ら，1976）、堆積物の微細粒子と同じ挙動を示すものと思われる。

有機炭素含有量と $Md\phi$ の相関をみると、両者の間にかなりよい正の相関関係がみられる（Fig. 14）。ただし、両者の相関関係は各海域で違っており、陸からの有機物の流入量、流入物の組成あるいは堆積機構が海域により異なるからであろう（谷本ら，1984）。

#### 2.4.3 チッ素

瀬戸内海の表層堆積物中のチッ素含有量は0.00~0.30%の範囲にある。このチッ素含有量は主として有機チッ素含有量を示すと考えられる。チッ素含有量を0.1%以下、0.1~0.2%および0.2%以上の3つに区分しその分布をFig. 15に示す（塩沢ら，1979）。それによると、チッ素含有量が0.1%以下の堆積物は、伊予灘と安芸灘のほぼ全域および明石海峡など流れの速い海域に分布している。0.2%以上のチッ素を含む堆積物は、上記海域を除いた海域にかなり広く分布している。チッ素含有量の分布図（Fig. 15）と有機炭素含有量の分布図（Fig. 13）とを比較すると、チッ素0.2%と有機炭素2%、そして0.1%と1%の境界線とはよく一致している。これは両元素が有機物の主要構成元素であることと関連している。したがって、両元素の比、すなわちC/N比は堆積物中の有機物の起源、分解過程、あるいは組成などを調べる一つの手掛かりとなる（石渡、小倉，1967）。瀬戸内海全域の表層堆積物のC/N比は8~21であり、平均値は約11である。しかし、80%以上の試料は8~12のC/N比を示す。15以上の値を示す地点はひうち灘東部沿岸、別府湾西部沿岸と周防灘西部沿岸の3点である。20を越えるC/N比を示すひうち灘東部海域は、パルプ排水の影響によるものと考えられる（塩沢ら，1979）。

#### 2.4.4 リン

表層堆積物中のリン含有量は0.01~0.055%の範囲にあった。このリン含有量は無機および有機態を含む全リン含有量を示すと考えられる。これらを0.03%以下、0.03~0.04%、および0.04%以上の3つに区分し、その分布をFig. 16

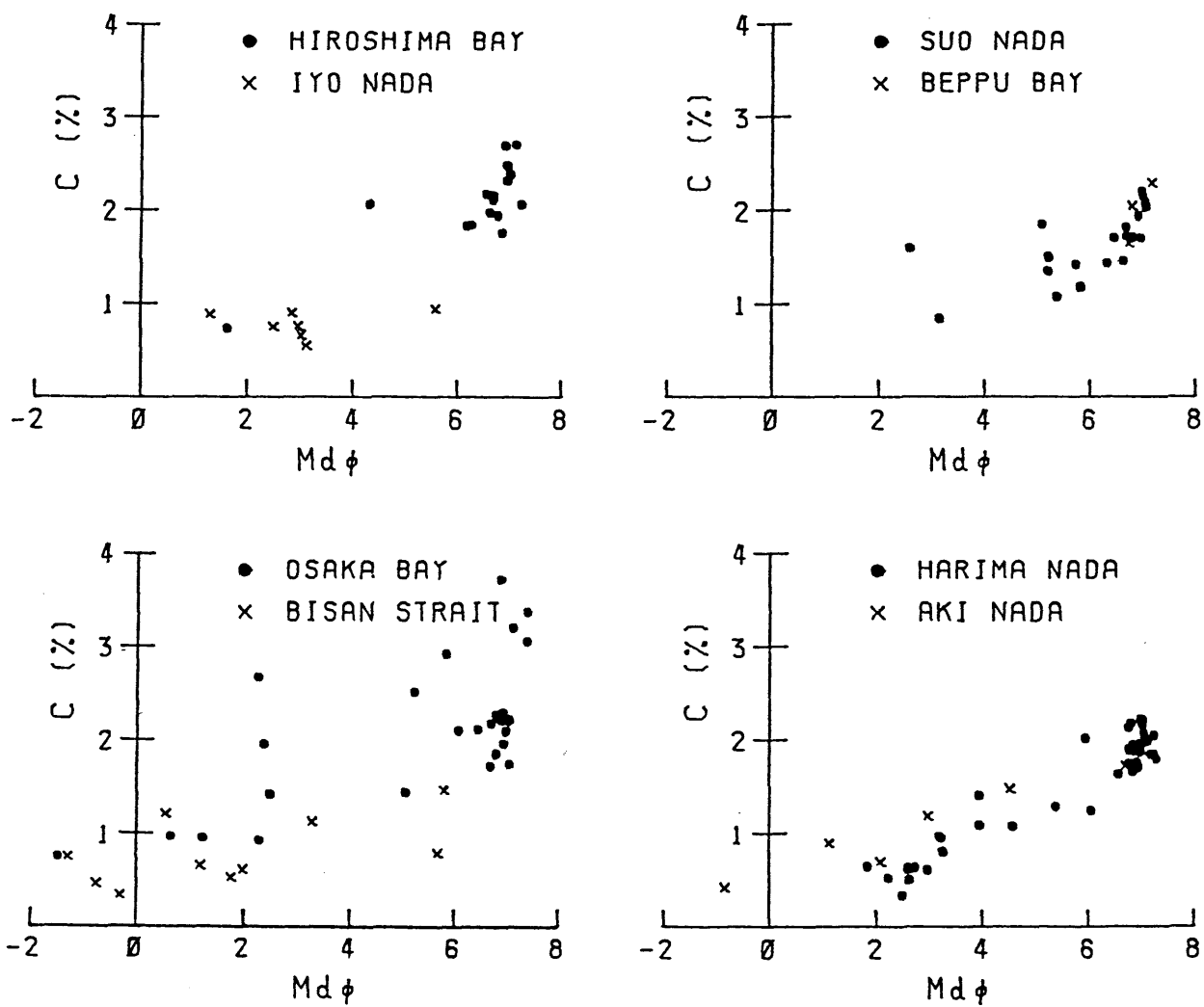


Fig. 14 Relation between carbon content (C) and median grain size (Mdφ) of bottom sediments in the Seto Inland Sea.

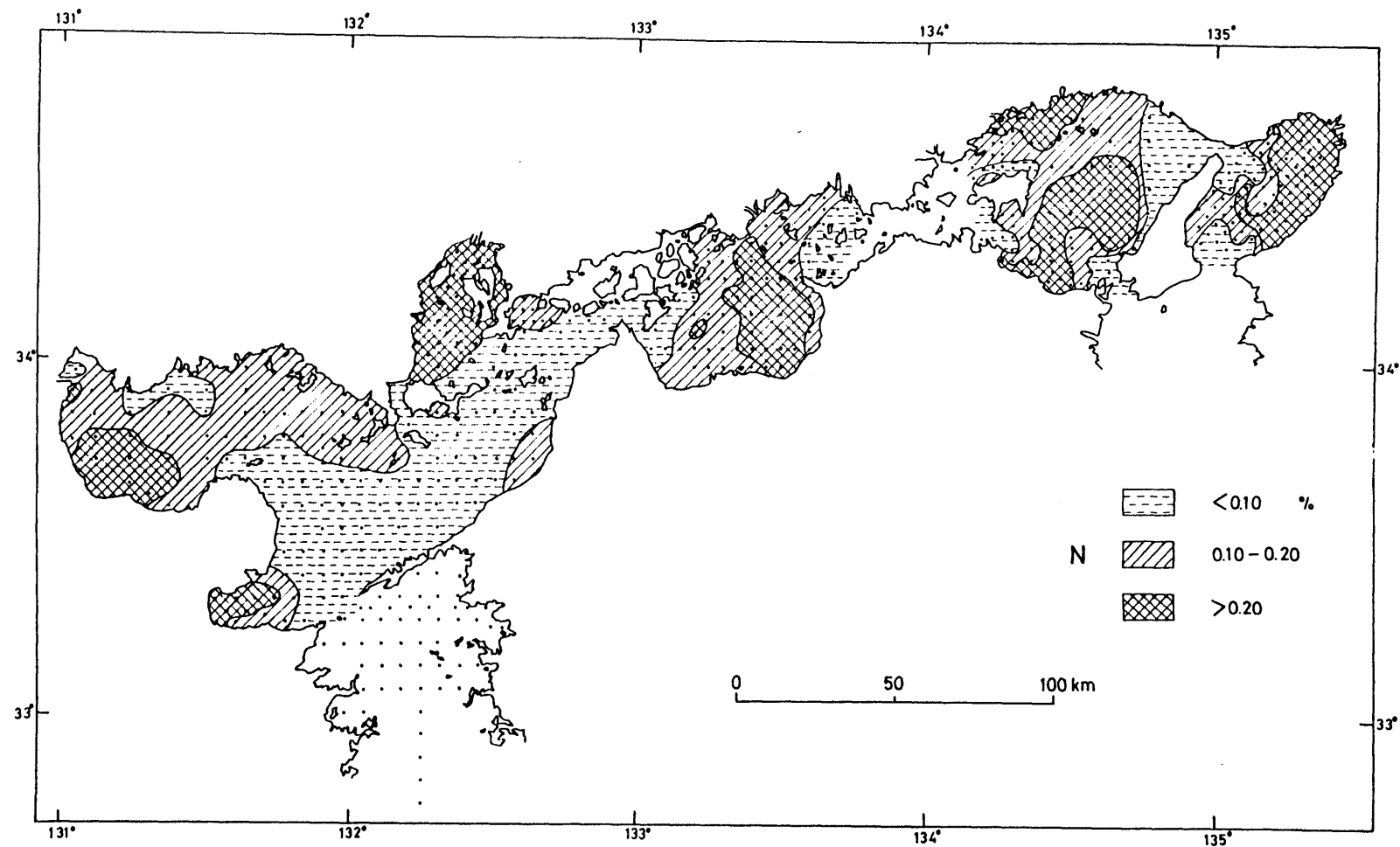


Fig. 15 Distribution of nitrogen in sediments of the Seto Inland Sea.



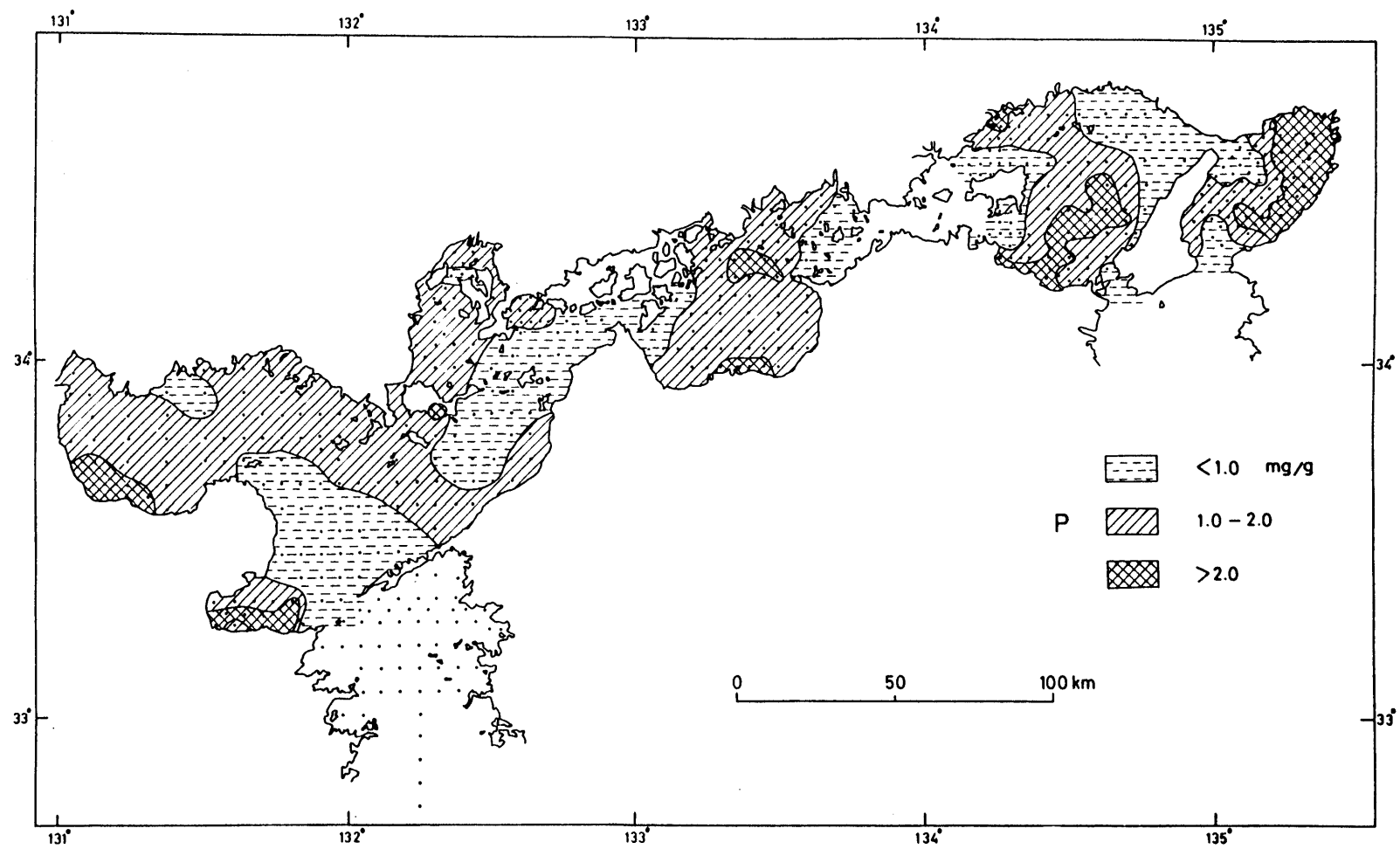


Fig. 16 Distribution of phosphorus in sediments of the Seto Inland Sea.

に示した（塩沢ら，1979）。0.03%以下のリン含有量を示す堆積物は伊予灘、安芸灘および明石海峡から播磨灘北部にかけての海域に広く分布し、0.04%以上の高濃度のリンを含む堆積物は、大阪湾々奥から東部沿岸海域および播磨灘中央部から南部にかけての海域に分布している。その他、周防灘南西部、別府湾およびひうち灘の一部の海域で認められた。このように、表層堆積物中のリンの分布（Fig. 16）は、全域的にみると有機炭素（Fig. 13）やチッ素（Fig. 15）の含有量と似た分布傾向を示している。これは、リンが植物プランクトンの物質代謝に関与する元素として、同じような性質をもつ有機炭素やチッ素とともに海域内で挙動しているためと思われる。

#### 2.4.5 重金属元素

##### (a) 銅

表層堆積物の全銅含有量（T）は3～120 mg/kgの範囲にある。含有量を20 mg/kg以下、20～40 mg/kg、40～60 mg/kgおよび60 mg/kg以上の4つに区分し、その分布をFig. 17に示す（塩沢ら，1979）。60 mg/kg以上の高い含有量を示す堆積物は、大阪湾々奥、ひうち灘の東部および南部沿岸海域に分布している。次いで播磨灘中央部と北西部沿岸海域で40～60 mg/kgの高い値を示している。安芸灘、伊予灘、周防灘、別府湾および1点を除いた広島湾では40 mg/kg以上の銅を含む堆積物は認められない。

酢酸と塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液処理により抽出される銅（M）はND（検出限界以下）～60 mg/kgの範囲にある。銅（M）含有量を5 mg/kg以下、5～10 mg/kg、10～20 mg/kgおよび20 mg/kg以上の4つに区分しFig. 18に示す（塩沢ら，1979）。20 mg/kg以上の高い含有量を示す堆積物は、大阪湾々奥部、ひうち灘東部および南部沿岸海域に分布している。次いで大阪湾中央部、播磨灘の北西部沿岸、中央部および南部海域、ひうち灘中央部および周防灘西部と別府湾々奥の1点で10～20 mg/kgの高い値を示している。一方、5 mg/kg以下の低い含有量を示す堆積物は、海峡部を取りまく海域、安芸灘南部、伊予灘および周防灘中央部から東部海域などで認められる。

Fig. 19に示すように銅（M）と銅（T）は非常に良い相関を示す。2.5節で後述するように両者間の相関係数は0.9である。銅（T）に対する銅（M）の割合は10～50%の範囲にあり、その値は全含有量の高い堆積物中で大きく、低い堆積物中で小さい傾向が認められる。以下続けて亜鉛、ニッケル、クロムなどの分布を報告し、重金属元

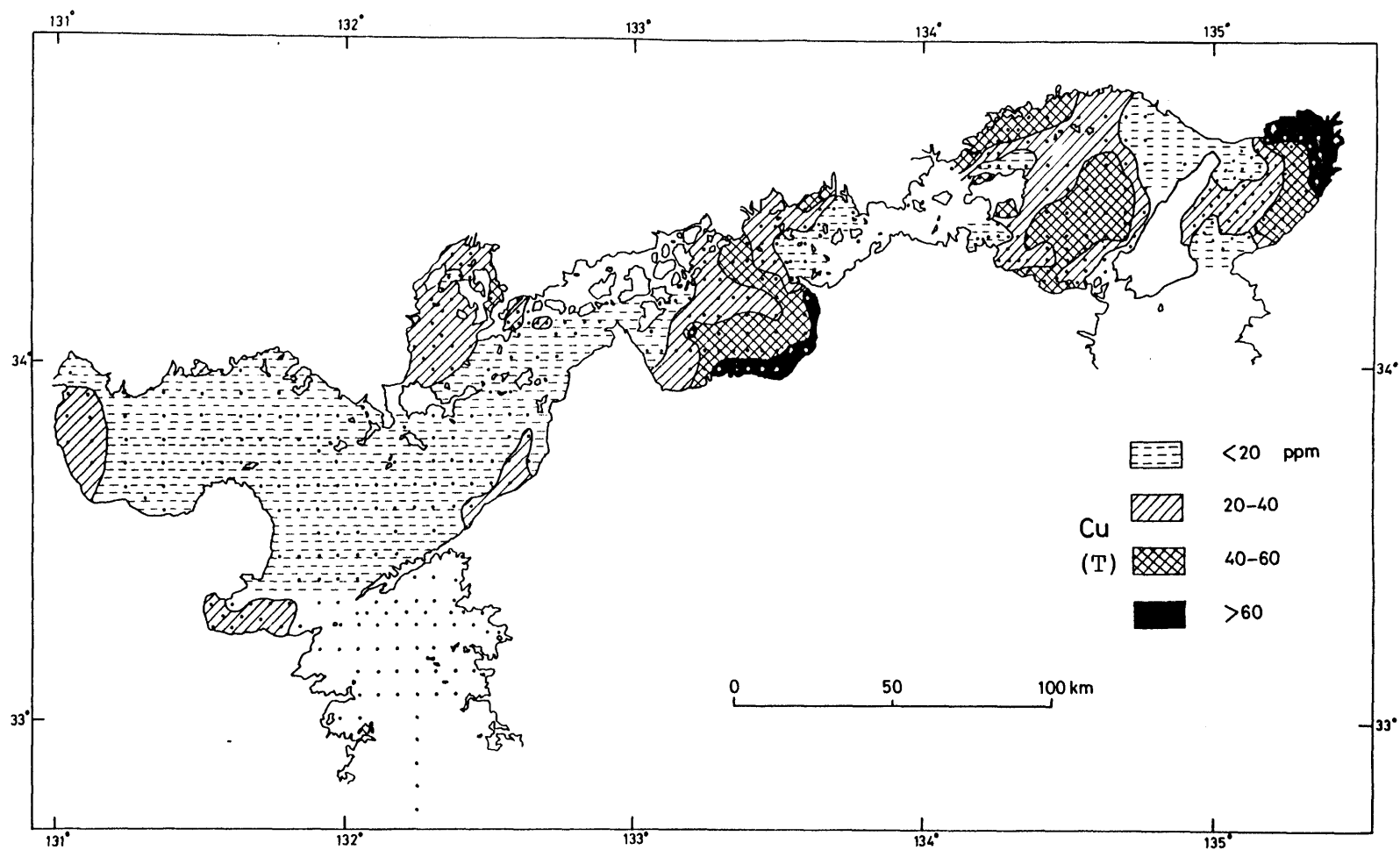


Fig. 17 Distribution of total copper (T) in sediments of the Seto Inland Sea.

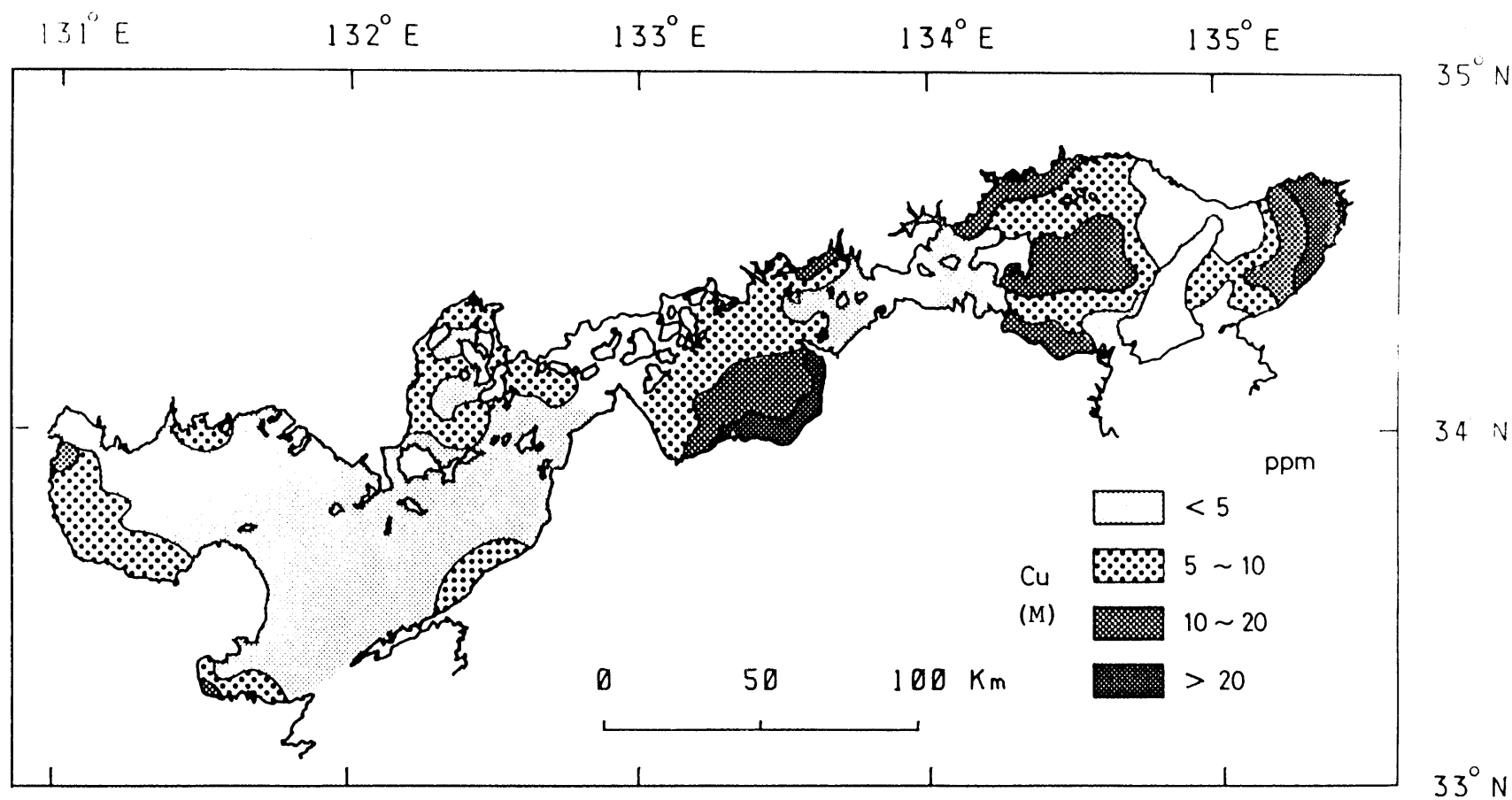


Fig. 18 Distribution of copper (M) in (acetic acid) + (hydroxylamine) fraction in the sediments of the Seto Inland Sea.

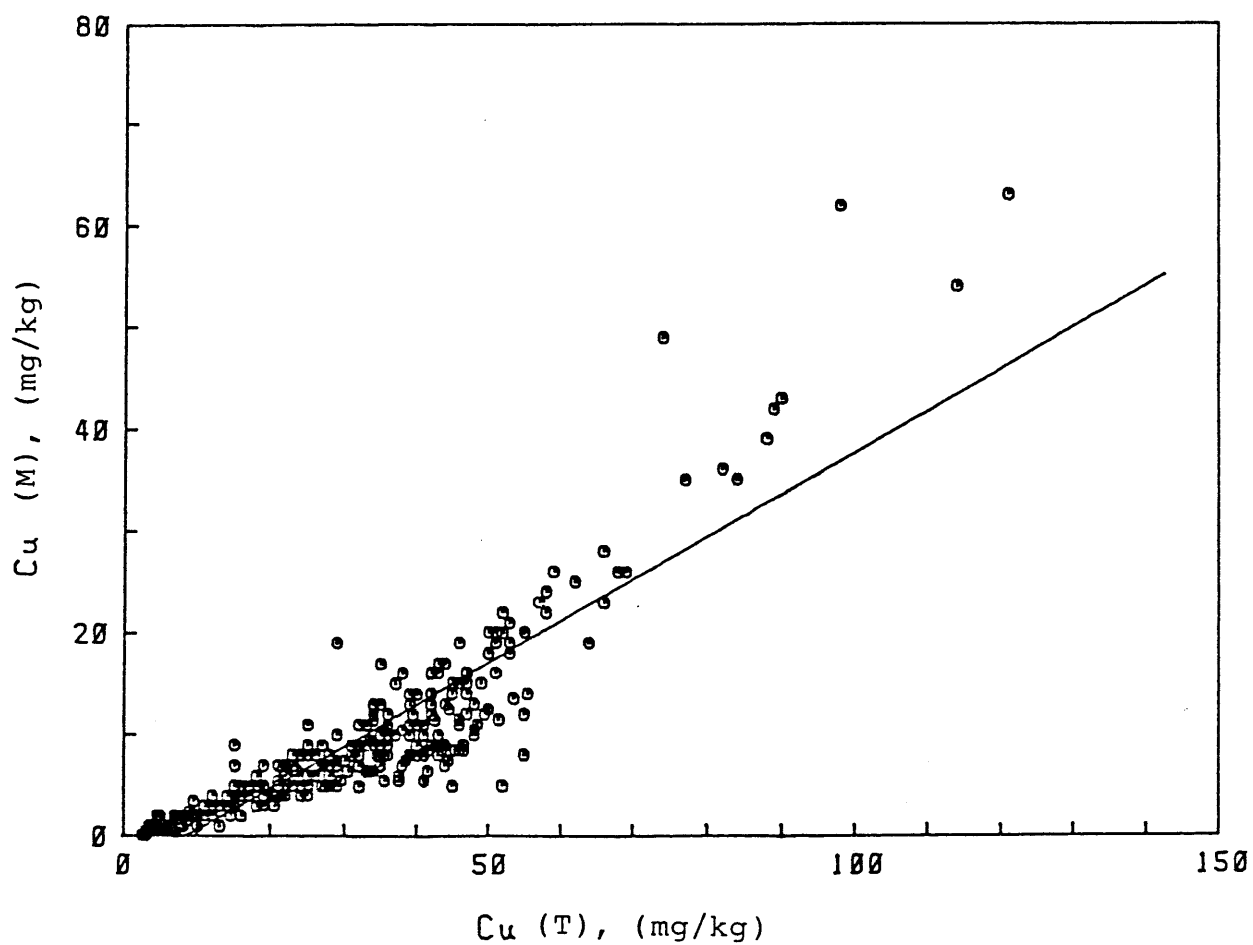


Fig. 19 Relation between copper (M) in (acetic acid) + (hydroxylamine) soluble fraction and total copper (T) contents of the sediments of the Seto Inland Sea.

素の分布については次の2.5節で詳述するが、本項ではとりあえず次の記述をしておく。銅、亜鉛、ニッケルおよびクロムの分布には、いずれもよく似た分布傾向が認められる。またこれら重金属元素の分布は、有機炭素、チッ素およびリン含有量の分布とも比較的よく似ている。

#### (b) 亜鉛

表層堆積物の亜鉛 (T) 含有量は20～560 mg/kgの範囲にある。含有量を100 mg/kg以下、100～200 mg/kgおよび300 mg/kg以上の4つに区分し、その分布をFig. 20に示す(塩沢ら, 1979)。300 mg/kg以上の高濃度の亜鉛を含む堆積物は大阪湾々奥に広く分布する他は、ひうち灘、広島湾、周防灘で数点認められる。安芸灘、伊予灘、別府湾などの堆積物の亜鉛 (T) 含有量は200 mg/kg以下である。

表層堆積物中の亜鉛 (M) 含有量は5～405 mg/kgの範囲にある。含有量を50 mg/kg以下、50～100 mg/kg、100～200 mg/kgおよび200 mg/kg以上の4つに区分し、その分布をFig. 21に示す(塩沢ら, 1979)。200 mg/kg以上の高濃度の亜鉛 (M) を含む堆積物は大阪湾々奥部に広く分布する他、ひうち灘東部および広島湾々奥部で数点認められる。次いで大阪湾中央部と周防灘西部、また、広島湾西部では1点100～200 mg/kgの高い値が認められる。一方、50 mg/kg以下の低い含有量を示す堆積物は、海峡部を取り囲む海域、安芸灘南部、伊予灘および周防灘中央部から東部海域にかけて認められる。

Fig. 22に示すように、亜鉛 (M) と亜鉛 (T) は相関係数0.96の非常に高い相関を示す。亜鉛 (T) に対する亜鉛 (M) の割合は20～70%の範囲にあり、銅の場合と同様に全含有量の高い堆積物中で大きく、低い堆積物中で小さい傾向が認められる。

#### (c) ニッケル

表層堆積物の全ニッケル含有量は20～150 mg/kgの範囲にある。含有量を30 mg/kg以下、30～50 mg/kg、50～70 mg/kgおよび70 mg/kg以上の4つに区分し、その分布をFig. 23に示す。70 mg/kg以上の高い含有量を示す堆積物は大阪湾々奥部、播磨灘北西部およびひうち灘南部沿岸海域で認められる。一方、ひうち灘西北部、広島湾、安芸灘、伊予灘、周防灘および別府湾のニッケル含有量は50 mg/kg以下である。

#### (d) クロム

表層堆積物の全クロム含有量は20～150 mg/kgの範囲にある。含有量を30 mg/kg以下、30～70 mg/kg、70～100 mg/kgおよび100 mg/kg以上の4つに区分し、

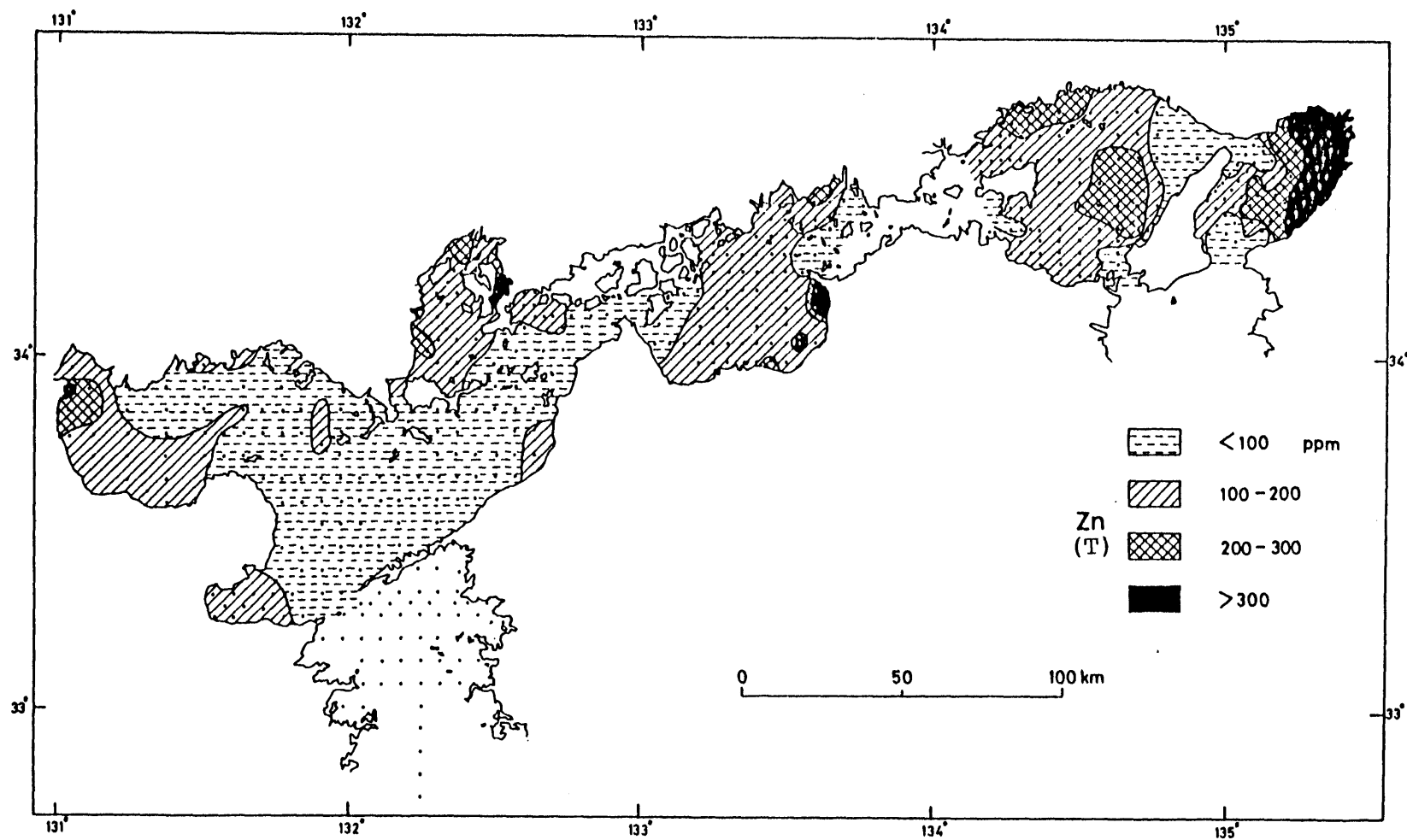


Fig. 20 Distribution of total zinc (T) in sediments of the Seto Inland Sea.

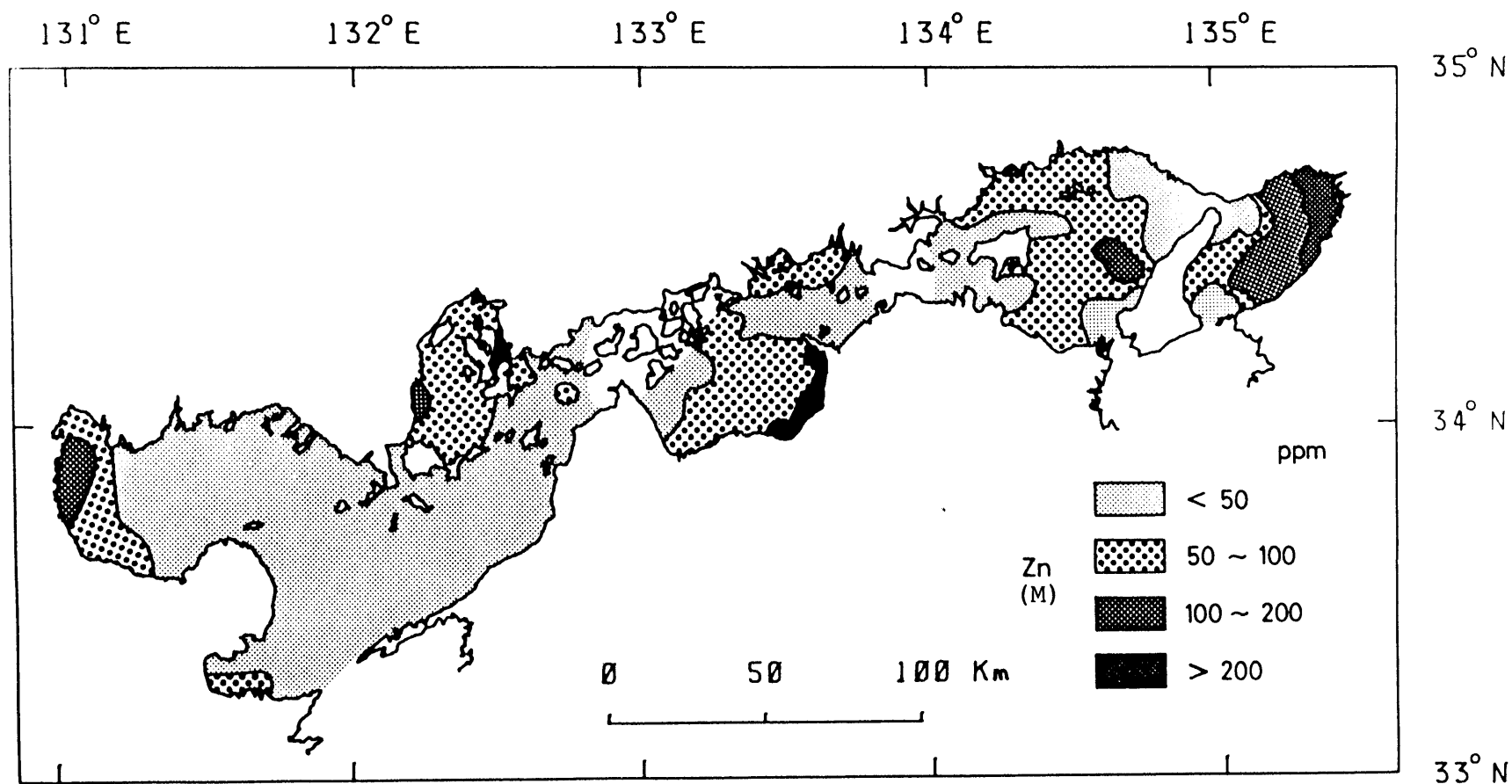


Fig. 21 Distribution of zinc (M) in (acetic acid) + (hydroxylamine) fraction in the sediment of the seto Inland Sea.



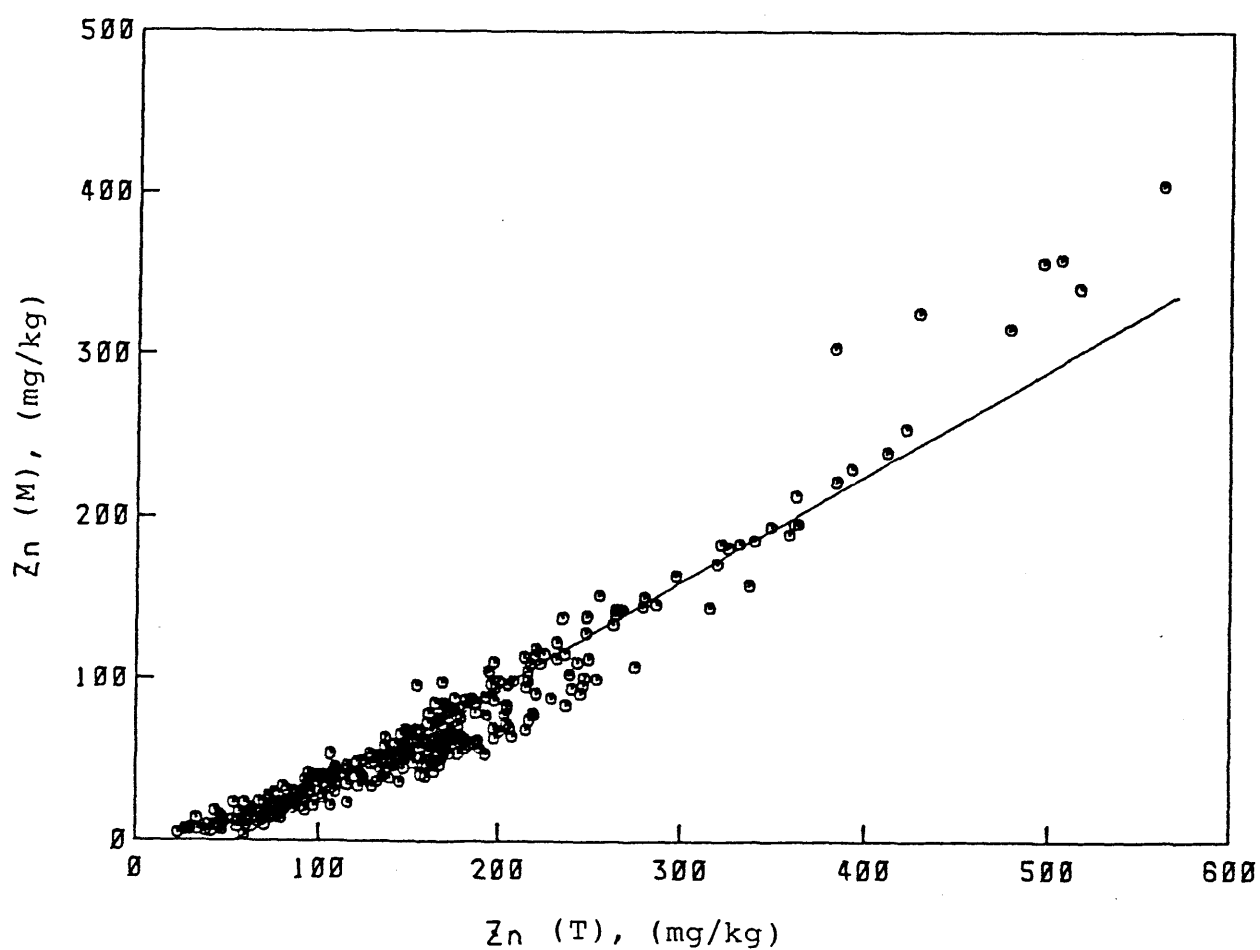


Fig. 22 Relation between zinc (M) in (acetic acid) + (hydroxylamine) soluble fraction and total zinc (T) contents of the sediments of the Seto Inland Sea.

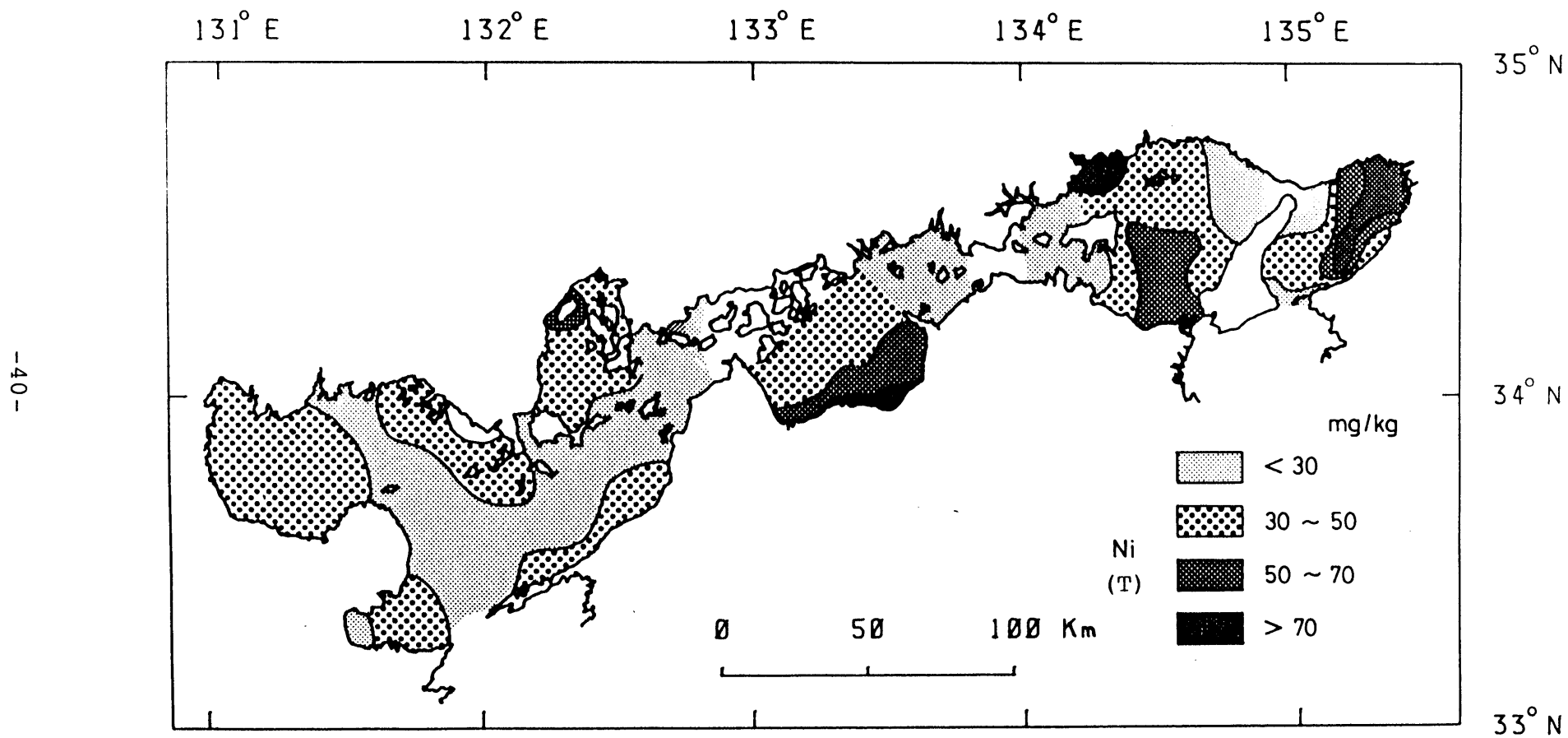


Fig. 23 Distribution of total nickel (T) in sediments of the Seto Inland Sea.

その分布を Fig. 24 に示す。100 mg/kg 以上の高い含有量を示す堆積物は大阪湾々奥およびひうち灘南海沿岸海域で認められた。次いで大阪湾中央部、播磨灘中央部、北西部およびひうち灘東部で 70 ~ 100 mg/kg、ひうち灘西部、広島湾、伊予灘、周防灘および別府湾で 70 mg/kg 以下の含有量を示している。

#### (e) マンガン

堆積物に蓄積されたマンガンの一部は、堆積後の環境変化により容易に化学形態が変わる。すなわち、還元的環境では 2 価に還元されて可溶性となり、一方酸化的環境では 4 価になり、不溶性の水和酸化物または酸化物として沈積し、堆積物中でマンガンの再分布することはよく知られている (Lynn and Bonatti, 1965; Liet al., 1969; Bonatti et al., 1972)。

表層堆積物中の全マンガンの含有量 (T) は 200 ~ 1,830 mg/kg の範囲にある。その含有量を 500 mg/kg 以下、500 ~ 1,000 mg/kg、1,000 ~ 1,500 mg/kg および 1,500 mg/kg 以上の 4 つに区分し、その分布を Fig. 25 に示す (塩沢ら, 1979)。大阪湾と播磨灘にはマンガンの (T) を 1,000 mg/kg 以上含む堆積物が広く分布している。その他の海域では 1,000 mg/kg 以上含む堆積物はほとんどなく、周防灘は九州沿岸海域を除いてすべて 500 mg/kg 以下と低い含有量を示している。

次いで酢酸と塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液溶出部についてみると、マンガンの (M) の含有量範囲は 30 ~ 1,240 mg/kg である。含有量を 100 mg/kg 以下、100 ~ 200 mg/kg、200 ~ 500 mg/kg および 500 mg/kg 以上に区分し、その分布を Fig. 26 に示す (塩沢ら, 1979)。500 mg/kg 以上の含有量を示す堆積物は大阪湾と播磨灘に広く分布している。200 mg/kg 以下の堆積物はひうち灘東部、広島湾および周防灘に広く分布している。

Fig. 27 に示すようにマンガンの (M) とマンガンの (T) は非常に良い相関を示している (相関係数; 0.9)。マンガンの (T) に対するマンガンの (M) の割合は 10 ~ 80 % の広い範囲にわたっており、全含有量の高い堆積物中で大きく、低い堆積物中で小さい傾向を示している。マンガンの含有量の分布が他の重金属元素含有量の分布と大きく異なっているのは、前述したようなマンガンの化学的性質に基づいたものであり、マンガンの海域内での挙動が他の元素と異なっていると推測される。

#### (f) 鉄

表層堆積物中の酢酸と塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液可溶性の鉄含有量は 200 ~

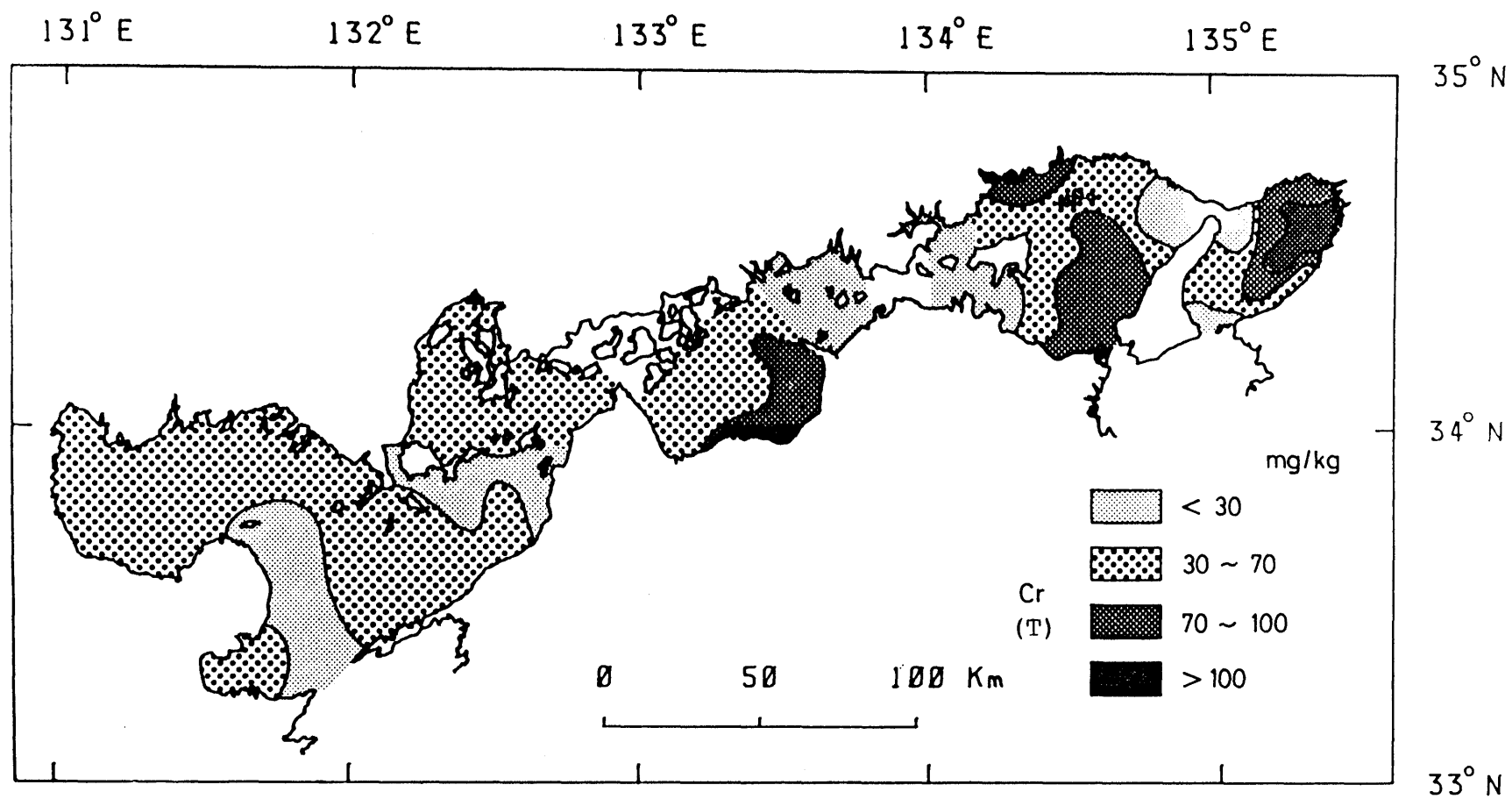


Fig. 24 Distribution of total chrome (T) in sediments of the Seto Inland Sea.

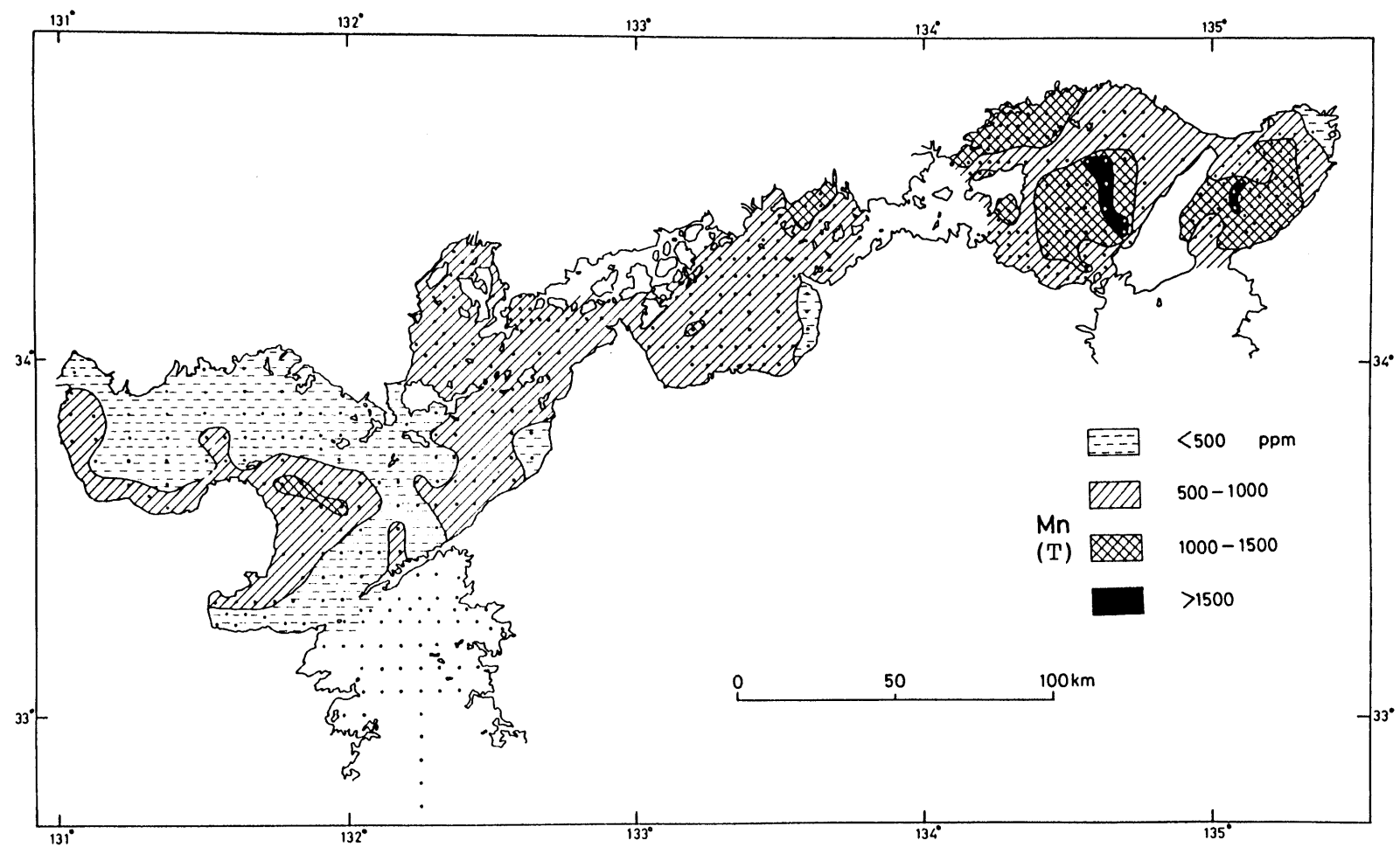


Fig. 25 Distribution of total manganese (T) in sediments of the Seto Inland Sea.

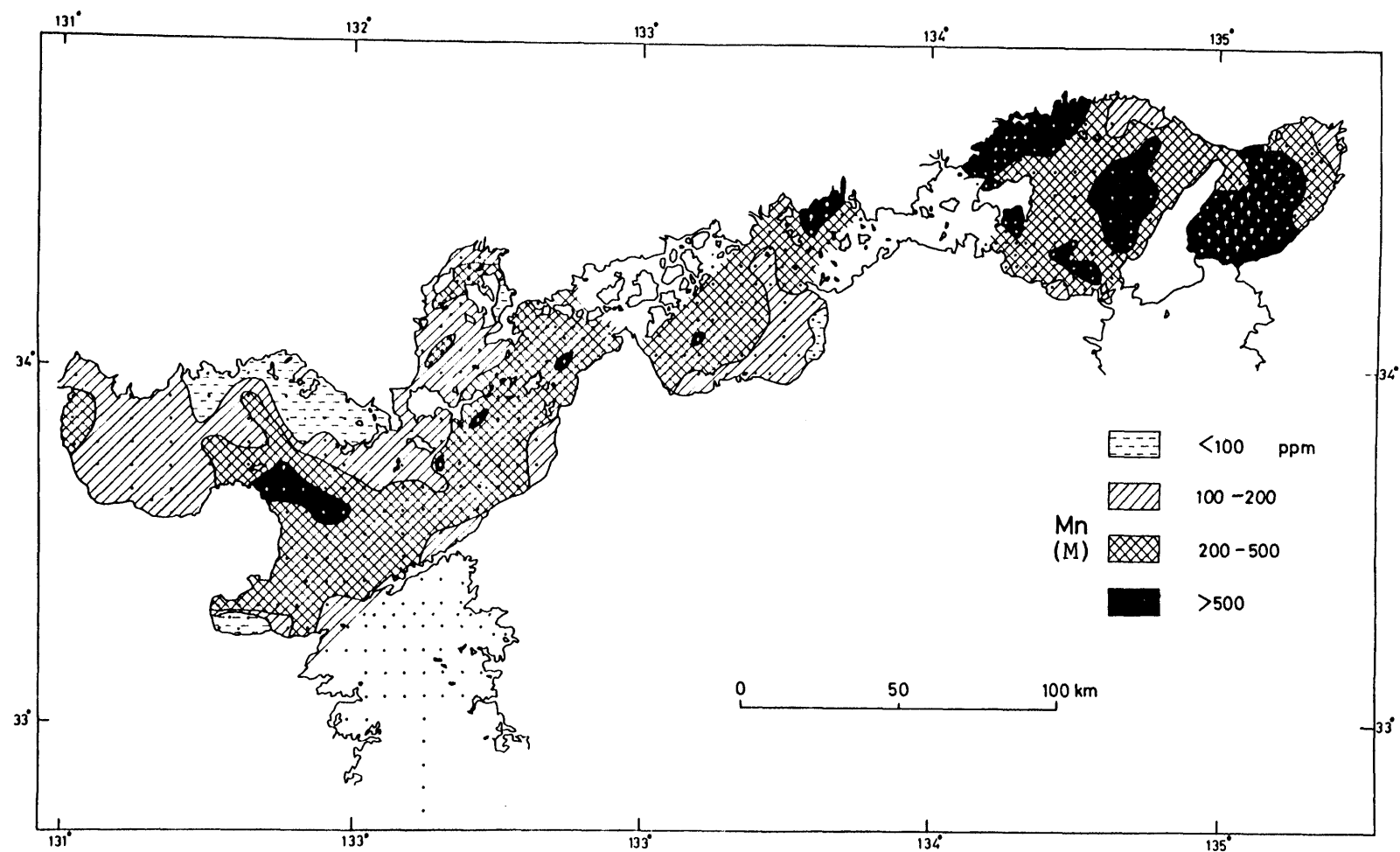


Fig. 26 Distribution of manganese (M) in (acetic acid) + (hydroxylamine) soluble fraction in sediments of the Seto Inland Sea.

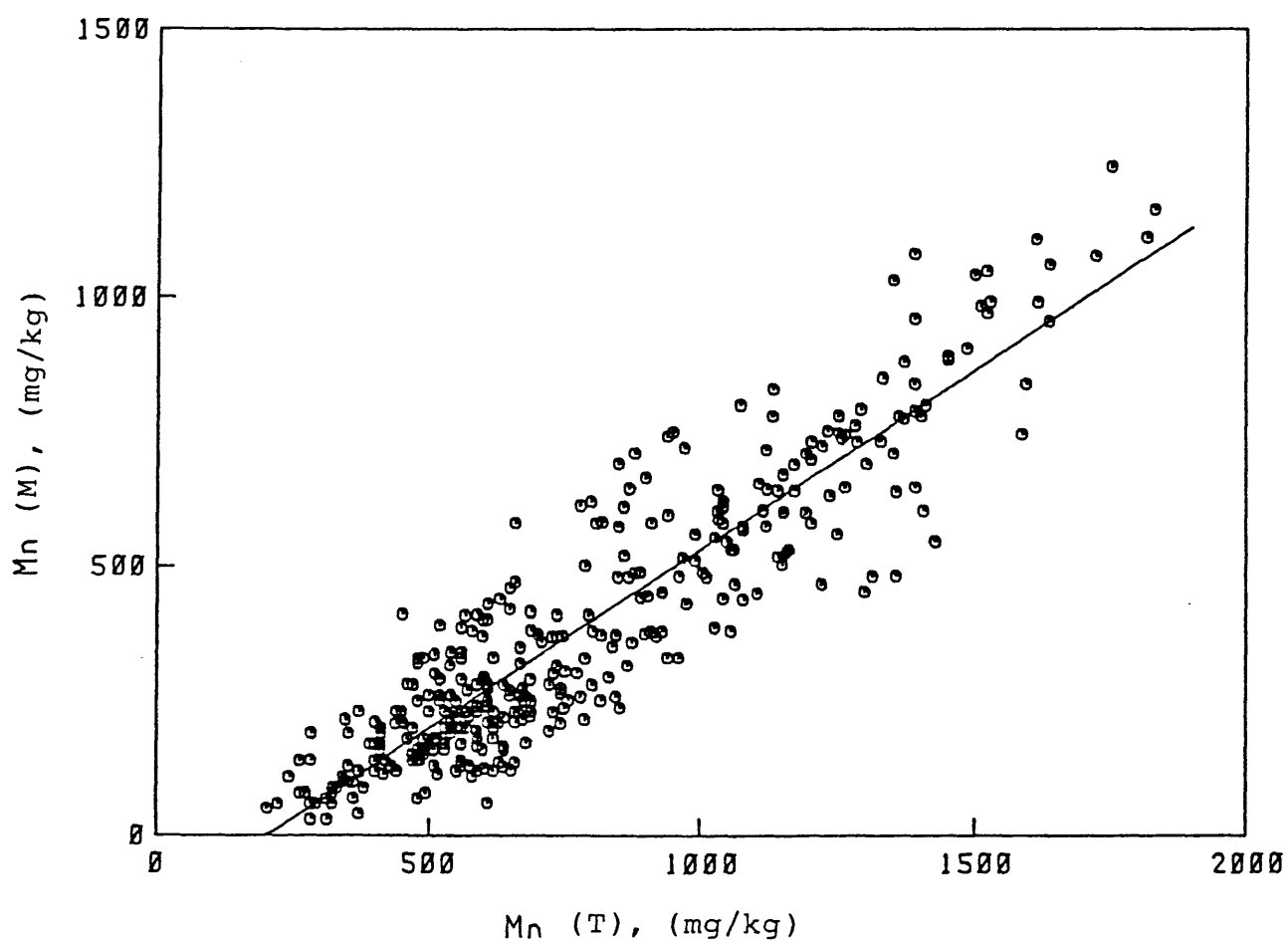


Fig. 27 Relation between manganese (M) in (acetic acid) + (hydroxylamine) soluble fraction and total manganese (T) contents of the sediments of the Seto Inland Sea.

9, 800 mg/kgの範囲にある。瀬戸内海の表層堆積物中の全鉄含有量は3~4%程度であり (Kitano et al., 1981; Hoshika and Shiozawa, 1985a in press)、その大部分がケイ酸塩鉱物の結晶格子中に存在しており (Kitano et al., 1981)、鉄 (M) 含有量の全鉄含有量に対する割合は0.5~30%程度と推定される。ここでは汚染という立場にたち、海洋環境中で混合溶液可溶で化学的に動きやすい部分の鉄の分布についてのみ論議する。

酸化物や水和酸化物である、酢酸と塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液可溶性の鉄含有量を1,000 mg/kg以下、1,000~2,000 mg/kgおよび2,000 mg/kg以上の3つに区分し、その分布をFig. 28に示す。2,000 mg/kg以上の含有量を示す堆積物は大阪湾に広く分布する他、播磨灘北西部沿岸域、中央部東寄り、ひうち灘南部沿岸域、周防灘西部沿岸域、別府湾南部沿岸域などの狭い範囲に分布している。1,000 mg/kg以下の堆積物は、伊予灘、安芸灘および広島湾に広く分布している。このような鉄の分布はマンガンの分布と異なり、むしろ銅、亜鉛などの重金属元素の分布に似ている。

## 2.5 表層堆積物の重金属元素分布からみた瀬戸内海の汚染現状

2.3および2.4節で、現在瀬戸内海がおかれている堆積環境を、水質および表層堆積物両面から明らかにした。本節ではそれらの結果をもとに、重金属元素の海域内での挙動と汚染の現状について考察する。

海域内における各種の元素はそれぞれ特異な化学的性質をもっており、その挙動は非常に複雑である。しかし、各元素の分布を比較すると、それらの間には相互に関連性のあるものもある。それらを明らかにするために元素含有量間の相関係数を求めTable 3に示す (塩沢ら, 1979)。それによると、瀬戸内海の表層堆積物における各元素含有量間の相関係数は、有機炭素とチッ素、亜鉛 (M) と亜鉛 (T)、銅 (M) と銅 (T) そしてマンガン (M) とマンガン (T) の間がそれぞれ0.9以上の相関係数を示す。鉄 (M) と銅 (M) および亜鉛 (M) の間、有機炭素と銅 (T)、亜鉛 (T) およびリンの間などが0.7以上の相関係数を示している。さらに、2.4節で述べたように、(T) に対する (M) の割合は銅で10~50%、亜鉛で20~70%、そしてマンガンを10~80%と広い範囲にわたっている。鉄の全含有量は3~4%の範囲にあり、鉄 (M) の鉄 (T) に対する割合は0.5~30%となる。それらの割合は、全含有量が高い堆積物中で大きく、低い堆積物中で小さい傾向が認められる。ともかく、銅、亜鉛およびマンガンの全含



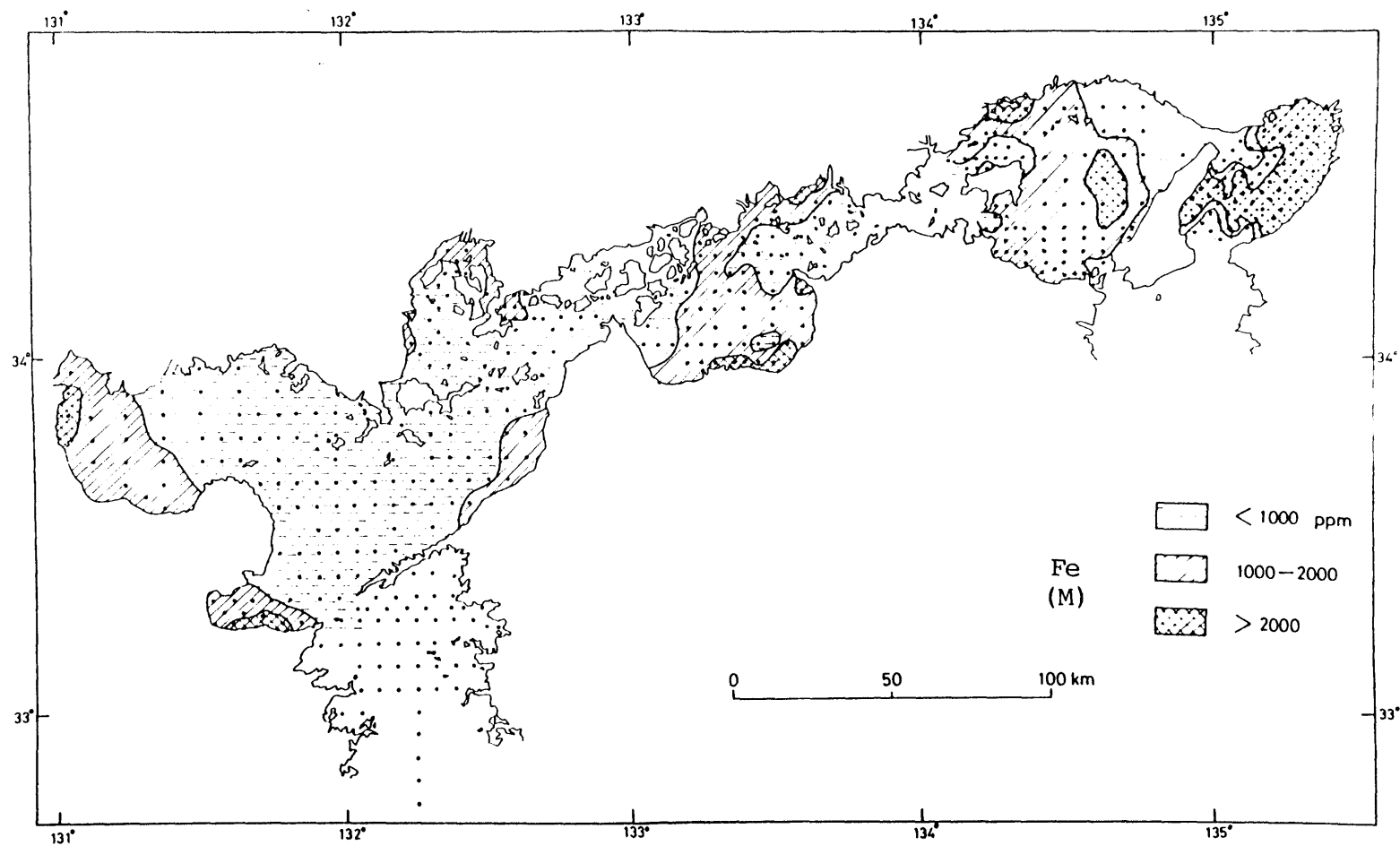


Fig. 28 Distribution of iron (M) in (acetic acid) + (hydroxylamine) soluble fraction in sediments of the Seto Inland Sea.

Table 3 Correlation coefficients between contents of chemical elements.

	Org.C	N	P	Mn(T)	Mn(M)	Fe(M)	Cu(T)	Cu(M)	Zn(T)	Zn(M)
Org.C	1	0.95	0.73	0.24	-0.01	0.56	0.72	0.56	0.74	0.64
N		1	0.77	0.26	-0.01	0.47	0.67	0.49	0.71	0.59
P			1	0.14	-0.05	0.45	0.55	0.41	0.54	0.45
Mn(T)				1	0.92	0.32	0.36	0.16	0.41	0.27
Mn(M)					1	0.21	0.13	0.01	0.20	0.12
Fe(M)						1	0.70	0.70	0.77	0.78
Cu(T)							1	0.90	0.80	0.73
Cu(M)								1	0.75	0.78
Zn(T)									1	0.95
Zn(M)										1

(M); Acetic acid and hydroxylamine hydrochloride mixture soluble fraction.

(T); Total

有量 (T) の挙動と分布は、それぞれ混合溶液処理により溶出される含有量 (M) の変動と分布によって大きく支配されていることが明らかになった。そして混合溶液で抽出される (M) の重金属元素分布をみると、汚染の影響を著しく受けていると考えられる瀬戸内海堆積物中に高い含有量で存在している。

T a b l e 4 に示すように、海域毎の平均的な (M) および (T) の割合をみても、銅については大阪湾とひうち灘、また亜鉛については大阪湾、広島湾などいずれも汚染が深刻な海域で大きい値を示している。一方、伊予灘では M、T、および M/T の値がいずれも小さい値を示し、瀬戸内海の中でも汚染がそれ程進んでいない海域である。このことは混合溶液に溶出される銅および亜鉛含有量は、前述したように人間活動に伴って海域に放出された銅および亜鉛に最も関連深い部分であるからであろう。しかし 3. 4. 6 項で後述する分別溶解の結果から明らかなように、混合溶液処理により溶出される堆積物中の銅 (M) や亜鉛 (M) の中には、人間活動にのみ由来する銅や亜鉛の他に、人間活動の低かった自然状況下においても溶出されたであろうと推測される銅や亜鉛 (3 章でとりあげているバックグラウンド中に含まれる、0. 1 M HCl あるいは H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> 可溶性フラクション中の銅や亜鉛) も含まれている。しかしその量は表層堆積物で測定される M の量に較べ、せいぜい数%程度と見積られる。したがって、ここでは汚染量として表層堆積物中の M の値で議論を進めることにするが、不都合ではない。鉄については多少のあいまいさはあるが、銅や亜鉛と同じ傾向が認められている。また、マンガンについては銅、亜鉛および鉄とは全く異なった傾向がみられる。これはマンガンの化学的性質によるものであり、後で議論する。いずれにしても、重金属汚染を問題とする環境現状を把握するには、本章で用いた分別溶出法は有効な手段となりうるであろう。

一方、有機炭素含有量と銅および亜鉛の含有量は (M 値も全含有量値も) 高い相関を示す。これは堆積物中に移行する銅および亜鉛が一義的には微細粒子として挙動するためと考えられる (塩沢ら, 1979)。これら元素の分布は流れの分布 (F i g. 2) ともよく似た分布傾向を示し、また F i g. 5 から、粒度分布ともよい相関を示すことが推測される。これは、停滞性海域が有機物や重金属元素の堆積域であることを示唆するものである。

F i g. 12 からわかるように、有機物が大量に沈積する堆積環境は還元的事であることが多い。しかし、瀬戸内海の表層堆積物が 1 年の中で還元的な堆積環境におかれる期間は、2. 3. 3 項で述べたような水質の季節変動から推定すると、成層期の約 4 ヶ月程度

Table 4 Proportions (%) of metal contents of acetic acid and hydroxylamine mixture soluble fraction to total metal contents.

Area \ Element	Cu	Zn	Mn	Fe
Osaka Bay	35	55	60	6.6 - 8.9
Harima-Nada	25	35	50	3.5 - 4.7
Hiuchi-Nada	35	40	40	3.3 - 4.4
Aki-Nada	25	40	55	2.1 - 2.8
Hiroshima Bay	25	50	35	2.5 - 3.3
Iyo-Nada	20	25	60	1.7 - 2.3
Suo-Nada	25	45	40	2.7 - 3.5
Beppu Bay	20	40	40	4.5 - 6.0
Seto Inland Sea	30	40	50	3.6 - 4.8

であり、残りの約8ヶ月は酸化的な環境下にある。このような堆積環境の変化は、堆積後の重金属元素の挙動に大きな影響をおよぼす。

このように季節的に変動する堆積環境下で、表層堆積物は酸化物および水和酸化物を含むと同時に硫化物をも含む可能性が考えられ、複雑である（北野，1984b）。しかし、別府湾を除く瀬戸内海で底層水が無酸素化し、硫化水素が検出された例は見当たらない。したがって、このような水質環境においては、銅や亜鉛は主としてマンガンや鉄の酸化物および水和酸化物相とともに沈積することが考えられる。その後、堆積物が還元的环境になると、堆積物中では通常硫化水素の発生をとまなうため、硫化物としての溶解度積が小さい銅（ $K_{sp} = 10^{-36}$ ）、亜鉛（ $K_{sp} = 10^{-18}$ ）（Stumm and Morgan, 1981）などの重金属元素は硫化物として堆積物中に固定される。鉄はFeS, FeS<sub>2</sub>として沈殿するであろう。このような環境下では銅や亜鉛はまずFeSとともに沈澱し、FeSとともに沈積した銅および亜鉛は、酢酸と塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液処理で溶出される。しかし前述のように、FeSと共存する銅の硫化物は溶出しにくいであろう。瀬戸内海に広く分布する鉄、マンガンの酸化物や水和酸化物は上記の混合溶液で溶解されることは言うまでもない。したがって既に述べたように上記の混合溶液で可溶な部分は化学的に動きやすい部分であり、安定なケイ酸塩鉱物の格子に位置する元素は含まれず、汚染に最も関連深い部分であると考えられる。ただし、瀬戸内海では銅や亜鉛などの（T）と（M）の量の間には強い正の相関があるので、それらの重金属元素汚染については（T）の値の分布、（M）の値の分布のどちらで議論してもよいといえる。一方、鉄については汚染を論ずる場合には（M）の値で議論すべきである。

マンガン含有量は他の元素含有量との相関が非常に低く、海域内における挙動が他の元素と大きく異なる。それは、既に述べたように酸化還元環境の変化にともない、続成過程でマンガンは二次的に激しく動くからである（Lynn and Bonatti, 1965; Li et al., 1969; Bonatti et al., 1972）。しかし、定常的な著しい還元状態のもとで、マンガンは安定なFeS<sub>2</sub>の中に入り込み固定される可能性も指摘されている（Suess, 1979; Masuzawa and Kitano, 1982; Hoshika et al., 1985a in press）。さらに、炭酸塩としての沈積の可能性（Lynn and Bonatti, 1965; Calvert and Price, 1970; Suess, 1979; Kitano and Fujiyoshi, 1980b; Peder-

sen and Price, 1982) がある。炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムと炭酸マンガンの固溶体としてマンガンが河口域堆積物中に含まれることがわかっている (Kitano, 1959; Sakata et al., 1981)。

## 2.6 まとめ

瀬戸内海全域にわたる表層堆積物汚染と堆積環境の現状を調べるために、瀬戸内海全域にわたる表層堆積物および水質調査を実施し、次のことが明らかになった。

(1) 流れの弱い、停滞性の強い海域である大阪湾々奥部、播磨灘中央部、ひうち灘東部、広島湾、別府湾などでは夏季に水温躍層が形成され、底層水の溶存酸素が  $3 \text{ mg/l}$  以下の貧酸素水塊が出現する。この状態は冬季循環期には消滅し、水質構造は1年を通して季節的に変動している。このような停滞性海域における表層堆積物の酸化還元電位 (Eh) 値は、夏季に低下し冬季に上昇する。これは、表層堆積物の環境にも酸化的あるいは還元的な季節変動があることを示唆する。

(2) 重金属元素は堆積物中の構成成分中に分配されている。酢酸と塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液に可溶性堆積物中の重金属元素が汚染問題に最も関連深い部分であると考えられる。それは一般的には鉄およびマンガンの酸化物中および  $\text{FeS}$  に分配されている重金属元素だと考えられる。各元素の全含有量 (T) に対してこの混合溶液に可溶性元素量 (M) は、銅で  $10 \sim 50\%$ 、亜鉛で  $20 \sim 70\%$ 、マンガンを  $10 \sim 80\%$  そして鉄では  $0.5 \sim 30\%$  であり、含有量の大きい堆積物ほどその割合が大きい。堆積物中の全銅や全亜鉛含有量と、混合溶液に抽出される銅や亜鉛の量との間にはそれぞれ大変高い相関関係があり、瀬戸内海の堆積物中の全銅や全亜鉛含有量の変動はこの混合溶液に抽出される銅や亜鉛の量によって規制されていることが分かった。

(3) マンガンを除く重金属元素 (鉄は酢酸と塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液可溶性部分)、有機炭素、チッ素およびリンの分布傾向は比較的類似していた。すなわち、大阪湾々奥部から東部沿岸域にかけての海域、播磨灘北部沿岸域と中央部およびひうち灘東部と南部沿岸域で高い値を示し、次いで広島湾、周防灘西部および別府湾で高く、そして安芸灘、伊予灘やその他海峡部では低い値を示した。各元素の相関係数は、有機炭素、チッ素、リン、銅 (T)、亜鉛 (T)、銅 (M)、亜鉛 (M) の含有量間で互いに高い正の値を示し、これらの元素の海域内での挙動の類似性を示唆している。特に酢酸と塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液に抽出される重金属元素の濃縮は、海水の停滞性と密接に係わっている

ことが明らかであった。

瀬戸内海の表層堆積物では銅や亜鉛の（T）と（M）の値の間には強い正相関があるので、堆積物の汚染状態は堆積物中の（T）の値で議論できる。ただし鉄の場合は（M）の値で議論すべきである。

（４）マンガンと他の元素含有量との相関は著しく低い。これは、マンガンが堆積後の環境変化により二次的に移動し、再分配されるというマンガンに特有な化学的性質に影響されたものと考えられる。

### 第3章 柱状堆積物からみた瀬戸内海の重金属汚染の歴史的変遷

#### 3.1 はじめに

第2章において、瀬戸内海における堆積環境と表層堆積物中の各種元素の分布の現状を示し、考察した。その結果、重金属元素については分別溶解法を用いることにより、堆積物中の高い重金属含有量は汚染によるものであることが推測された。しかし、汚染の傾向や推移は鉄を除いては分別溶解法によらず、全重金属元素含有量からでも議論できることを示した。さて一方、汚染とは自然状態での元素含有量レベル、すなわちバックグラウンド値に対して有意な差があるか否かによって判断されるべきものであることは明らかである。そうすることによって、はじめて、播磨灘中央部や周防灘西部海域のように、汚染源から遠く離れた海域の堆積物中での高い重金属元素含有量が、汚染によるものかどうか判断することができる。そこで、 $^{210}\text{Pb}$ 法を用いて堆積速度の測定を行なうとともに堆積物の年代を決定し、柱状堆積物中に層序をなして蓄積されてきた重金属元素の含有量を測定することにより、瀬戸内海全域にわたる堆積物の重金属汚染の時間的推移を明らかにするとともに、バックグラウンド値の推定を行なった（星加ら，1983；Hoshika and Shiozawa, 1984a, 1984b；Hoshika et al., 1985a in press；Hoshika and Shiozawa, 1985b, c in press）。

また瀬戸内海の汚染物質の堆積物への負荷量を推定することにより、瀬戸内海での汚染物質の挙動を知ることが可能になるものと思われる。本章では、汚染物質の堆積物への負荷量を算定し、銅および亜鉛についてはその時間的推移を明らかにする。そしてこれらの値を第5章における物質収支の議論に使用する。一方、瀬戸内海で最も汚染が著しい大阪湾に注目し、Case Study的な観点で、大阪湾の柱状および表層堆積物試料について前章より詳細な分別溶解法を用い、汚染環境下での重金属元素の挙動について検討する。

瀬戸内海の47地点から1mの柱状採泥器を使い柱状堆積物を採取した。柱状採泥器は不攪乱試料を採取し、堆積物の層序、堆積過程、汚染史などを解明することを目的としたものである。ここ100年程度の汚染問題を取り扱うためには、堆積速度から考えて1m程度の長さのコアをもつ採泥器が適当と思われた。また操作上の面や間隙水の化学分析等



も考慮して、長さ1 m、12 cm×12 cmの比較的太めで約80 kgの角型採泥器を試作し、試料採取に用いた。しかし、堆積速度が大きい海域や汚染が始まった年代が早い海域では、 $^{210}\text{Pb}$ 含有量や重金属元素含有量がバックグラウンド値に達する十分な長さの堆積物が、1 mの柱状採泥器では採取できないことが懸念される。そこで大阪湾とひうち灘の代表点で6 m、そして周防灘で2.6 mの柱状採泥を行なった。

### 3.2 調査および分析の方法

#### 3.2.1 試料採取および試料の前処理方法

Fig. 29に示す瀬戸内海47地点から柱状堆積物試料を採取した。採取点の堆積物は周防灘Stn. 55の砂質を除きいずれもMdφ4以上のシルト質である。採取後直ちに2～5 cmごとに切り取り、プラスチック容器に密封し、約4℃に冷蔵保存して実験室に持ち帰った。試料を十分に均一化し、湿重量を測定したのち110℃で乾燥して乾重量を測定し、含水率を求めた。乾燥試料を磁製乳鉢で粉砕し、分析に供した。間隙水とともに乾燥された泥はかなりの量の塩を含んでいるため、分析値は塩を含まぬ試料重量に補正した。堆積物の密度は、乾泥を蒸留水で脱塩したのち比重ビンを使って求めた。間隙率(φ)は含水率および間隙水と堆積物粒子の密度から次式により計算した(星加、塩沢, 1982)。

$$\phi = \frac{A/\rho_w}{(A/\rho_w) + \{(1-A)/\rho_s\}} \quad \text{kg/L} = \frac{W/1000}{1 - (S/1000)} \quad (1)$$

ここで、 $\rho_w$  と  $\rho_s$  はそれぞれ間隙水と堆積物の密度、Wは含水率(%)、Sは間隙水の塩分(%)を示す。ただしSは、堆積物直上水の塩分で代用した。

#### 3.2.2 堆積物の年代測定法

堆積物の年代決定は Krishna swamy (1971) によって開発された  $^{210}\text{Pb}$  年代決定法を用いて行なった。 $^{210}\text{Pb}$  年代決定法は、 $^{210}\text{Pb}$  の半減期が22.2年であることを利用するもので、100年程度の年代を決定するのに適した方法である。 $^{210}\text{Pb}$  の分析は Matsumoto and Wong (1977) に従って行なった。分析手順をFig. 30に示す。 $^{210}\text{Pb}$  の含有量は、 $^{210}\text{Pb}$  のβ線最大エネルギーが0.017 MeVと小さいため、 $^{210}\text{Pb}$  の娘核種である $^{210}\text{Bi}$  の生成を待ち、放射平衡に達した後(沈澱生成後約40日)、 $^{210}\text{Bi}$  のβ線(1.17 MeV)を低パッ

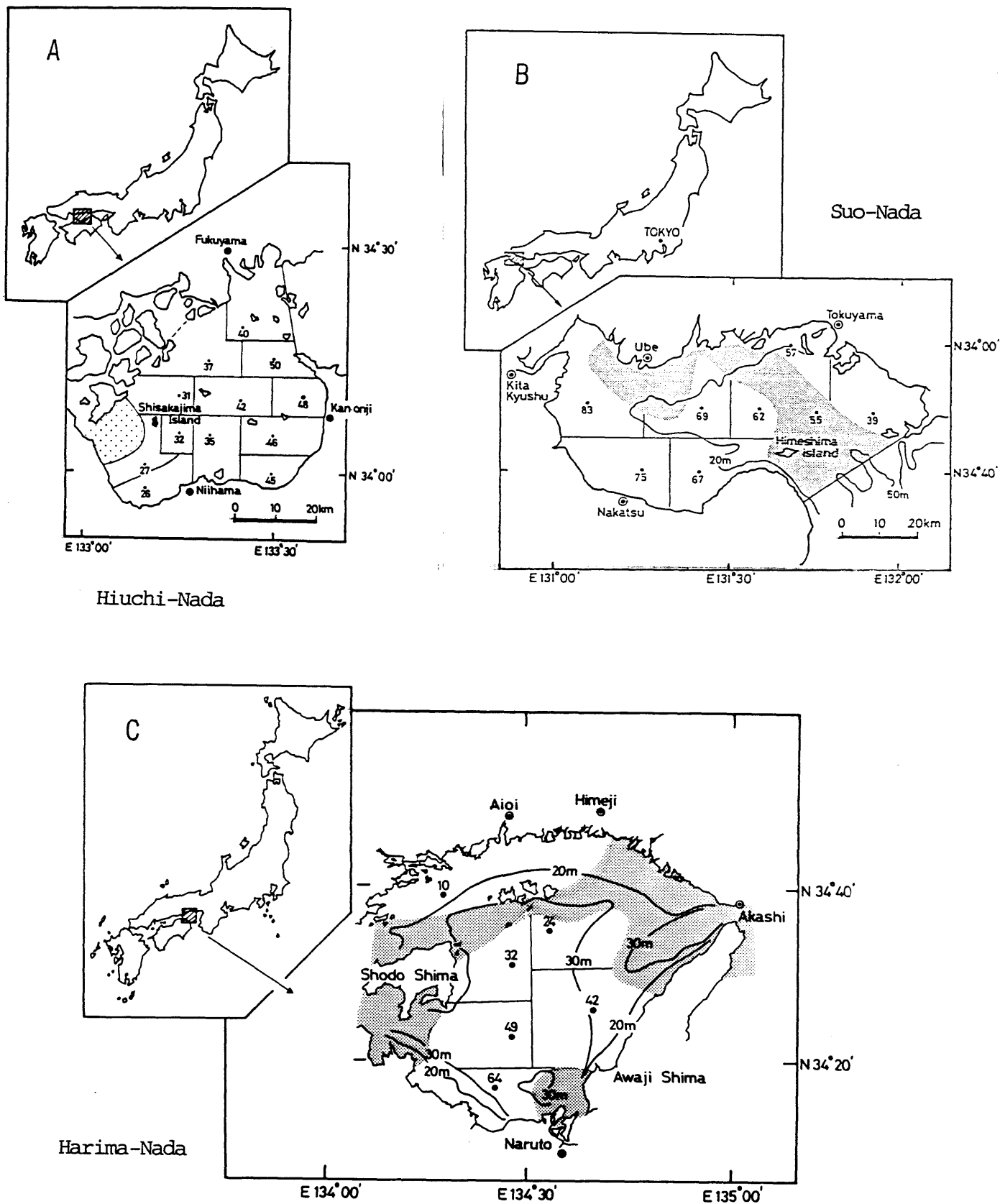
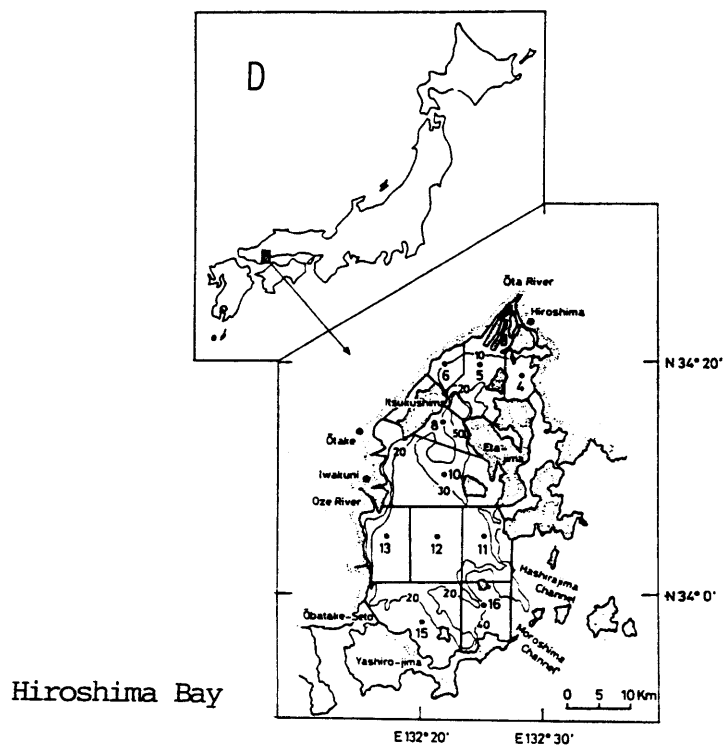
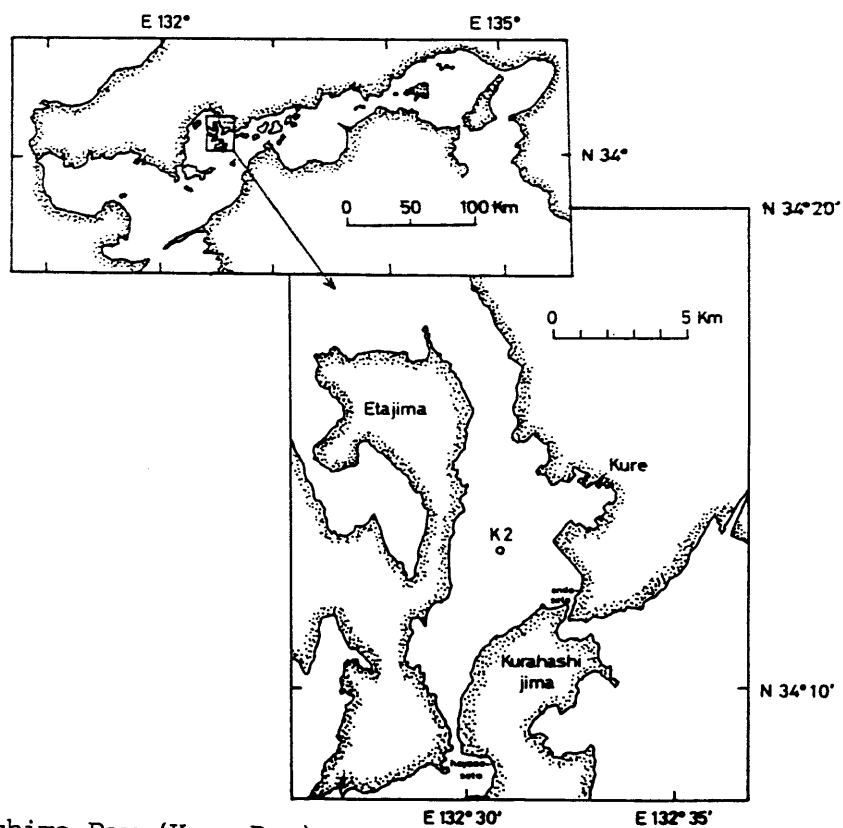


Fig. 29 Study areas and sampling stations. Solid lines are made to calculate the amounts of metals discharged into sediments of the whole bay. In the dotted area the bottom sediment is composed of sand with a  $Md\phi$  of less than four.



Hiroshima Bay



Hiroshima Bay (Kure Bay)

Fig. 29 continued

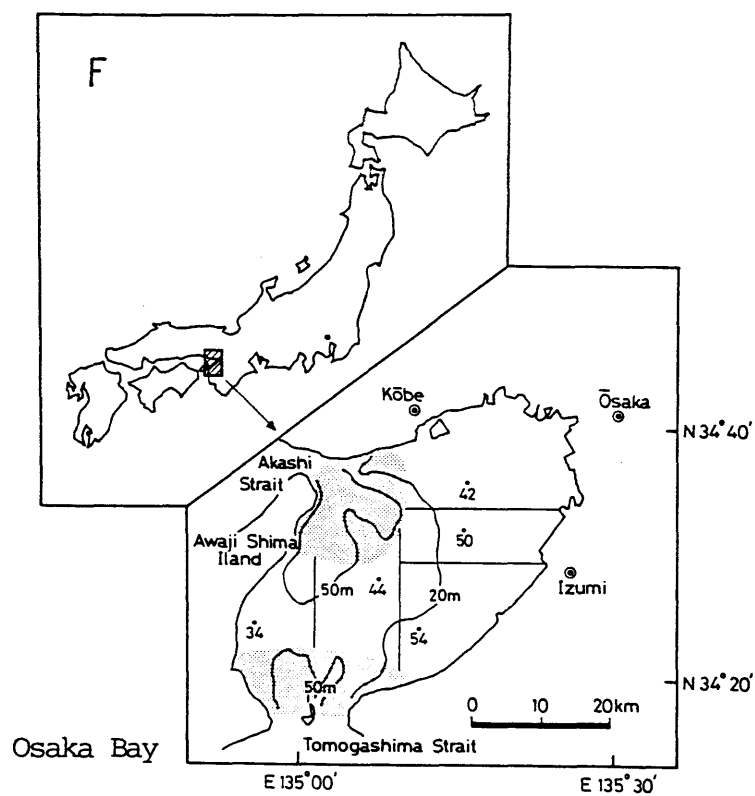
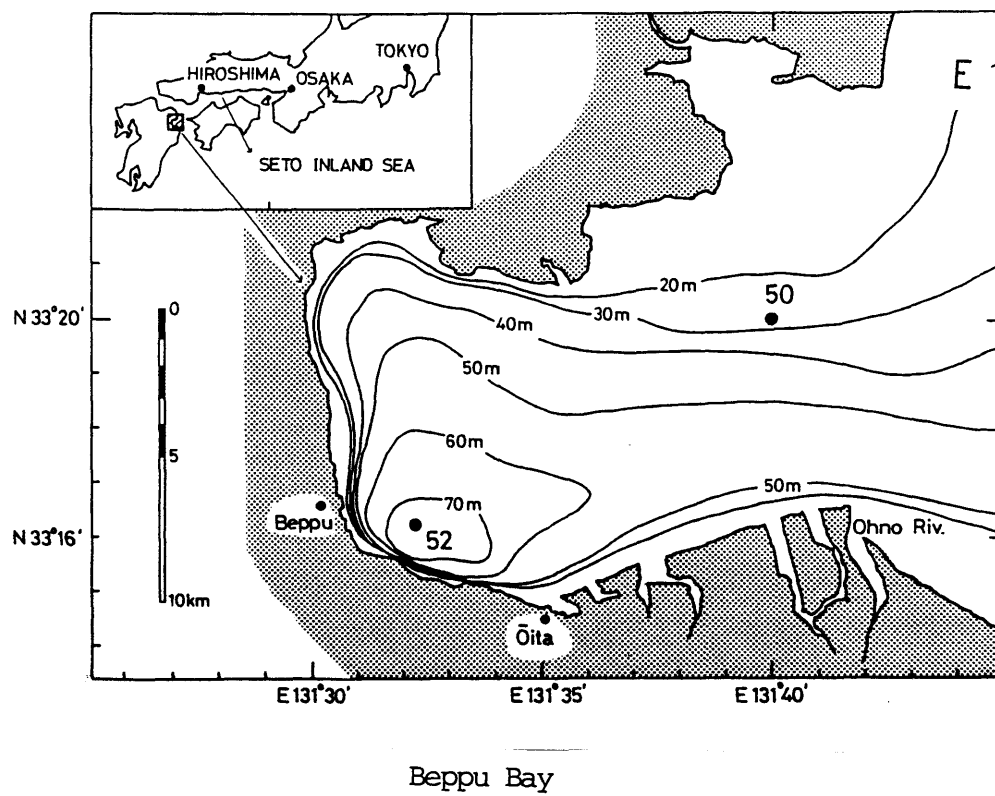


Fig. 29 continued

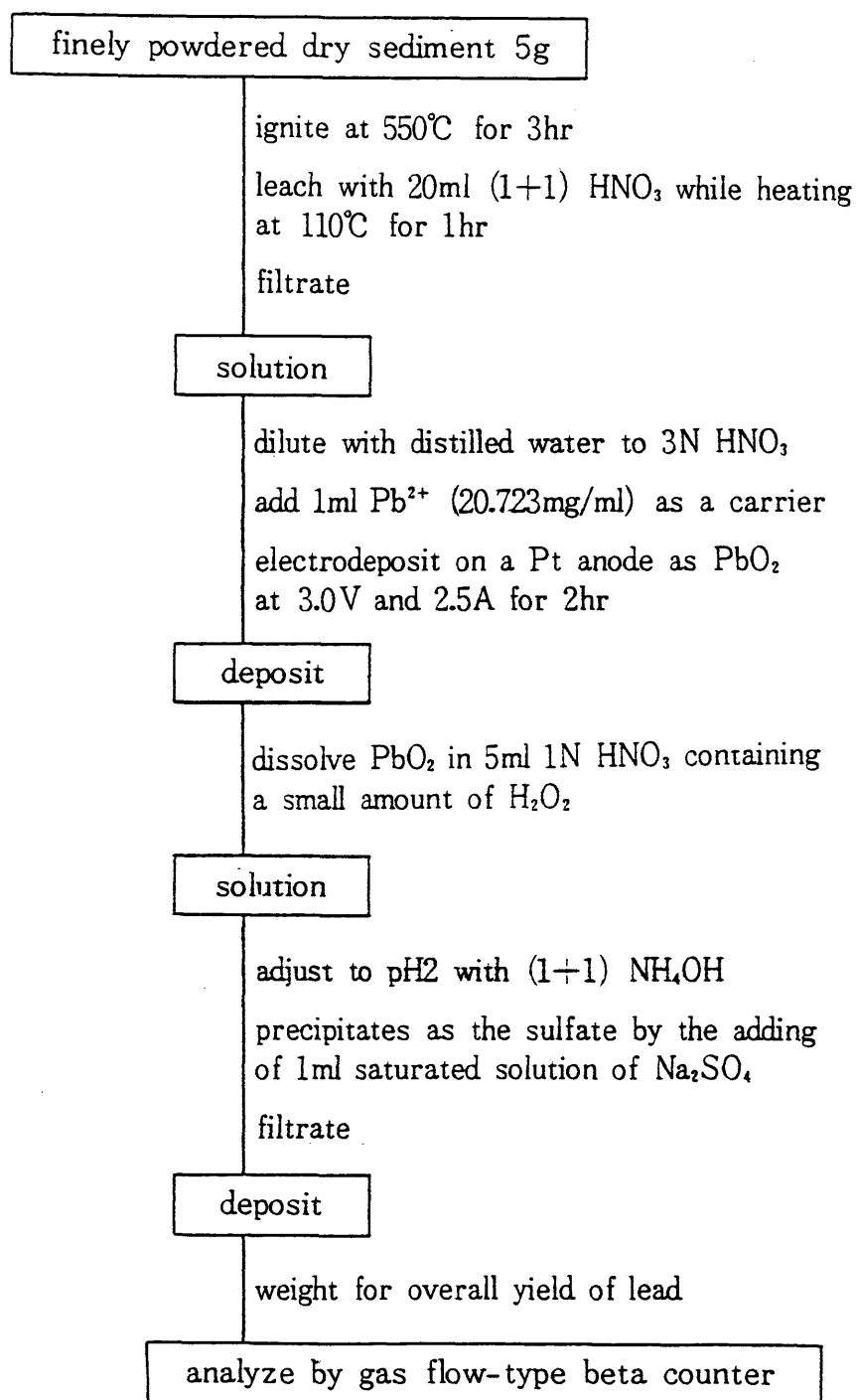


Fig. 30 Flow diagram of Pb-210 analysis.

クグラウンド (0.5 c p m) ・ガスフローカウンター (I C N トレーサーラボ社製) で測定することにより求めた。

いま堆積物表層からの深さ  $z$  (cm) までの単位面積当たりの堆積積算重量を  $W$  ( $g/cm^2$ ) とすれば、深さ  $z$  における  $^{210}Pb$  含有量  $A(W)$  ( $d p m/g$ ) は、

$$A(W) = \{A(0) - A(\infty)\} \exp(-\lambda W/\omega) + A(\infty) \quad (2)$$

および

$$W = \int (1 - \phi) \rho_s dz \quad (3)$$

である。ここで  $\lambda$  は  $^{210}Pb$  の壊変定数 ( $0.0311 y r^{-1}$ )、 $\omega$  は堆積速度 ( $g/cm^2 y r$ )、 $\phi$  は間隙率、 $\rho_s$  は堆積粒子の密度を表す。 $A(\infty)$  は  $^{210}Pb$  含有量が一定値になる深さの値で、堆積物中にバックグラウンドとして含まれる  $^{210}Pb$  含有量であり、ほぼ均一組成とみなした堆積物を構成している鉱物粒子中に含まれる  $^{226}Ra$  にささえられている量である。さて、陸上の岩石に含まれる  $^{226}Ra$  が壊変して生成した  $^{222}Rn$  は希ガスのため大気へ散逸し、壊変を続けながら  $^{210}Pb$  となる。年代測定にはエアロゾルとして降水に取り込まれて水圏に供給されるこの  $^{222}Rn$  起源の  $^{210}Pb$  が使われる。その量  $\{A(W) - A(\infty)\}$  は  $A_{ex}(W)$  と表わされ、過剰  $^{210}Pb$  ( $^{210}Pb_{ex}$ ) と呼ばれる。(2) 式は、

$$A_{ex}(W) = A_{ex}(0) \exp(-\lambda W/\omega) \quad (4)$$

となる。したがって堆積重量  $W$  に対して  $A_{ex}(W)$  の対数をプロットすれば、直線の傾きから平均堆積速度  $\omega$  が求まる。表層からある深さ  $Z$  までの堆積重量  $W$  を堆積速度  $\omega$  で割れば、 $Z$  から表層 (現在) までの堆積に要した時間が求められる。

### 3. 2. 3 重金属元素の分析方法

柱状試料中の全重金属元素含有量は A g e m i a n a n d C h a u (1975) の分析方法に準拠した。分析方法は厳密に言うと試料によって試薬の添加量、分解時間等に多少の違いはあるが、基本的には F i g . 3 1 に示す手順で行なった。

すなわち、乾燥粉末試料 0.5 g を 100 ml テフロンビーカーに秤量し、フッ化水素酸 (46%) 10 ml、硝酸 (61%) 10 ml、過塩素酸 (60%) 5 ml を加え 130℃ で 1 昼夜分解した。ホウ酸 5 g を加え、蒸留水約 80 ml に溶かした後、遠心分離し、溶液の全容を 100 ml とした。重金属元素の分析は原子吸光法で行なった。ニッケル、クロムの分析方法は、2. 3 節と同じである。

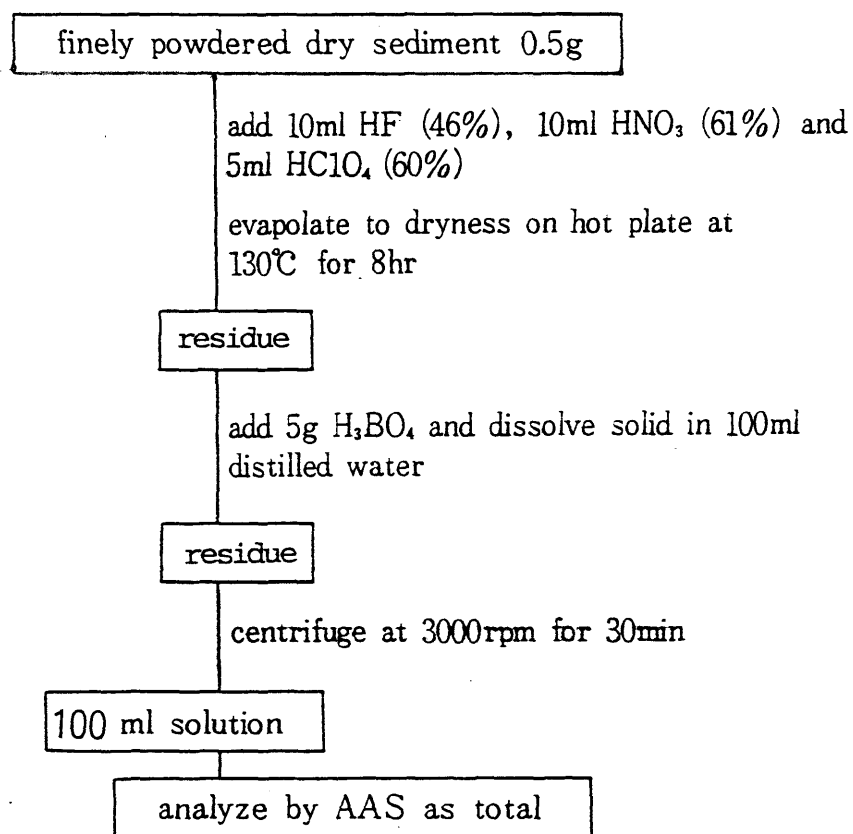


Fig. 31 Flow diagram of sediment analysis.

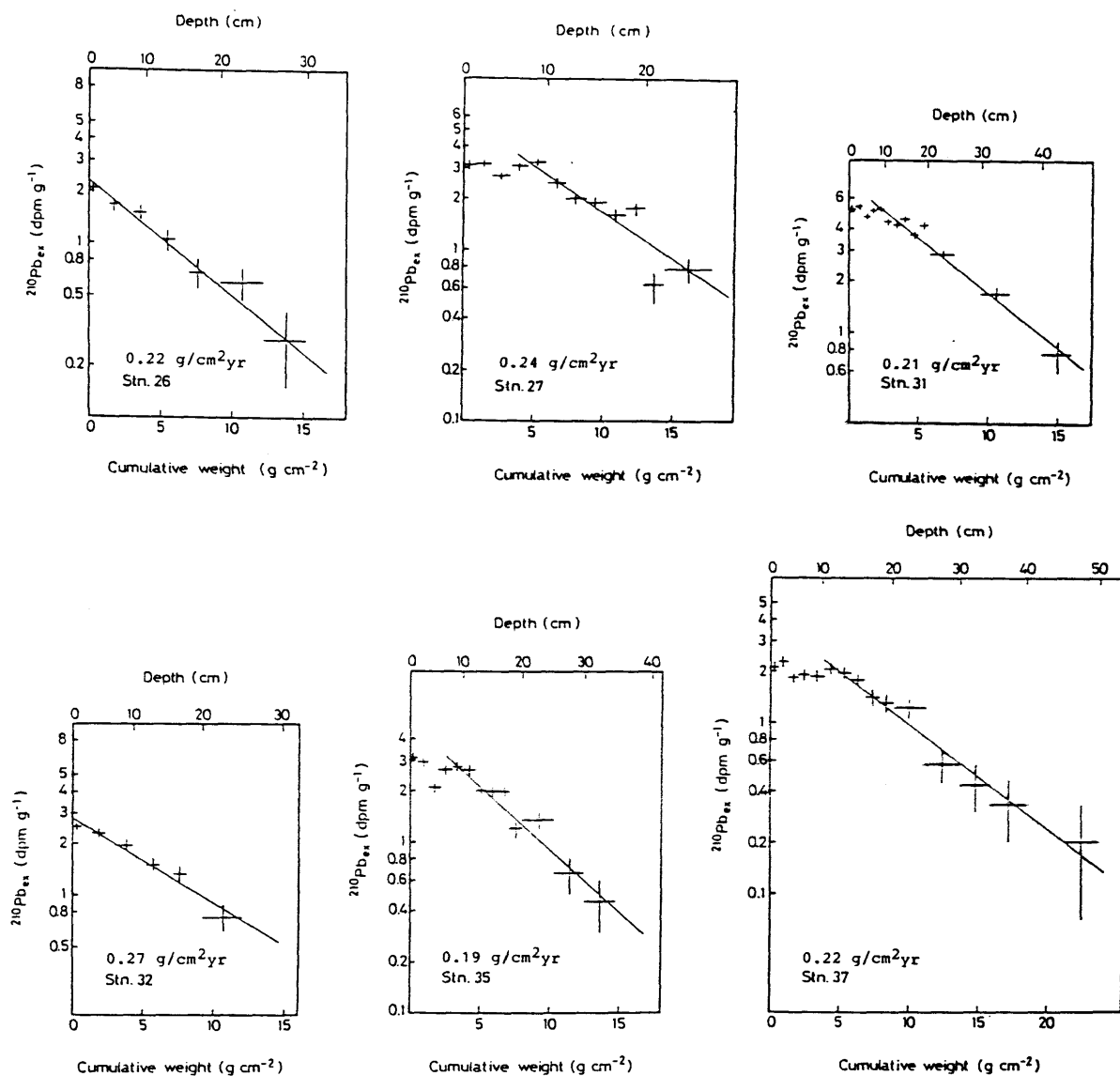
### 3.3 瀬戸内海の堆積速度

瀬戸内海から採取した47地点の柱状試料中の $^{210}\text{Pb}$ の鉛直分布をFig. 32 (A-G)に示す(星加ら, 1983; Hoshika and Shiozawa, 1984a, b; Hoshika et al., 1985a in press; Hoshika and Shiozawa, 1985b, c in press)。

柱状試料中の $^{210}\text{Pb}$ の鉛直分布は深さ(積算重量)とともに直線的に減少しているのが認められる。しかし、そのうちのかんりの試料で(例えばFig. 32 (D:K2)に代表される)表層数cmから数十cmの深さの層で $^{210}\text{Pb}$ の含有量がほぼ同一の値を示しているのが認められる。これは、底生動物によって堆積物が混合されたためと考えられる(松本、横田, 1978)他、底びき、浚渫などによる物理的混合も原因の一つと考えられる(松本、横田, 1979; 星加、塩沢, 1982)。このような混合された層からは堆積の歴史を読み取ることは不可能である。しかし、別府湾々奥部Stn. 52における表層部の $^{210}\text{Pb}$ の分布(Fig. 32 (E:B))は、前述したような混合によるものではない。なぜなら3.4.2項で詳述するように、別府湾々奥部における堆積物の表層0~35cmは硫化水素を含む黒色還元泥であるため、底生動物の棲息は考えられない。また底びきなどの物理的混合もこの場合は考えられない。これは、別府湾々奥部での堆積速度が変わった結果と考えられる(Hoshika et al., 1985a in press)。このように $^{210}\text{Pb}$ のデータは堆積速度のみならず堆積状況に関する重要な情報を与える。

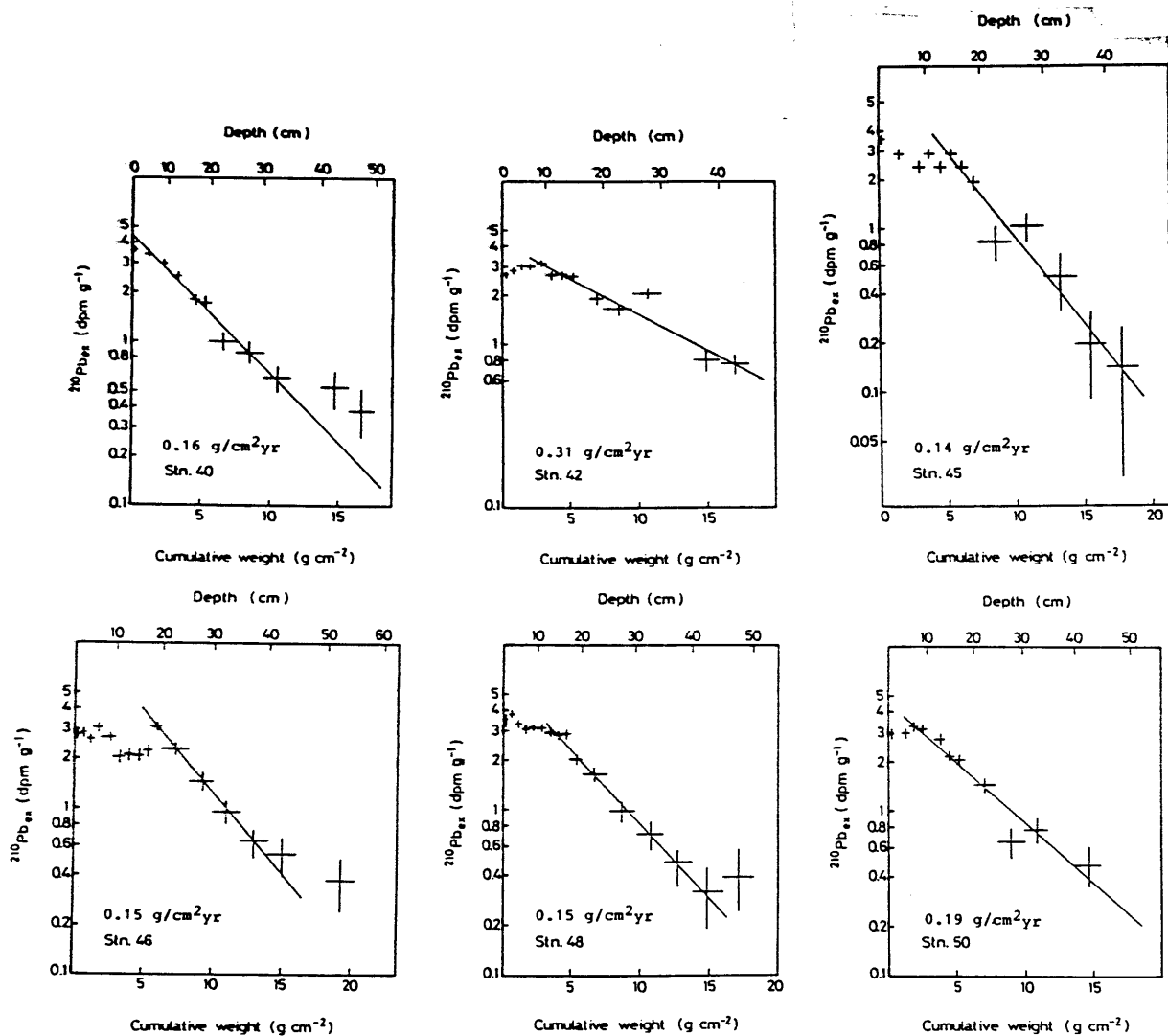
一方、測定された瀬戸内海の堆積速度をFig. 32 (A-G)中に示す。それによると、瀬戸内海の堆積速度は0.11から0.38 g/cm<sup>2</sup>yrの範囲にあり、その平均値は0.21 g/cm<sup>2</sup>yrである。堆積速度の大きさを比較する絶対的な尺度はないが、0.15 g/cm<sup>2</sup>yr以下を小さい堆積速度、0.30 g/cm<sup>2</sup>yr以上を大きい堆積速度、0.15~0.30 g/cm<sup>2</sup>yrをその中間の堆積速度と区分してその拡がりを見ると、0.15 g/cm<sup>2</sup>yr以下の小さい堆積速度は、大阪湾口部Stns. 44と54、播磨灘北部沿岸域Stn. 10、播磨灘の家島諸島南部Stns. 24と32、ひうち灘東部Stns. 45, 46と48、周防灘東部Stns. 39, 55と62で認められる。一方0.30 g/cm<sup>2</sup>yrの大きい堆積速度は、播磨灘中央の東部寄りStn. 42、ひうち灘中央部Stn. 42、広島湾々奥部Stns. 4, 5と10および伊予灘Stn. 2で認められる。このような堆積速度の違いは、微細粒子の海底への沈積が決して一様ではないことを





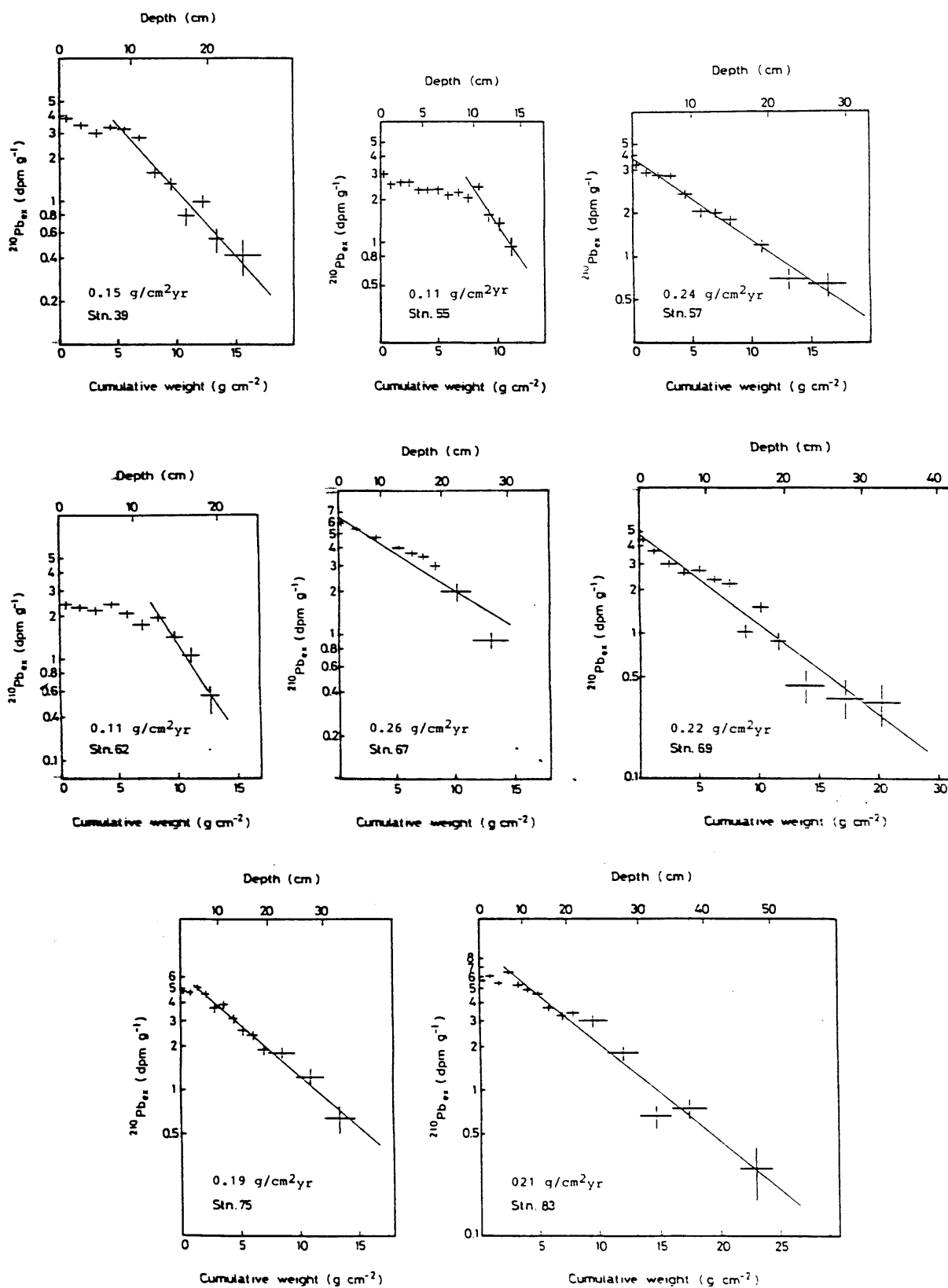
## A Hiuchi-Nada

Fig. 32 Vertical profiles of excess Pb-210 in sediment cores plotted against cumulative weight of sediment.



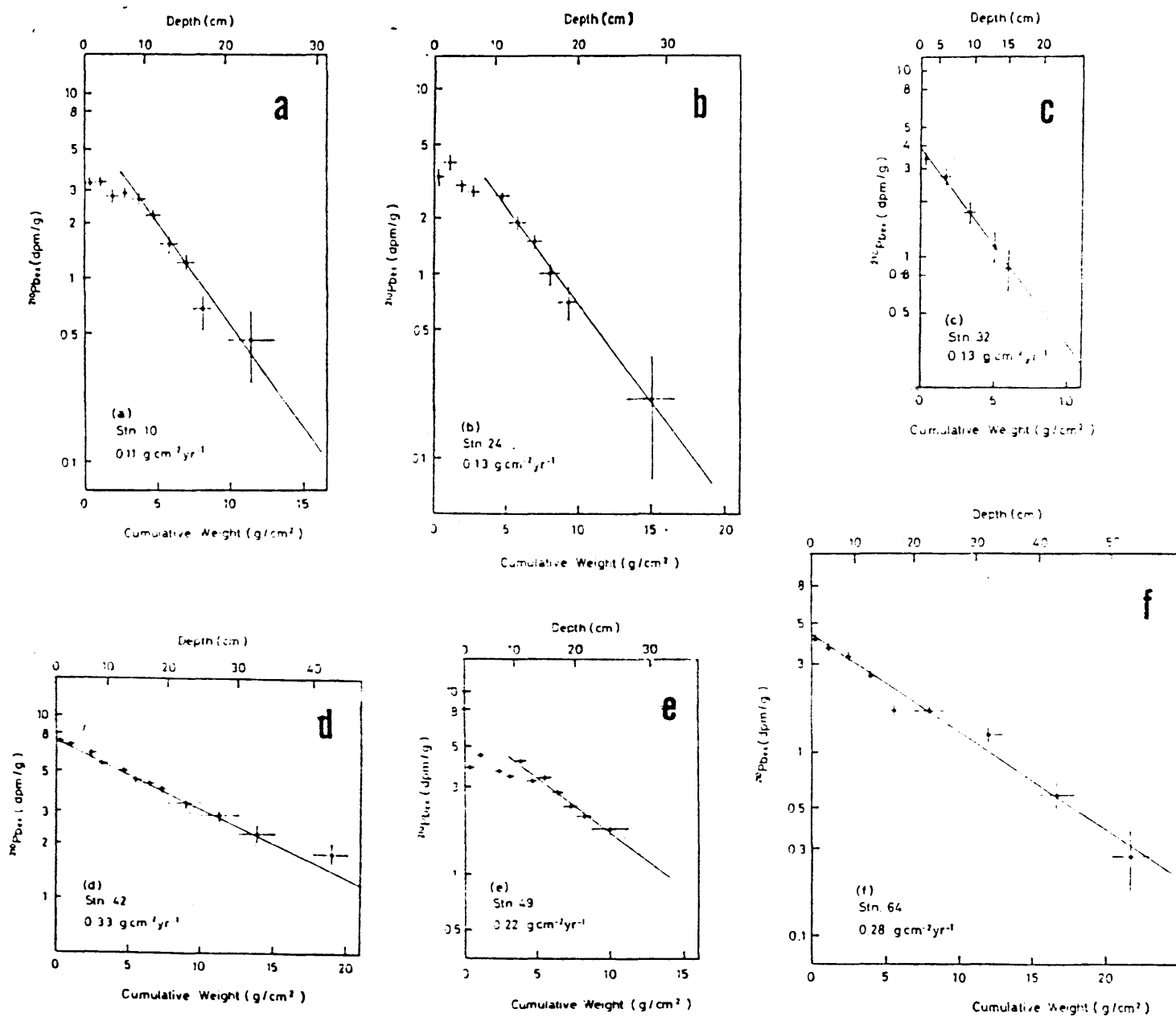
Hiuchi-Nada

Fig. 32 continued



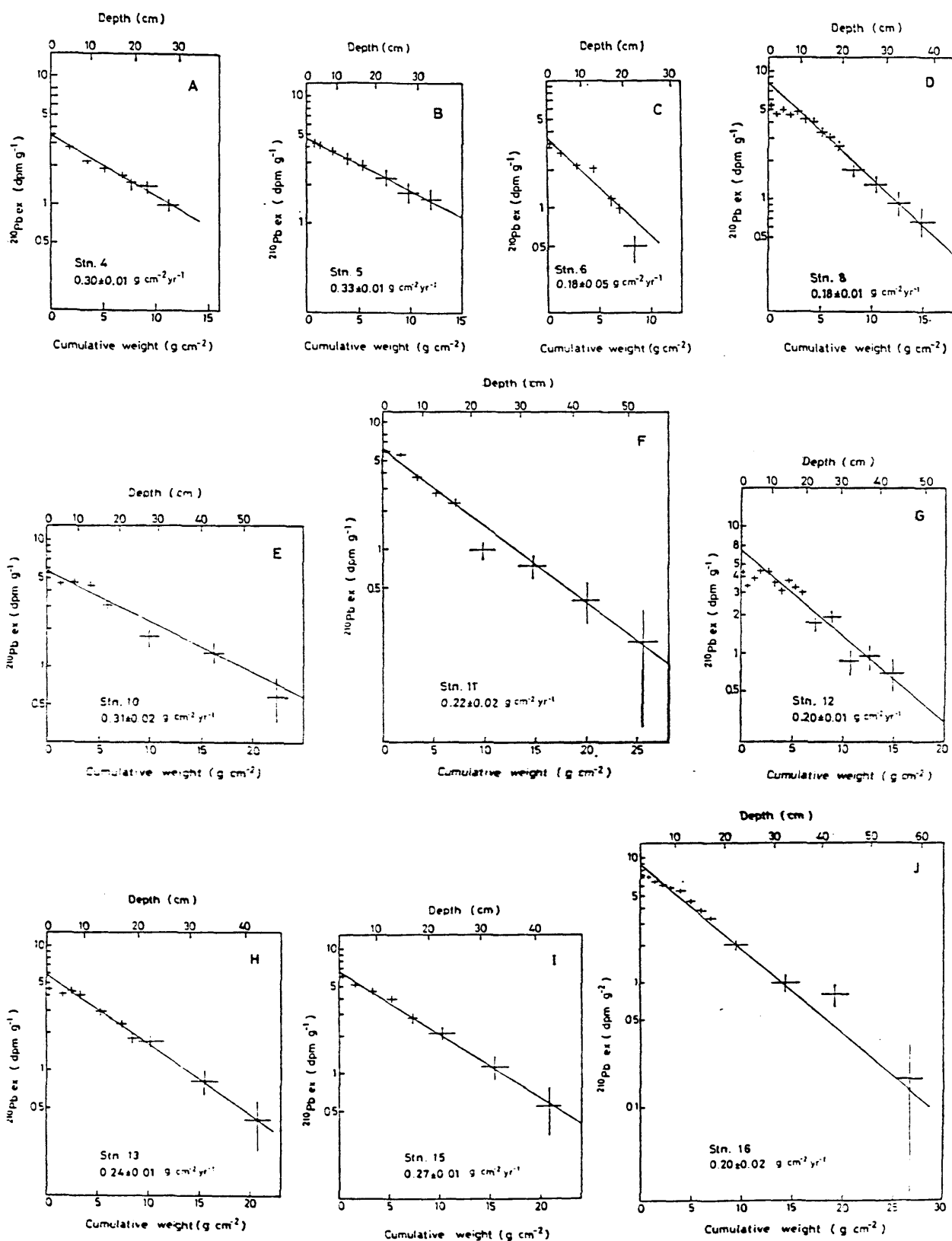
B Suo-Nada

Fig. 32 continued



C Harima-Nada

Fig. 32 continued



D Hiroshima Bay

Fig. 32 continued

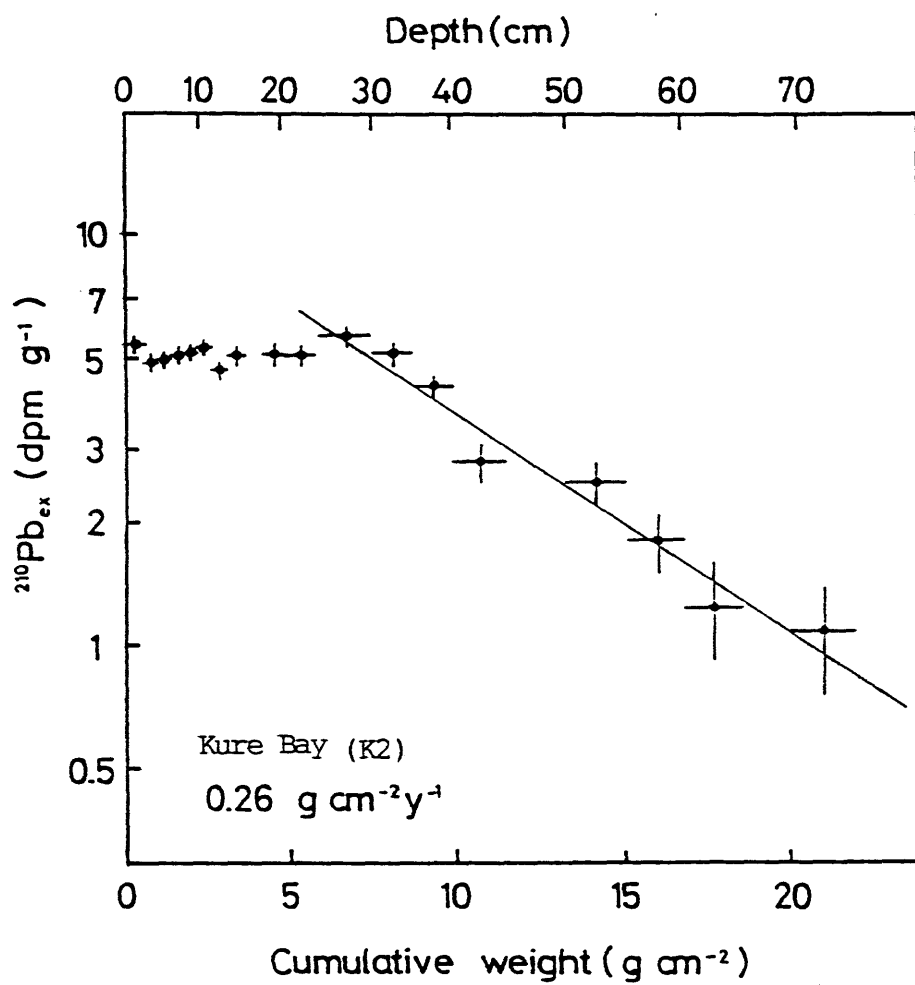
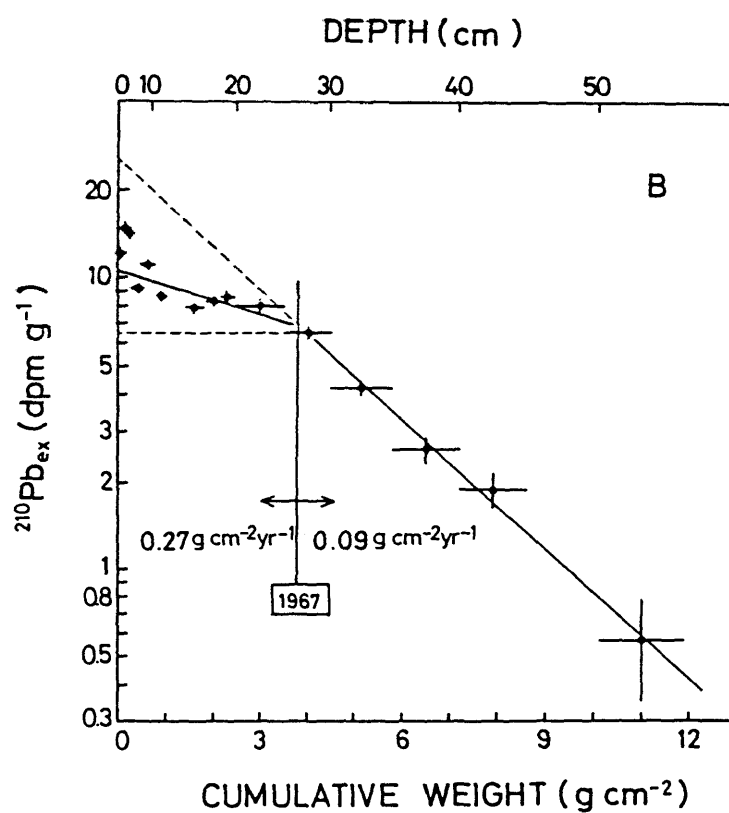
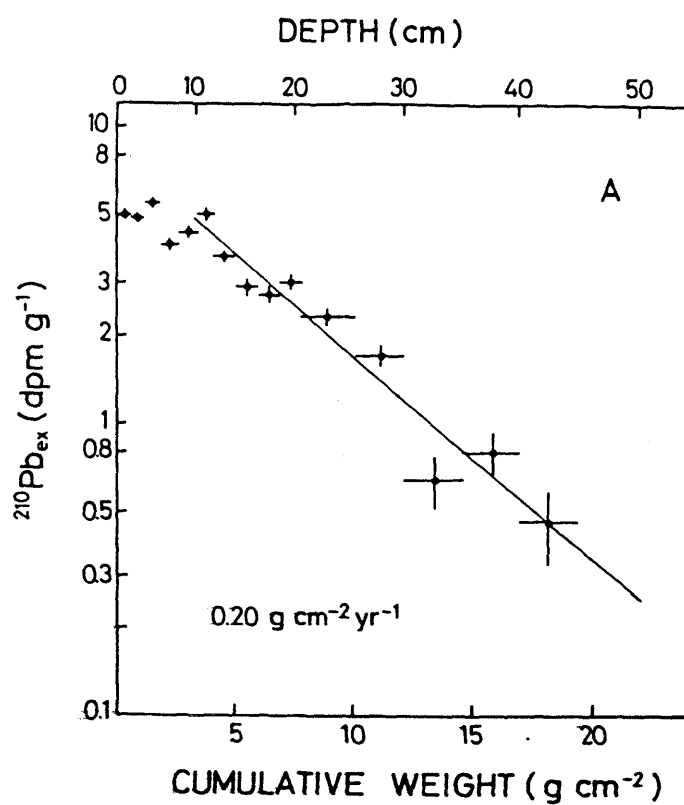
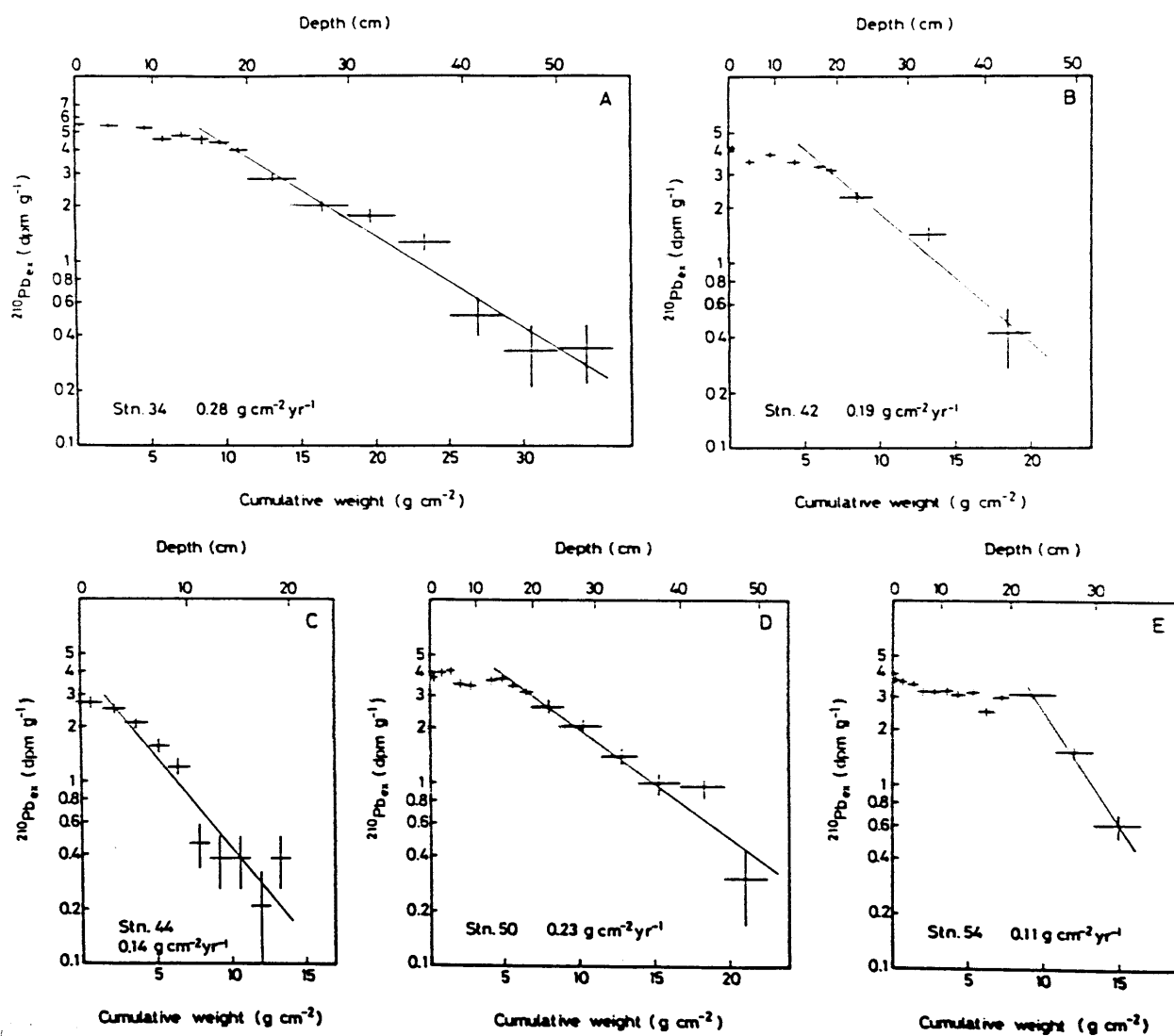


Fig. 32 continued



E Beppu Bay

Fig. 32 continued



F Osaka Bay

Fig. 32 continued



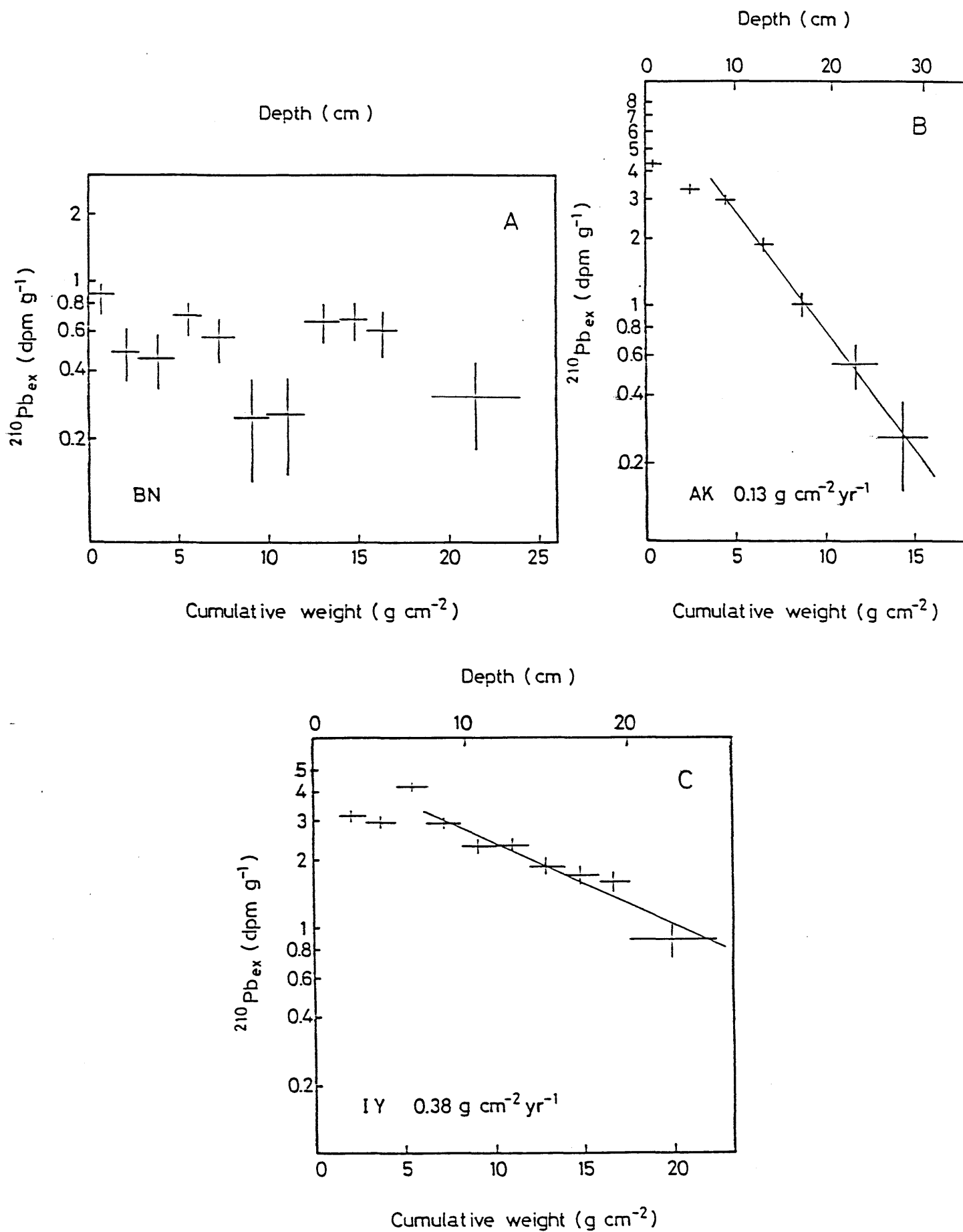


Fig. 32 continued

G BisanSeto (BN), Aki-Nada (AK) and Iyo-Nada (IY)

示唆する。

約18,000年前に約-80mにあった海水準（大嶋, 1980）はそれ以降上昇しはじめ、約10,000年前の洪積世最後の氷期（ウルム氷期）末期に豊後水道と紀伊水道から入った海水は東西相通じ、以降の海進により現在の瀬戸内海が誕生したと言われる（津田, 1974）。その間に堆積した堆積物は現世堆積物（沖積世堆積物）と呼ばれている。音波探査による瀬戸内海の地層調査によると、現世堆積物の厚さは局所的に40mにもおよぶが、10~30m程度の所が多い（井内, 1982）。しかし、海峡部をはじめ、播磨灘北部家島諸島を中心に東西に帯状に横切る海域、伊予灘中央部を除く広い範囲、および周防灘東部の海域には現世堆積物は認められず、これらの海域は無堆積域である。一方、厚い堆積層が分布している海域は、現在も堆積作用が進行していると考えられている（井内, 1982）。堆積速度と堆積層厚の関係をみると、20mを越える厚い堆積層が認められる地点の堆積速度は大きく（播磨灘Stn. 42, ひうち灘Stn. 42, 広島湾Stns. 4, 5と10, および伊予灘Stn. 2）、そして10m以下の薄い堆積層が認められる海域の堆積速度は小さい（播磨灘Stns. 24と32, ひうち灘Stns. 45と48, および周防灘Stns. 39, 55と62）傾向があるように見える。

堆積速度の大きさと海洋環境との関係を定量的に評価することはむづかしい。しかし、広島湾で観察されるように、湾奥部での大きい堆積速度は、流れの非常に弱い湾奥部に河川に由来する懸濁物が供給されていることによると推定される（Hoshika and Shiozawa, 1984a）。また、ひうち灘東部海域は瀬戸内海でも最も停滞性の強い海域の一つで、微細粒子の堆積域であると述べてきた。しかし、東部沿岸域の現世堆積物層は10m以下と薄く、堆積速度は $0.15 \text{ g/cm}^2 \text{ yr}$ 以下と小さい。一方20mを越える厚い現世堆積物が灘中央部から東部寄りに認められ、その中心部に位置するひうち灘Stn. 42の堆積速度は $0.31 \text{ g/cm}^2 \text{ yr}$ と大きい値を示す。これには次のような理由が考えられる。Table 1に示すようにひうち灘への河川の流入量は小さいが、海底に沈積する粒子の起源は、河川由来の粘土鉱物や、海域内で生産されるプランクトンの死骸や糞粒などが考えられる。ひうち灘の東部海域には反時計回りの潮汐残査流が存在するが（柳、樋口, 1979）、このような環流が存在する海域では中央底層部で収束し表層で発散する鉛直循環流が生じ、堆積物の分布に影響を与えている（Yanagi, 1977; 松本, 1975; Shell, 1982）。瀬戸内海でも特に潮汐

流の弱いひうち灘では、懸濁粒子の輸送にこの環流が重要な役割を演じ、前述のような微細懸濁粒子は循環流の中心に収束しながら沈積するため、大きい堆積速度を示すものと考えられる (H o s h i k a   a n d   S h i o z a w a , 1 9 8 4 b) 。ひうち灘中央部の海底は微細泥率が高く (菊地, 1 9 6 9) 、このことは、元来は沈降速度の小さい微細粒子が灘中央部に畜積されやすいという前述の考えを支持するものと思われる。

一方、周防灘東部 (S t n s . 3 9、5 5と6 2)、播磨灘家島諸島南部 (S t n s . 2 4と3 2)、大阪湾中央部西寄り (S t n . 4 4) などは流れの比較的速い海域であり、このような海域では堆積速度が小さい傾向がみられる。松本 (1 9 8 3) は $^{210}\text{Pb}$ 法を用いて東京湾全域 (1, 5 0 0 km<sup>2</sup>) における詳細な堆積速度図を作製し、微細粒子の海底への沈積は決して一様ではなく、海域の流動的な物理環境と密接に係わっていることを報告している。この事実は瀬戸内海でも同じである。

### 3. 4 重金属元素の鉛直分布と汚染の時間的変遷

#### 3. 4. 1 ひうち灘

F i g . 2 9 (A) に示すようにひうち灘は瀬戸内海のほぼ中央に位置し、平均水深約 1 8 m の比較的浅い平坦な海底をもつ。紀伊水道と豊後水道を通して入ってきた潮流がここで会合するため、ひうち灘、特に東部海域は瀬戸内海で最も停滞性の強い海域の一つである (肥後ら, 1 9 8 0 ; 武岡, 1 9 8 4) 。そのため、2. 3. 2 項でも述べたようにひうち灘の海底のおよそ 9 0 % が微細粒子で被われ、汚染物質の畜積が深刻な海域の一つである。ひうち灘の東部から南部沿岸域の表層堆積物中では、著しく高濃度の銅が認められている。この海域の沿岸部では 2 0 0 年以上も前から銅の採鉱と精錬が行なわれており、もしこの高い含有量が汚染によるものだとすれば、堆積物中に銅汚染の歴史的変遷が明瞭に保存されているはずである。そこで $^{210}\text{Pb}$ 法によって年代決定された柱状堆積物試料の重金属元素の定量を行ない、ひうち灘の重金属汚染の推移を明らかにし、さらに年代決定された柱状試料から等時代面における銅の分布を明らかにすることにより、時空間的な銅汚染の拡がりについても考察を行なった。

ひうち灘における重金属元素の鉛直分布の代表例として、ひうち灘 S t n . 4 6 で 6 m の柱状採泥器を用いて採取した堆積物中の銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン、および鉄の鉛直分布を示す (F i g . 3 3) 。図の右側には $^{210}\text{Pb}$ 法から計算した年代を記入した。6 m の採泥器を用いた場合、表層部数 1 0 cm の損失はまぬがれない。そこで、同

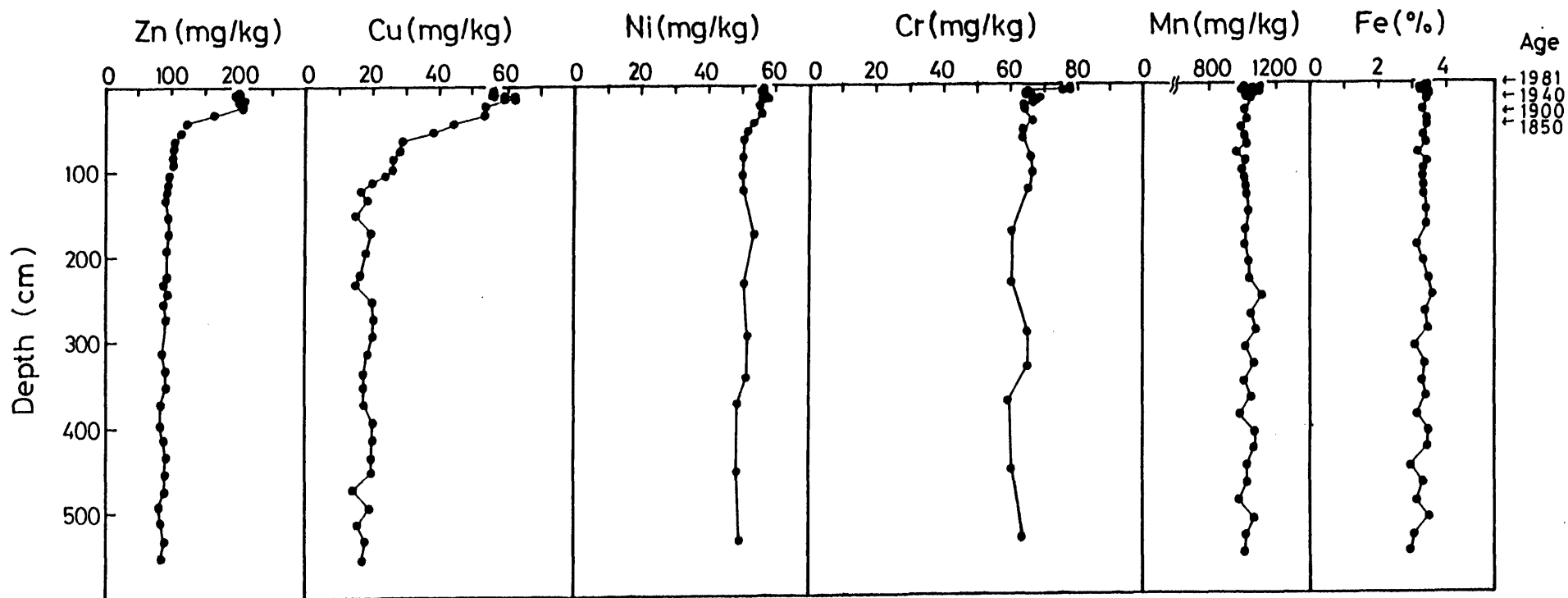


Fig. 33 Vertical profiles of total copper, zinc, nickel, chrome, manganese and iron and the estimated age of sediment core section at Hiuch-Nada.

じ地点で1 mの柱状採泥を行ない、表層部を補い分析した結果がFig. 33である（Hoshika and Shiozawa, 1984b）。

Fig. 33によると、100 cm（1700年代中期）以深の堆積物中の銅と亜鉛の含有量はほぼ一定値を示している。銅含有量は1700年代中期（約110 cm）、亜鉛含有量は1800年代末期（約90 cm）から増加し始め、銅は1800年代初期から、また亜鉛は1800年代の末期から急速に増加する。銅と亜鉛含有量の増加は1960年代初期（約11 cmの深さ）まで続き、以後わずかに減少する。最高濃度は1960年代初期にみられ、その値は銅で60 mg/kgそして亜鉛で210 mg/kgである。

100 cm以深における銅と亜鉛の含有量は1700年代以前の値である。これら重金属元素の堆積後の二次的な移動が無視できるとすれば（Kitano et al., 1980）、それらの値は人間活動にともなう堆積物汚染が始まる以前の値であり、バックグラウンド値と考えられる。銅と亜鉛のバックグラウンド値はほぼ一定値を示し、その平均値は、銅では約20 mg/kgそして亜鉛は約90 mg/kgである。

江戸時代中期（元禄3年、1700年代中期）、ひうち灘西南部沿岸域の別子で銅山が発見され、やがて我国における有数の銅山として、1800年代中頃から十数年前まで活発な採鉱、精錬が続けられてきた。堆積物中における銅含有量の増加の始まりは銅精錬の歴史と一致することから、銅含有量の増加は明らかに人間活動による汚染とみることができ。亜鉛含有量の初期の増加は銅精錬にもとづく汚染と考えられるが、1800年代後半からの急激な増加は銅含有量の増加のようすと異なっており、ある別の要因による汚染負荷が加わっているものと考えられる。Fig. 32（A）から明らかなように、ひうち灘Stn. 46における表層0～18 cmの深さの<sup>210</sup>Pb含有量はほぼ一定値を示し、この層では堆積物の混合があったことが認められる。したがって、表層部（0～18 cm）の堆積の歴史は読み取ることはできない。しかし、表層の混合が認められないひうち灘Stns. 26, 32と40における表層部の銅および亜鉛含有量は、表層に向かって一定あるいはわずかに減少する傾向が認められており（Hoshika and Shiozawa, 1984b）、ひうち灘における銅および亜鉛の堆積物汚染は近年ほぼ横ばいか、僅に減少しているものと思われる。

ニッケルの含有量は表層部（約0～30 cm位）でわずかに高い値を示す。約50 cm以下の層におけるほぼ一定な値は平均すると50 mg/kgである。表層部の値は最高で58 mg/kg、平均56 mg/kgでわずかに汚染されていると思われる。

クロムの含有量は、表層部（0～6 cm）における80 mg/kgを越える高い値を除けば、それ以深の変化はほぼ一定とみなすことができる。クロムについてもニッケルの場合と同様約50 cm以深の含有量を平均すると60 mg/kgとなる。これらの平均値はいずれもバックグラウンド値と考えられる。

マンガンおよび鉄全含有量の鉛直的な変化はほとんどみられない。ひうち灘東部海域は、夏季成層期に底層水が低酸素化する海域であり、堆積物から $40 \mu\text{g/l}$ を越えるマンガンの溶出が認められる（塩沢ら，1984b）。これは堆積後のマンガンが続成過程で還元され再び水中に回帰するためであり（Tsunogai and Uematsu, 1978; Yeats et al., 1979）、酸化的堆積環境下でみられるような堆積物表層部でのマンガンの濃縮は認められていない。また主要重金属元素の鉄は大部分がケイ酸塩鉱物中に含まれており（Kitano et al., 1981）人為的な負荷を含め堆積後の続成過程に関与する部分が少ないため、全鉄含有量の鉛直分布には相対的に大きな変化がない。

前述したように、ひうち灘では銅の汚染に関係する負荷源や歴史的な記録がはっきりしている。そこで、ひうち灘から採取された12本の柱状試料の堆積年代を決定し、また銅含有量の分析を行なうことにより、1900年以降の銅汚染の時空間的な拡がりについて検討した。

Fig. 34に各年代毎の銅（T）の分布を示す。銅の排出源はひうち灘西南沿岸部の新居浜、および約20 km沖合の四坂島にある。1900年にはひうち灘南部一帯の堆積物では60～80 mg/kgもの高い含有量が認められ、この海域で既にながりの汚染が拡がっている。前述したように、この海域の堆積物の銅のバックグラウンド値は20 mg/kgである。1920年から1960年の40年間に汚染は急速に拡がり、1960年頃にはひうち灘のほぼ全域で40 mg/kgを越える銅汚染が認められる。しかし、1980年現在、銅汚染の拡がりはやや減少しているように見える。Fig. 34は、排出源から放出された汚染物質が、反時計まわりに南岸沿いから東部海域に沿って拡散しながら全域に拡がることを示している。表層堆積物中の銅含有量は南部沿岸部で高く、堆積速度の大きい灘中央部では低い、1900年以降の銅の総堆積量（算定手法は3.5項に示す）は、Table 5に示すように灘中央部でもかなり大きな値を示す。これは中央部で堆積速度が大きいためであり、表層堆積物中での低い銅含有量は、大きい堆積速度で示されるような多量の懸濁粒子の沈積によって銅が希釈されたためと考えられる。

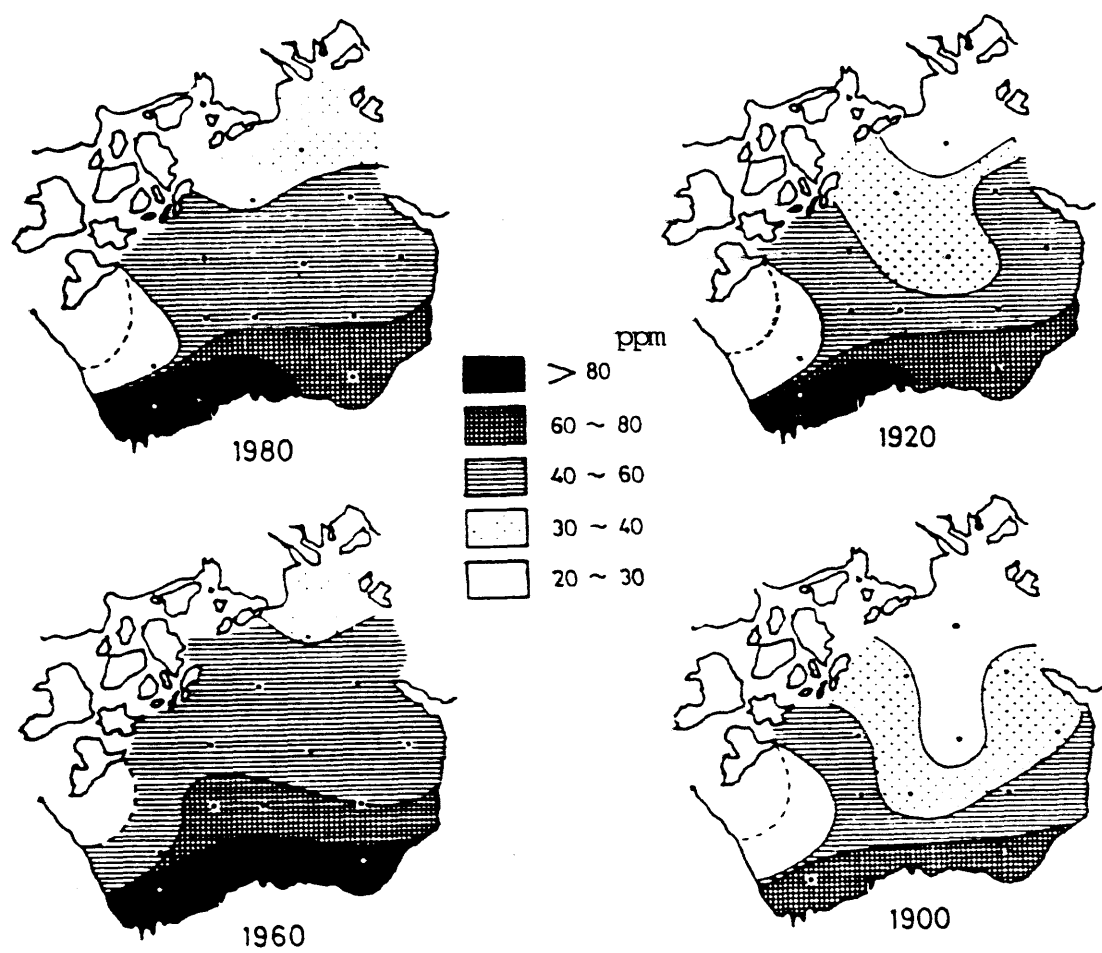


Fig. 34 Changes in the horizontal distribution of total copper in the bottom sediment of Hiuchi-Nada from the year 1900 to 1980.

Table 5 Anthropogenic input amount of copper and zinc in the sediments from Hiuchi-Nada since 1900 (in ton/km<sup>2</sup>).

Station	Sedimentary amounts	
	Cu	Zn
26*	12	21
27	3	5
31	5	14
32*	6	12
35	6	10
37	3	13
40*	2	11
42	6 @	6 @
45	7	17
46	4	12
48	3	10
50	4	10

\* Surface mixing was not observed.

@ 1930-1980.



### 3. 4. 2 周防灘

周防灘 (Fig. 29 (B)) 東部は伊予灘に向かって大きく開き、断面流量の最も大きい豊後水道に通じている。周防灘の平均水深は約 24 m であるが、西部海域の水深は 20 m 以浅のところが多く、中央部から東部にかけての水深は 20 m から 50 m と深くなっている。周防灘海底の約 75 % は微細粒子でおおわれているが、東部海域の南側から北西に向かっての海底は砂が舌状に分布し伊予灘につながっている。周防灘は全体的に流れの弱い水域といわれるが、この周辺の海域には 30 ~ 40 cm/s の強い  $M_2$  分潮流が存在している (肥後ら, 1980)。

周防灘沿岸地域の開発は北部沿岸部を中心に戦後急速に進んだ。かつて瀬戸内海臨海部の工業開発は、東の鉄、西の石油といわれたように、周防灘の一部の内湾では著しい重金属汚染が見られるものの、堆積物表層中の銅、亜鉛などの重金属元素含有量は瀬戸内海全域の平均値以下である (塩沢ら, 1979)。しかし、西部沿岸域には亜鉛を高濃度に含む堆積物が分布しており、この海域を取り囲む沿岸地域に排出源が見当たらないことから、これが人為的なものかどうか不明であった。西部海域 Stn. 83 における柱状堆積物中の銅および亜鉛含有量の鉛直分布を堆積年代とともに Fig. 35 に示す。亜鉛の含有量はおよそ 30 cm 以深でほぼ一定値 75 mg/kg を示し、それより表層に向かって約 15 cm の深さまで増加し、表層 0 ~ 15 cm ではほぼ一定値 220 mg/kg を示している。亜鉛の増加の始まりは、1900 年代初期に相当し、表層部における高濃度の亜鉛は汚染によるものと思われる。しかし前述したように、周防灘西部沿岸地域には 1900 年代初期以来の排出源は見当たらない。瀬戸内海の水理模型を使った拡散実験によると (高多ら, 1980)、西部海域の海況は関門海峡からの流入水の影響を強く受けていることから、西部海域での汚染は瀬戸内海外部の響灘に面し、1900 年代前半から開発された北九州工業地帯から排出された亜鉛が関門海峡を通過して流入し、流れの弱い西部海域一帯に蓄積されたものであると推論される。

一方、海底が砂質である東部 Stn. 55 では、銅および亜鉛の含有量は小さく、かつ鉛直的な変化はほとんどみられない。このような海域では汚染物質の蓄積が非常に小さいことがわかる。周防灘における重金属元素の平均的なバックグラウンド値と汚染の推移を評価するため、周防灘中央部付近のシルト質の海底から長さ 2.6 m の柱状採泥を行なった。Fig. 36 は、その柱状堆積物中の銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガンおよび鉄含有量の鉛直分布を示している。Fig. 36 によると、ニッケル、クロムおよび鉄含

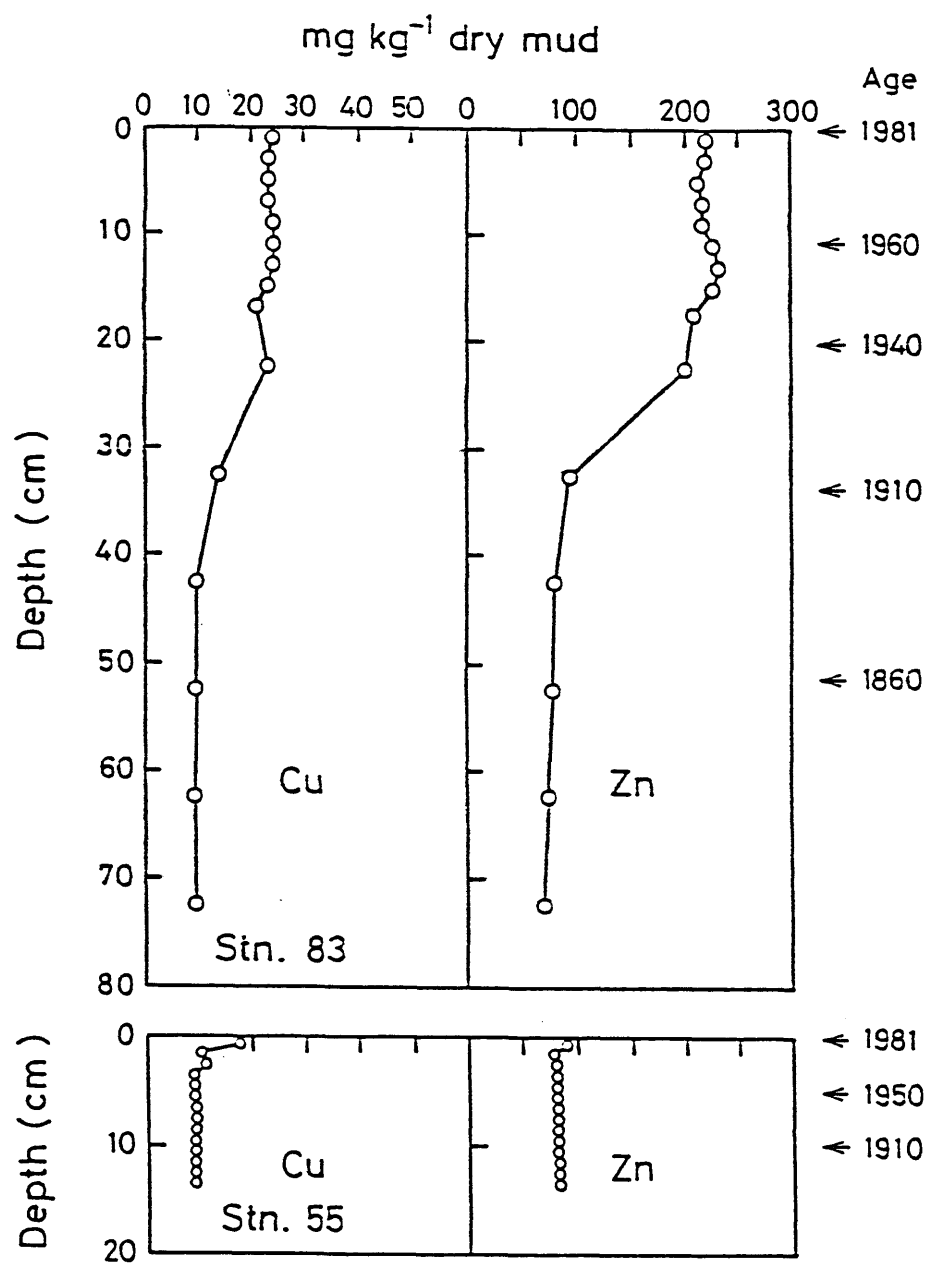


Fig. 35 Vertical profiles of copper and zinc contents and the estimated age of sediment core section at Stns. 55 and 83 in Suo-Nada.

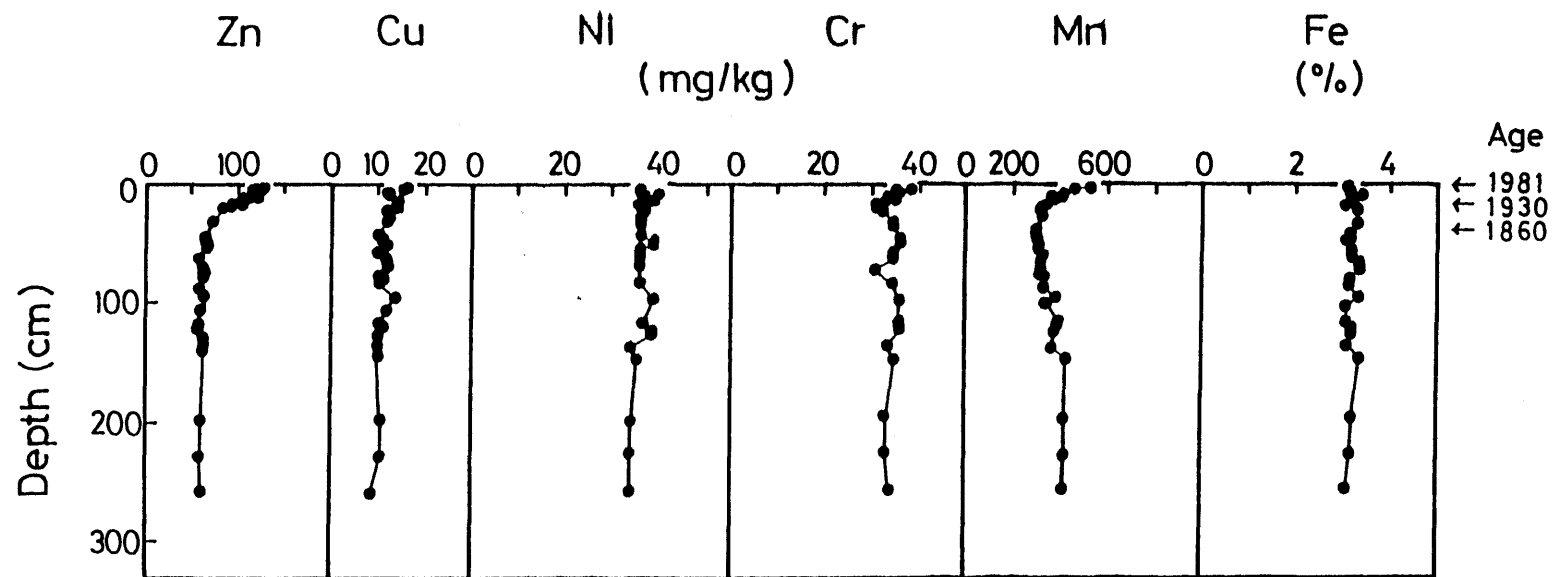


Fig. 36 Vertical profiles of total copper, zinc, nickel, chrome, manganese and iron and the estimated age of sediment core section at Suo-Nada.

有量は鉛直的にほぼ一定値を示し、これら重金属元素による汚染はほとんどないものと思われる。各元素の平均値は、ニッケル35 mg/kgおよびクロム35 mg/kg、そして鉄3.2%である。銅含有量は表層0~20 cmの間でわずかに高い値を示すが、20 cm (1900年代前半) 以深でほぼ一定値を示し、その平均値は10 mg/kgである。これら各元素の平均値は堆積年代から考えるといずれもバックグラウンド値と推定される。亜鉛含有量は、およそ50 cmの深さ(1800年代後半) 以深でほぼ一定である。一方50 cmから上方に向かってその含有量は増加し、表層で最大値約130 mg/kgを示す。50 cm以深の平均値は65 mg/kgであり、堆積年代から考えてバックグラウンド値と推定される。マンガンについては表層0~20 cmの間で表層に向かって増加する傾向がみられるが、これは堆積後の続成過程における再分配によるものと思われる。

### 3.4.3 播磨灘

播磨灘 (Fig. 29 (C)) の北東部、西部および南部は海峡部を通して大阪湾、備後灘、および紀伊水道とつながっており、海水の流動などの物理環境は複雑である。播磨灘を取り囲む沿岸地域のなかでも、特に北部沿岸部は重化学工業を中心とした臨海工業地帯が発達し、人口の集中化と相まって播磨灘は汚染が深刻化している海域の一つである(村上, 1972; 真鍋、竹末, 1974; 門谷、岡市, 1982; 山岡, 1983; 星加ら, 1983)。播磨灘における表層堆積物中の重金属元素含有量はその排出源に近い北部沿岸部で高いが、排出源から遠く離れた淡路島西側沖から灘中央部にかけても重金属元素含有量の高い海域がみられる(真鍋、竹末, 1974; 塩沢ら, 1979)。灘中央部の高い含有量について真鍋、竹末(1974)は、表層堆積物中の重金属元素含有量を微細泥率で補正することにより、排出源からの拡散によることを示したが、汚染の推移やバックグラウンド値については言及していない。

堆積物中の銅および亜鉛含有量の鉛直分布をみると (Fig. 37)、播磨灘の中央部および南部海域 (Stns. 42および64) の銅と亜鉛の含有量は1900年代の初め頃から増加し始め1970年頃を境にわずかに減少している。下層部における銅および亜鉛の含有量は、それぞれ15 mg/kgおよび120 mg/kgでほぼ一定値を示し、ピーク時には、およそその2倍程度の増加がみられる。ほぼ同じような分布傾向が銅や亜鉛の排出源に近い北部沿岸部 (Stn. 10) でも認められる。北部沿岸海域における表層部の含有量増加は、その時間的経過と排出源からの距離からして人間活動に起因したものと考えら

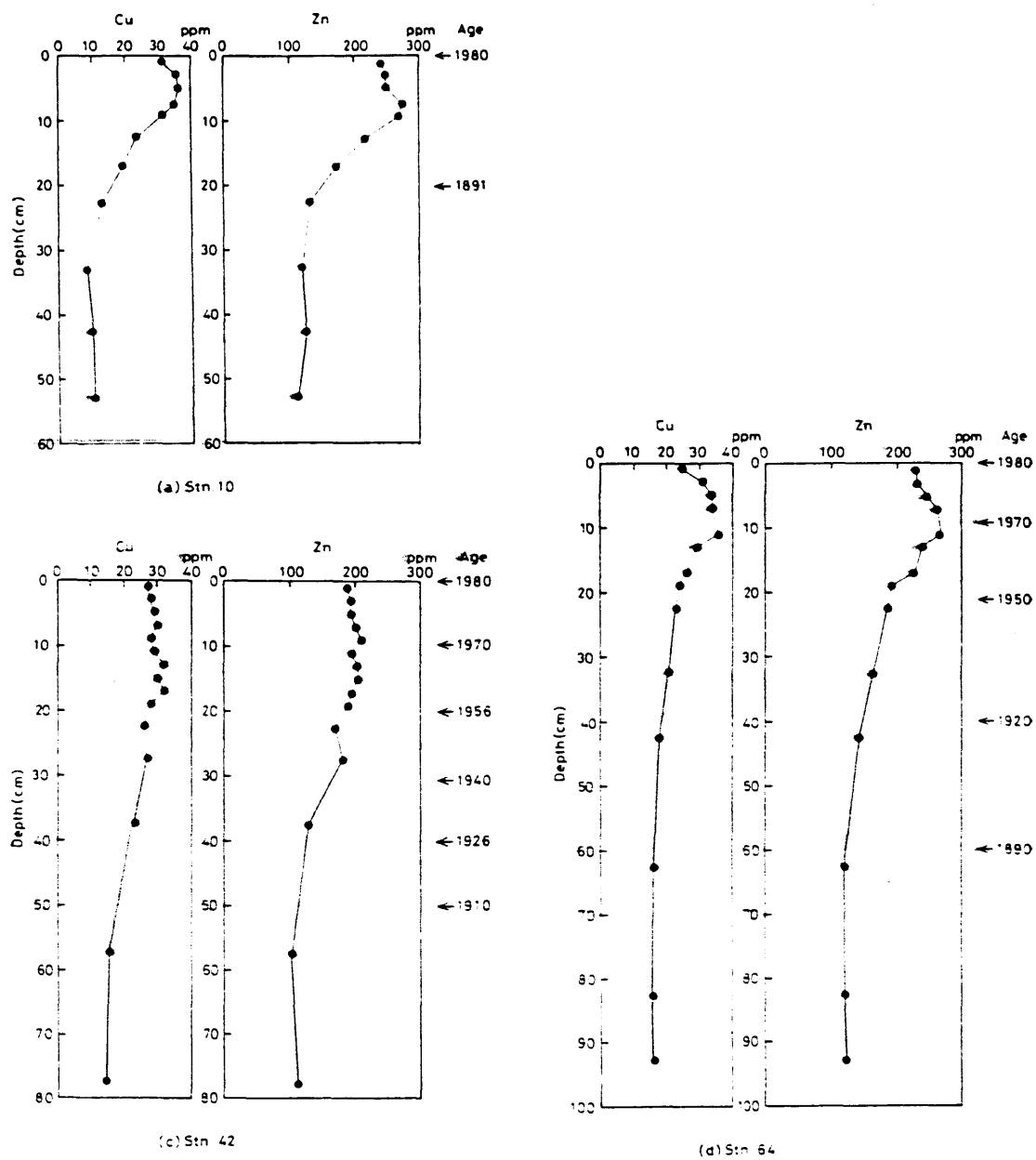


Fig. 37 Vertical profiles of copper and zinc contents in sediment core sample at Harima-Nada.

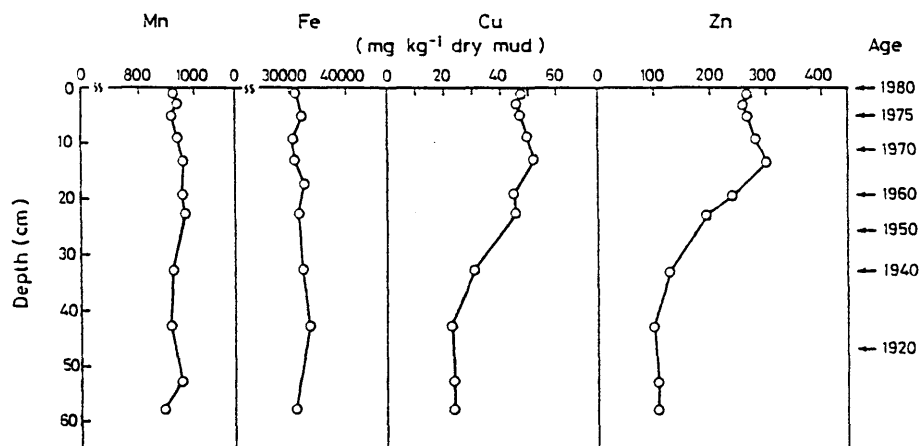
れる。したがって、播磨灘の中央部から南部にかけての高い銅および亜鉛含有量もまた汚染によるものと考えられる。これは、北部沿岸域から排出された汚染物質が北岸沿いの東向きの恒流と、明石海峡から淡路島西岸を南下しながら小豆島南部に向かう南西流（藤原，1981）とによって、中央部から南部に運ばれ沈積するためと考えられる（星加ら，1983）。

#### 3.4.4 広島湾

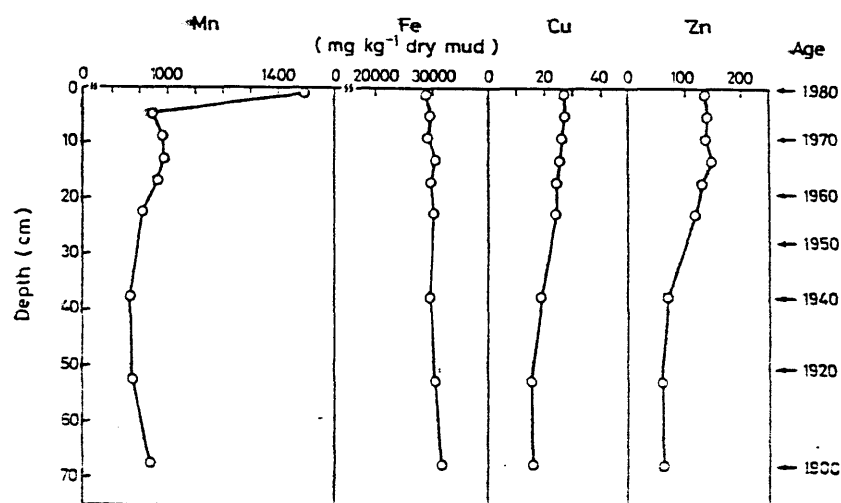
広島湾（Fig. 29 (D)）は南北約50km、東西約30kmの楕円形の内湾で、湾口部を屋代島および倉橋島で囲まれた極めて閉鎖的な海域である。湾奥部には一級河川である太田川が流入しているため、広島湾の水理環境は河川の影響を強く受けている（高多ら，1980）。湾奥部から西部沿岸地域には各種製造企業が立地し、また後背地には広島市をはじめとする都市が発達しているため汚染物質の流入負荷量が大きく、海水および堆積物の汚染が著しい（広島かき養殖海域調査報告書，1974； 広島湾栄養塩収支挙動調査報告書，1982）。

特に湾奥部の堆積物表層中には300mg/kg以上の亜鉛や3%以上の有機炭素含有量が認められるなど、瀬戸内海でも汚染の進んだ海域の一つである（塩沢ら，1979）。広島湾の湾奥部（Stn. 5）、湾中央部（Stn. 10）、そして湾口部（Stn. 16）における重金属元素含有量の鉛直分布をFig. 38に示す。銅および亜鉛含有量は1930年頃から増加し始め、1970年頃を境に横ばいもしくは減少する傾向がみられる。銅および亜鉛含有量の変化は湾奥部において特に大きく、この海域で汚染が最も進行していることがうかがえる。1930年以前の堆積物中の銅および亜鉛含有量をバックグラウンド値と考えると、その値は銅で15～25mg/kgそして亜鉛で75～105mg/kgである。汚染の最も進行している湾奥部では、表層部における銅および亜鉛の含有量はバックグラウンド値のそれぞれ2.5および2.7倍に達する（Hoshika and Shiozawa, 1984a）。

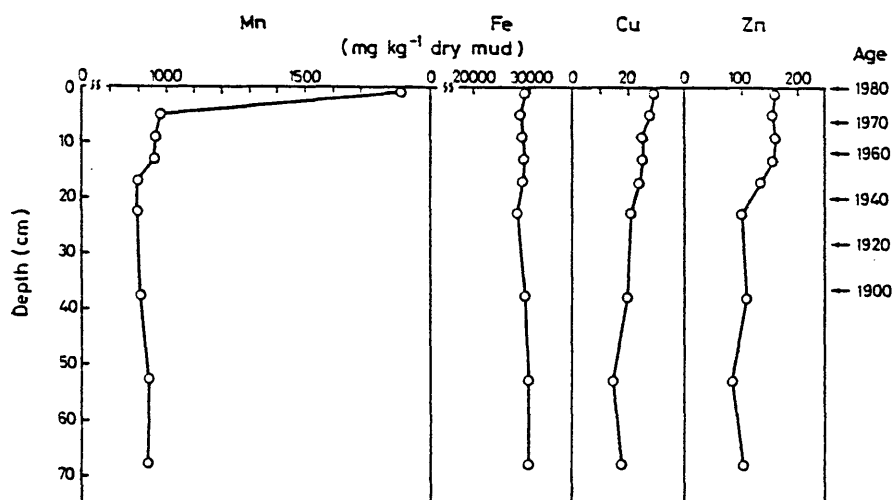
3.5節で詳述するが、堆積物への銅および亜鉛の負荷量は、堆積速度と堆積物中の含有量との積で求められる。1981年現在、広島湾全域の堆積物への人為的な銅および亜鉛負荷量は、それぞれ25および180ton/yrと見積もられる。いずれの元素も、そのうちの実に40%が、広島湾全域面積のわずか20%を占めるにすぎない湾奥部海域の堆積物中に蓄積されており、湾奥部堆積物の汚染の深刻さがうかがえる。



(A) Stn. 5



(B) Stn. 10



(C) Stn. 16

Fig. 38 Vertical profiles of copper, zinc, manganese and iron contents in sediment core samples at Hiroshima-Bay.

広島湾々奥部では6～7月の洪水期に大量の河川水が流入し、強い塩分躍層が形成される(高多ら, 1980)。また水温躍層も形成されるため、底層水の溶存酸素は約 $1\text{ mg/l}$ まで低下し、 $65\text{ }\mu\text{g/l}$ のマンガンの溶出が認められた。このような堆積環境では、前述したひうち灘東部と全く同様にマンガンの底層水への溶出が起こり、堆積物の表層部におけるマンガンの濃縮は認められない(Fig. 38 (A))。しかし、底層水が低酸素化しない湾中央部や湾口部では堆積後の再分配により表層部において著しいマンガンの濃縮が認められる(Fig. 38 (B, C))。

### 3.4.5 別府湾

Fig. 29 (E)に示すように、別府湾は瀬戸内海西部に位置し、たて約10 km、よこ約30 kmの矩形に近い湾である。その湾口は豊後水道に向かって開き、また湾奥南部は沿岸から急激な深みに続く水深約60 mから70 mにわたる窪地となっている。第4章で詳述するが、別府湾々奥部の窪地は、成層期に水深50～60 mにかけて、温度差 $10^{\circ}\text{C}$ 前後の大きな水温躍層が存在し、底層水中に硫化水素の発生がみられ、循環期には消滅する、季節的な水質変動がみられる特徴的な湾である。湾奥部Stn. 52で採取された堆積物の空隙率は、表層から35 cmの深さまで0.90以上を示している。他の海域で採取された柱状堆積物では、0.90を越える空隙率は表層数cmに限られていることから、別府湾々奥部の表層部堆積物は非常に流動的な泥であることがわかる。しかも表層から35 cmまでの泥は強い硫化水素臭のする黒色で、明らかに硫化鉄を含み(Berner, 1970)、それ以深の暗緑灰色とはっきり区別することができた(Fig. 39)。

Fig. 32 (E; B)に示すように、 $^{210}\text{Pb}$ の鉛直分布は約27 cmの深さを境に二つの異なった直線関係を示している。上層部の $^{210}\text{Pb}$ の分布は、この層が黒色還元層内にあることから、底生生物による攪乱は考えられず、後述するように、おそらく約27 cmを境に、別府湾々奥部の堆積速度が変わった結果と考えられる。

このように考え、上層部と下層部の堆積速度を計算するとそれぞれ $0.27\text{ g/cm}^2\text{ yr}$ ,  $0.09\text{ g/cm}^2\text{ yr}$ が得られ、さらに堆積年代を計算した結果27 cmの深さは1967年となった。

別府湾々奥最深部には1940年当時、二枚貝(*Lucinoma Annulata*: つきがいもどき)の生息が確認されていたが(Miyadi, 1941)、1975～1977年の調査ではすでに非生息域となっており、この30年の間に環境を変えた急激



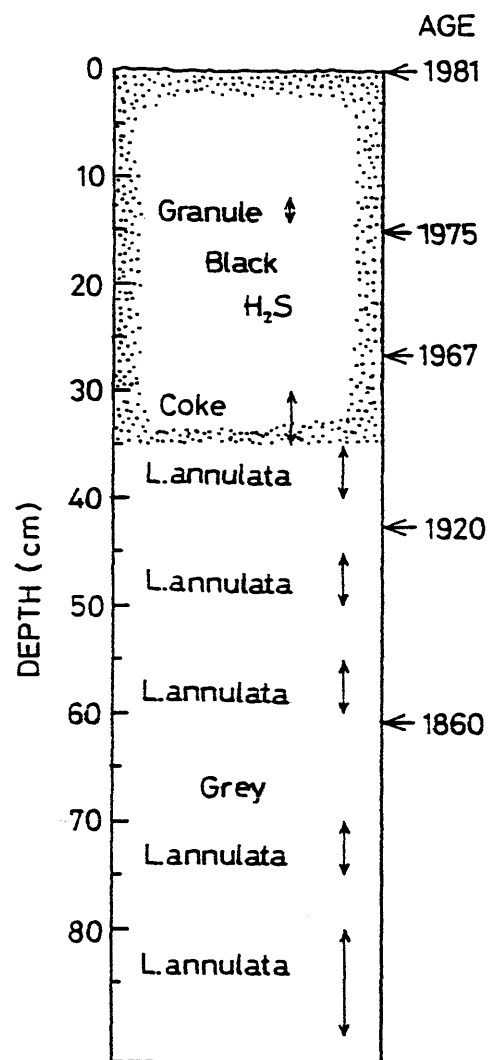


Fig. 39 Lithologic description of sediment core from the inner part of Beppu Bay.

な堆積変動があったことが示唆された（玉井，1980）。Hoshika et al. (1985a in press) によると、Fig. 39に示すように、柱状堆積物試料の35～40，45～50，55～60，70～75，80～90cmの各層から上記の貝の殻が見つかったのに対し、0～35cmの層には見当たらなかった。Lucinoma Annulataは種間の競合には弱いが低酸素には強い抵抗力を示し、また、年間を通じて18℃以下の低水温が生息条件として要求されるといわれている（Miyadi, 1941）。別府湾々奥部海域は、本種の生息に必要とされる物理的あるいは化学的要因を満足しており、本来低酸素化が起こりやすかった海域であることが容易に推定される。しかも本種の出現頻度から考えて、少なくとも1960年以前の百年以上もの間湾奥部で夏季には、低酸素化が起こっていたと推論される。

別府湾の西、南部の沿岸部では20年程前から埋め立てや護岸工事が盛んに行なわれ、また海域の富栄養化が進み、赤潮の発生也多発するようになった（大分県水産試験場，1976）。流れの非常に弱い湾奥部では、このような埋め立てや赤潮発生などの影響を受けて、沿岸からわずか数マイルしか離れていない湾奥窪地の海底で無機物および有機物の負荷が急激に増加してきたものと思われる。これによって、さらに別府湾々奥部における夏季の底層水の低酸素化は加速され、無酸素状態から、20年くらい前には硫化水素の発生がみられる程の環境が出現し、今日に至っていると思われる。

湾口部Stn. 50では、Fig. 32 (E; A) に示すように表層0～10cmで $^{210}\text{Pb}$ が混合されているのが認められている。別府湾には微弱ながら反時計まわりの恒流が存在するため（能津、篠田，1963；柳、樋口，1979）、海底まで沈降しない湾奥部の汚染物質は南岸沿いを東流して湾外に流出し、Stn. 50では湾奥部のように人為的な負荷の影響は非常に少ないと思われる。また、この海域の海水は年間を通じて低酸素化することがなく、表層における $^{210}\text{Pb}$ の乱れは生物攪乱によるものと考えられる。別府湾々奥部で観察された堆積環境の急変により、堆積後の重金属元素に特徴的な初期続成過程が認められる（Hoshika et al., 1985a in press）。それらの結果については第4章で詳述する。

### 3.4.6 大阪湾

大阪湾を取り囲む沿岸部の工業化、都市化は瀬戸内海の他の沿岸地域のどこよりも早い時期に、しかも大規模に進んだ。すでに1930年代には湾最奥部で硫化水素臭のする堆

積物が認められる（加藤，1938）など、大阪湾における汚染は深刻化してきた。大阪湾は瀬戸内海の東部に位置し、西北部の明石海峡で播磨灘とそして南部の友ヶ島水道で紀伊水道と通じている（Fig. 29（F））。湾の平均水深は28mで、湾奥で浅く、湾口（湾南部）に向かって深くなっている。湾奥部には一級河川淀川および大和川が流入し、その年間流出量 $14\text{ km}^3/\text{yr}$ は大阪湾全水量の約 $1/3$ に相当している。したがって、河川水が湾内水の水理環境に与える影響が大きい海域である（山田，1972）。大阪湾の流動的環境には、淀川河口から泉南沖に向かう恒流系と、沖の瀬を中心とする時計廻りの環流とが認められている（山田，1972； 藤原，1981）。

また、大阪湾の海底は、海峡部を除き約70%が微細粒子で占められている。このような大阪湾堆積物の重金属元素含有量に関する研究は、表層堆積物中の重金属元素の分布に関するもの（城ら，1974； 西村，熊谷，1974； Kawakami and Nishimura，1976）、堆積物の年代測定と重金属元素含有量の鉛直分布から汚染の推移を解析したもの（松本，横田，1978； 合田，山崎，1980）、分別溶解法を用いて柱状堆積物中の各構成成分への重金属の分配を明らかにしたもの（Kitano and Fujiyoshi，1980； Kitano et al.，1981）など多数ある。しかし取り扱った試料の数は大阪湾の全貌を知るのに十分ではなかった。

本章では、汚染の著しい大阪湾で採取された5本の柱状堆積物試料（採取地点をFig. 29（F）に示す）の年代測定を行なうとともに表層堆積物試料（採取地点をFig. 3に示す）についても詳細な分別溶解法を用いて重金属元素の分析を行ない、Case Study的な観点で大阪湾における重金属元素の挙動と汚染の推移について、他の海域より詳しい考察を行なう。

#### （a） 堆積物の分別溶解法

第2章で述べたように、瀬戸内海の堆積環境には季節的な酸化還元サイクルがみられる。大阪湾の最も奥部海域（Fig. 29（F）； Stns. 11，13および22）では、夏季成層期に底層水中の溶存酸素は $1.5\text{ mg}/\ell$ 程度まで低下する。底層水中に硫化水素は検出されないが、堆積物から溶出したと思われる $200\text{ }\mu\text{g}/\ell$ 前後の高濃度の溶存態マンガンが存在する（塩沢，1984b）ため、夏季に表層堆積物内は還元状態となることが予想される。しかし、冬季には底層水の酸素はほぼ飽和状態にまで回復する（星加ら，1980）。このように、水質の季節変動を繰返す海域の堆積物中では季節的に酸化還元

環境が繰返し出現するものの、2.5項で述べたように1年の約2/3は酸化的な堆積環境下におかれていると考えられる。一方、湾中央部では夏季にわずかの低酸素化がみられる程度で、それ以西にかけてはほとんど酸化的環境にあり、堆積物中に存在する各重金属元素の存在状態は非常に複雑であると考えられる。

このような堆積物中の重金属元素の挙動を理解するためには、堆積物の構成成分を化学的に分別溶解し、分別的に溶解される各構成成分中に分配される重金属元素を定量する分別溶解法が有用と考えられる(北野, 1978, 1984b)。前述したような堆積環境では、表層堆積物の構成成分として考えられるものの多くは、不安定な形で存在していることが予想される。そこで、このような不安定な構成成分を分別する目的で、まず、10%酢酸溶液による溶解操作を行なった。分別溶解手順をFig. 40に示す。次いでKitano and Sakata (1978)、Kitano et al., (1980)、中島(1982)らが用いた0.1M塩酸そして30%過酸化水素水による一連の溶解処理を順次行なった。残りの構成成分は主にケイ酸塩鉱物から成ると考えられるが、これは、別の試料をフッ化水素酸-硝酸-過塩素酸処理した後、前述の三成分を差し引くことにより求めた。

#### (b) 重金属元素の鉛直分布

大阪湾奥部(Stn. 50)で採取された5mの柱状試料について、分別溶解法による各フラクション中の重金属元素含有量および全含有量の鉛直分布をFig. 41(A-D)(Hoshika and Shiozawa, 1985c in press)に示す。図の右側には $^{210}\text{Pb}$ 法により決定された堆積物試料の年代を記入した。Fig. 41

(A, B)に示すように、堆積物の100cm以深の銅および亜鉛の各フラクション中の含有量および全量はほぼ一定値を示している。その全含有量の平均値は銅が20mg/kg、亜鉛が95mg/kgであり、これらはひうち灘におけるそれぞれの平均値にほぼ等しい。

$^{210}\text{Pb}$ 法により、堆積物の100cmの深さの年代は少なくとも1800年代初期より以前と推測されるため、この平均値はバックグラウンド値と考えられる。これらの値は、1mの柱状試料を用いたMatsumoto and Yokota (1978)やKitano et al. (1981)の結果と較べ、一部の重金属元素について多少の差がみられる。しかし、1mの柱状試料中では、これら重金属元素含有量がバックグラウンド値に達していない可能性がある。

銅および亜鉛の全含有量およびHF可溶性部分を除く他のフラクション中の量は約90

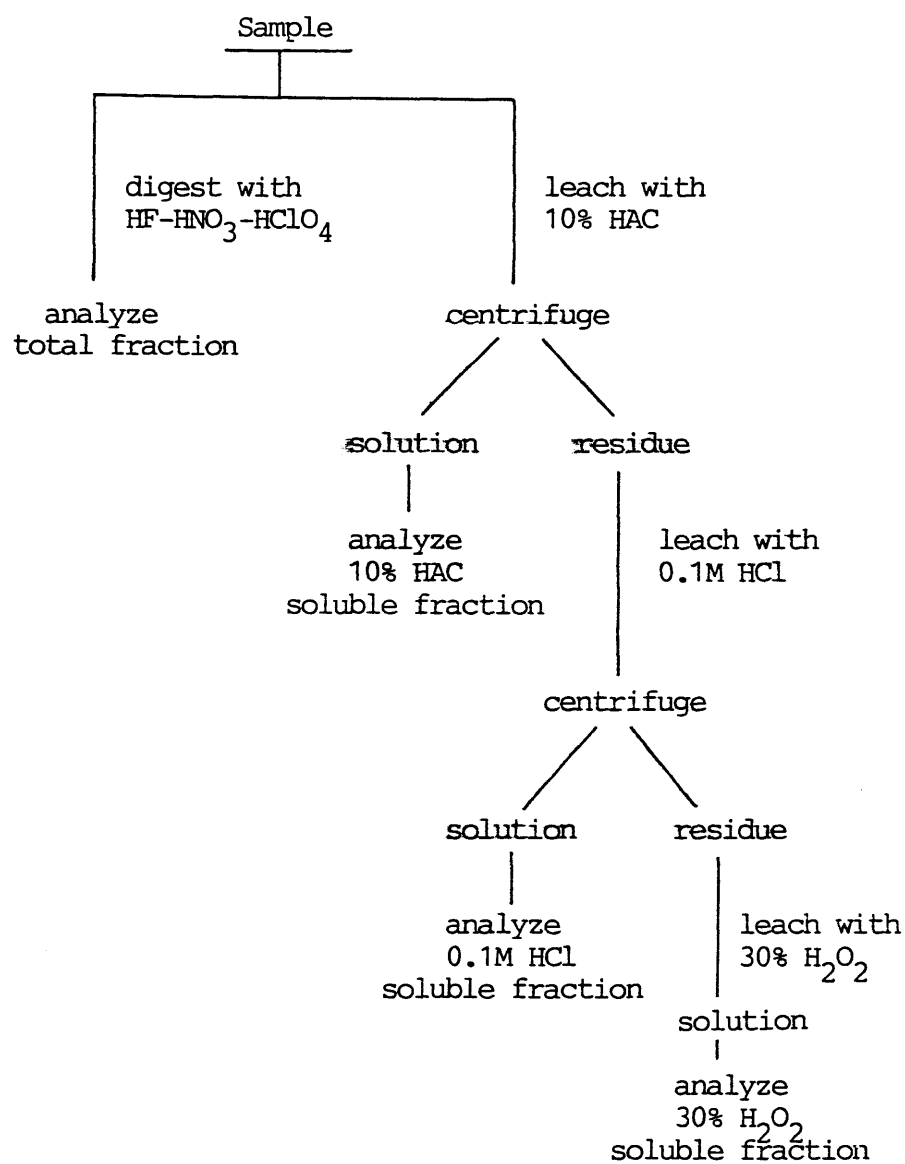


Fig. 40 Flow diagram of selective chemical leaching technique.

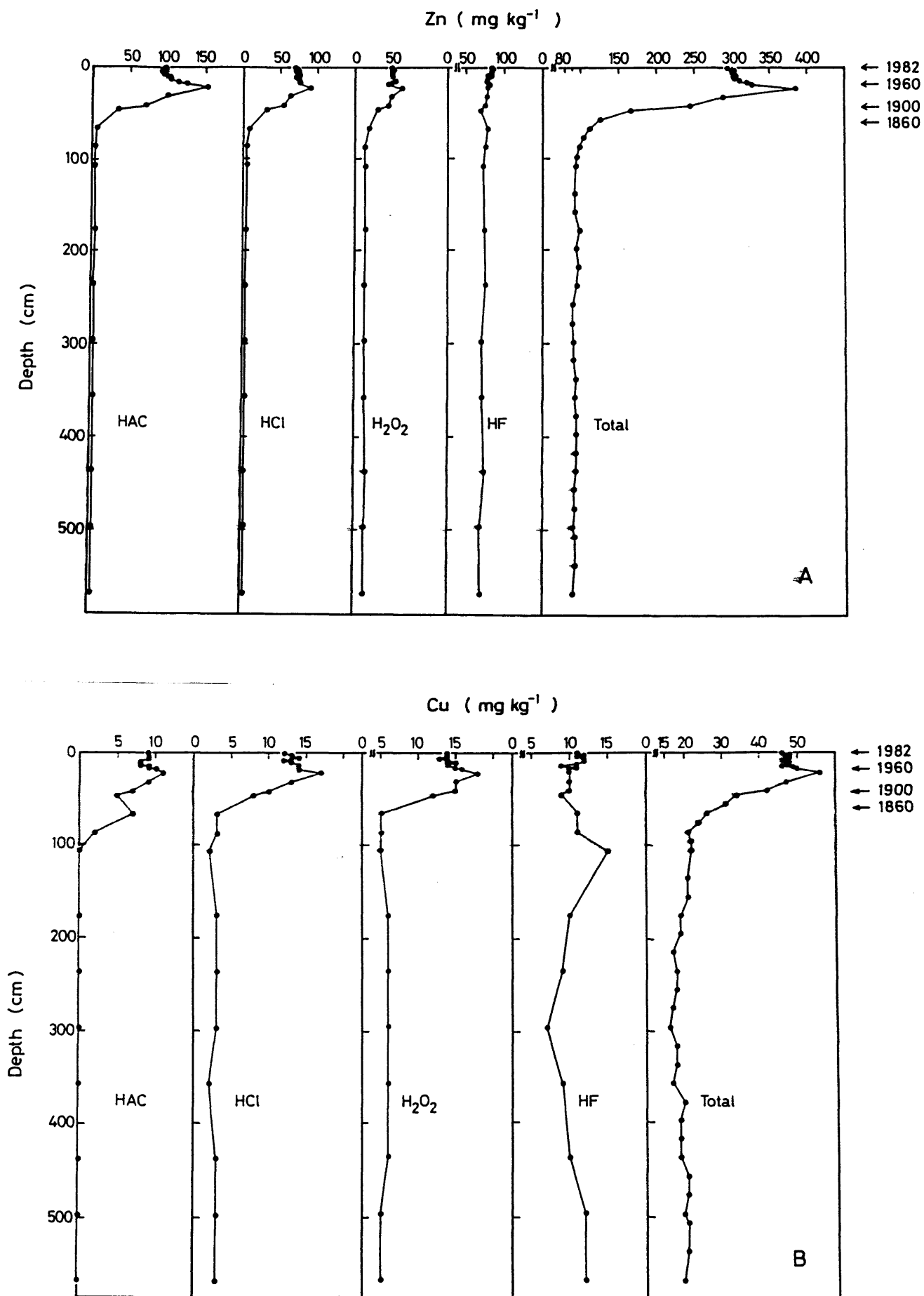


Fig. 41 Vertical profiles of zinc (A), copper (B), manganese (C) and iron (D) contents in 10 % HAC soluble, 0.1 M HCl soluble, 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soluble, HF soluble fractions and total contents of sediment core sample at Stn. 50 in Osaka Bay. Ages were determined by Pb-210 method. -92-

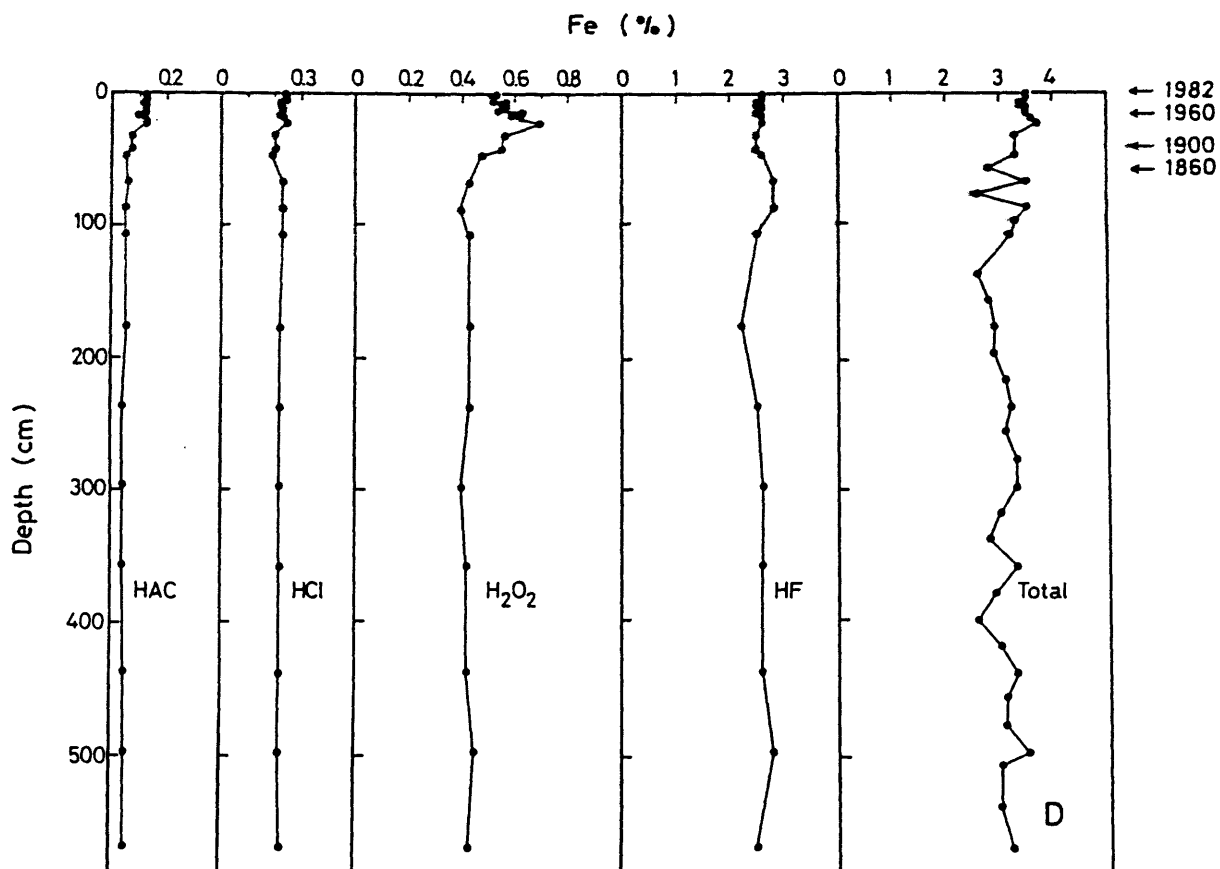
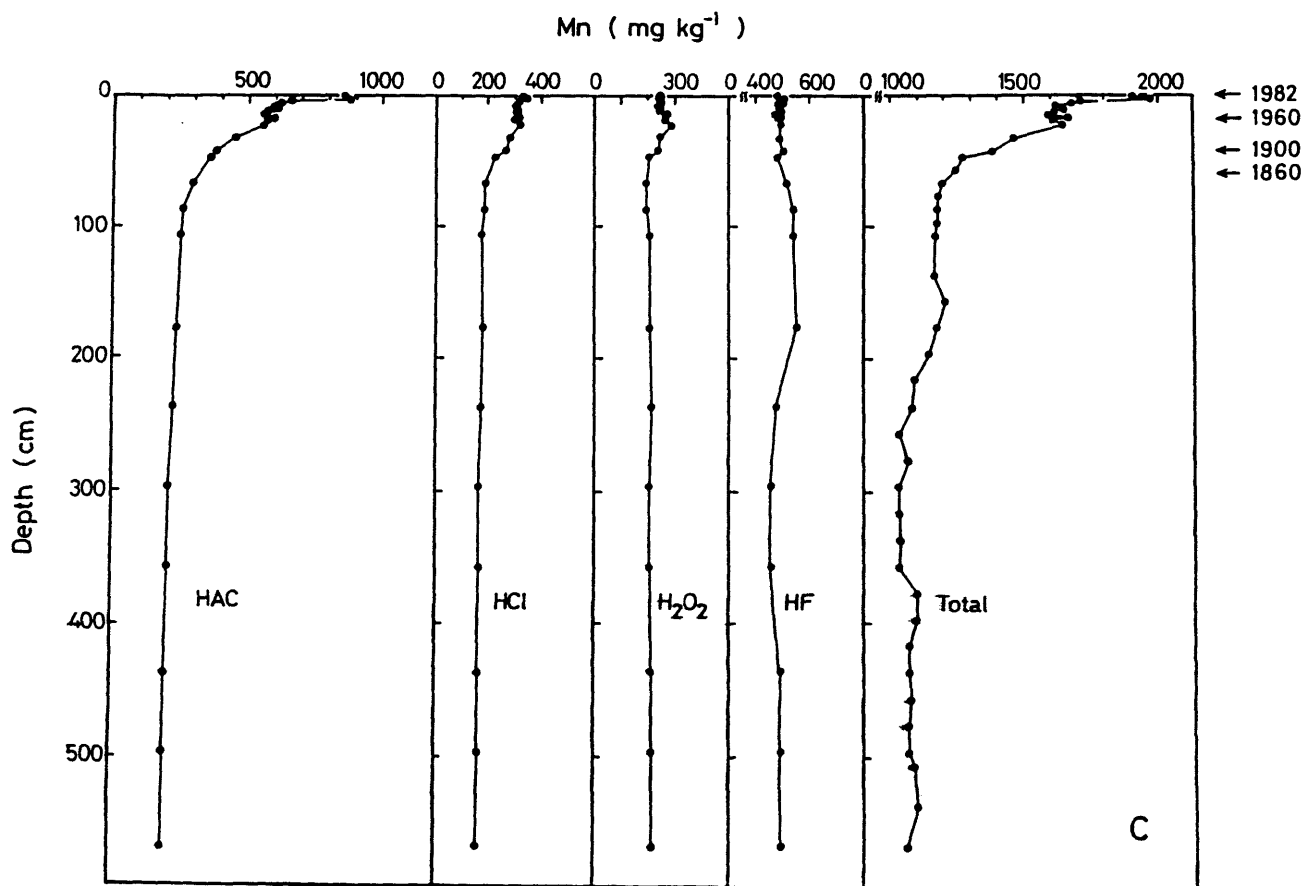


Fig. 41 continued

cmの深さから20cmの深さ（1960年代初期）まで急激な増加を示すが、これは、おそらく人間活動による汚染に由来していると考えられる。銅および亜鉛含有量は20cmの深さを境に表層に向かって減少する。しかし、表層0～15cmの間では含有量に大きな変化は見られない。これは、Fig. 32 (F) に示した $^{210}\text{Pb}$ 含有量の分布からもわかるように、表層部における混合によるものと思われる。銅および亜鉛の全含有量の最大値はそれぞれ55および385 mg/kgであり、これらの量はバックグラウンド値に対しそれぞれ2.8および4.1倍に相当する。特に亜鉛の値は瀬戸内海の他の海域と比較して著しく大きく、大阪湾の堆積物が亜鉛に強く汚染されていることがわかる。また、F-HF（フッ化水素酸による可溶性部分、以下これに従う）における銅含有量にはややバラツキが見られるもののほぼ一定と考え、銅および亜鉛含有量の著しい増加や変動は、F-HAC（酢酸可溶性部分）、F-HCl（塩酸可溶性部分）、およびF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（過酸化水素可溶性部分）中の含有量の増加や変動によるものであることがわかる。

10%酢酸にはマンガンや鉄の酸化物はほとんど溶出されず（坂田，1979）、大変不安定な水和酸化物や炭酸塩（Loring, 1976; Kitano and Fujiyoshi, 1980）やFeS（Masuzawa and Kitano, 1982; Hoshika et al., 1985a in press）およびそれらに付随する銅および亜鉛（Kitano et al., 1981）が溶出されているものと考えられる。0.1M HCl溶液には多くの場合や、不安定なマンガンや鉄の酸化物、水和酸化物および硫化物（安定なFeS<sub>2</sub>を除くFeSなど）などが溶出される（Kitano et al., 1981; 中島，1982）。また、F-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>には主に有機物と結びついた銅や安定な鉄硫化物（FeS<sub>2</sub>）、安定なマンガンの酸化物などと共存する重金属元素が溶出される（Gad and Le Riche, 1966; Tissier et al., 1979; Kitano and Sakata, 1978; Kitano et al., 1981）。さらに、強い還元環境下ではFeS<sub>2</sub>にマンガンが取り込まれる（Masuzawa and Kitano, 1982; Hoshika et al., 1985a in press）と考えられていることを付記しておく。F-HFにはケイ酸塩鉱物の格子中に位置する重金属元素が溶出すると考えられる。

Fig. 41 (A, B) にみられるF-HFを除くF-HAC、F-HClおよびF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に相当する各構成成分中の銅および亜鉛含有量は、汚染に係わっているものであ



り、それら汚染に係わっていると思われる構成成分中の含有量の和が全含有量に占める割合は、非汚染時には銅が45%および亜鉛が20%であるのに対し、汚染のある現在では銅が75%および亜鉛が70%にも達している。

人間活動の増加に伴って海水中に放出された銅および亜鉛は、大きな吸着能をもつ鉄やマンガンの水和酸化物や酸化物に吸着され、さらに銅は、腐植性有機物との強い結合により有機物相にも分配され堆積物へと移行する (Kitano et al., 1980; 中島, 1982)。もし堆積後に還元的环境が形成されたとしても、鉄、銅および亜鉛は硫化物として堆積物中に固定され移動は起こらない (Kitano et al., 1980)。しかし、マンガンは硫化物 ( $MnS$ ) の溶解度積が大きい ( $K_{sp} = 10^{-14}$ ) ため、特別な環境を除いては硫化物として固定されることはなく、堆積物内の続成作用で表層に水和酸化物として再分配される (Lynn and Bonatti, 1965; Li et al., 1969; Skei and Paus, 1979)。全マンガンの分布は大きくみると全銅および全亜鉛の分布と似ているが、しかし表層20cmの間でその分布傾向が大きく異なっている。これは、これら重金属元素の堆積物への負荷量の変動の可能性も考えられるが、上述のように、マンガンと他の重金属元素の堆積物内での続成過程における化学的挙動の違いによるものと思われる。

F-HAC中のマンガン含有量は約60cmの深さから表層に向かって増加し、マンガン全含有量の分布は主にF-HAC中のマンガン含有量の分布に支配されている。F-HAC中にはマンガンの不安定な水和酸化物や酸化物の他に炭酸塩などが含まれるが、分別溶解法によってこれらを分けることは今のところ不可能である。しかし、Kitano et al. (1981) は、大阪湾中央部から採取された堆積物中の炭酸塩の量は小さく、マンガンが炭酸塩の形で堆積物中に存在する量は無視し得る程小さいと指摘しており、F-HAC中のマンガンは主として大変不安定な水和酸化物として表層に濃縮しているマンガンと考えられる。

全鉄含有量は表層80cmを除いてほとんど一定値を示しており、その値は約3.1%である。しかし、表層部ではわずかに増加がみられ、その平均値は3.5%であった。主要金属元素である鉄は堆積物中で90%近くが堆積後の続成過程でも比較的安定に存在するケイ酸塩の格子中に含まれている。しかも全含有量が非常に高いので人間活動に伴う負荷があっても鉛直的な全含有量の分布に影響はしないと考えられる (松本、横田, 1980; Kitano et al., 1981; Hoshika and Shiozawa,

1984a)。しかし、深層部におけるF-HAC、F-HClおよびF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中の鉄含有量の合計が全含有量の10%程度とほとんど一定であるのに対し、表層部でのそれは30%にも達する。このことは、大阪湾においては鉄についても汚染があると考えべきであろう。

ニッケルおよびクロムの全含有量の鉛直分布を、Fig. 42に示す。ニッケルについては、表層部(0~12cm)でのわずかな増加を除けば試料全体を通じての大きな変化はない。20cm(1950年代末期)以深ではほぼ一定値を示しており、その平均値は55mg/kgである。一方、表層部の平均含有量は60mg/kgで深層部に比べやや高い。クロム含有量は約50cm(1800年代末期)を境に表層部で高く、深層部で低い値を示す。深層部はほぼ一定値を示しており、その平均値は60mg/kgである。一方、表層部の平均含有量は約80mg/kgで深層部に比べ高い値を示す。表層部における高い値は汚染によるものと考えられるが、表層部では鉛直混合が認められているので、汚染の詳細な推移を読み取ることはできない。また、深層部の一定値はバックグラウンド値と考えられる。

#### (c) 重金属元素の水平分布

先に述べた銅、亜鉛、マンガンおよび鉄について、水平的な拡がりをも別溶解法を用いて検討する(Hoshika and Shiozawa, 1985 in press)。Fig. 43(A, B)によると銅および亜鉛含有量の分布は湾の北東部から東部にかけて高く、海峡部に向かって低くなっている。これは、大阪湾への汚染物質の排出源が湾奥部から東部沿岸地域に集中していること、また、湾内水の流れも弱いために、汚染物質含有量の分布は、排出源で高く排出源から離れるにしたがって低くなる典型的な拡散支配型のパターンを示している。全銅および全亜鉛含有量の水平分布は主にF-HACとF-HCl中の含有量の分布に支配されているように見える。

海峡部近くの砂質堆積物中の銅、亜鉛、ニッケルおよびクロムの全含有量は5mの柱状堆積物試料で見積もられたバックグラウンド値よりむしろ低い値を示す。これは、F-HF中における含有量が、湾奥部から海峡部に向かって小さくなることから、粒度組成などが異なることにより大阪湾でのバックグラウンド値が水平的にも異なる可能性を示唆しているのかも知れない。全マンガン含有量の分布(Fig. 43(B))は他の重金属元素の分布と大きく異なり、低酸素化のみられる湾奥部で小さく、酸化的な中央部で高い傾向が認められる。これは、堆積後の還元環境でマンガンが再び水中に回帰し再分布するためである(Tsunogai and Uematsu, 1978; Yeats et

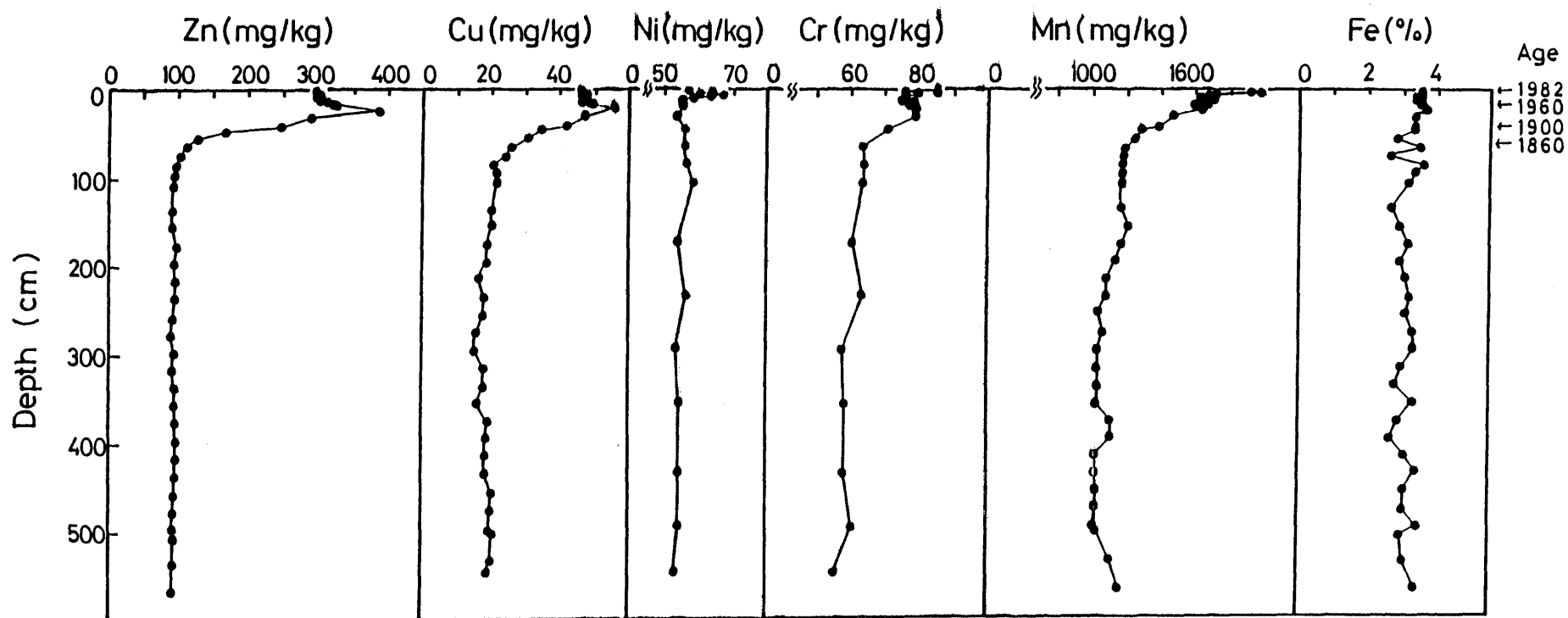


Fig. 42 Vertical profiles of total copper, zinc, nickel, chrome, manganese and iron and the estimated age of sediment core section at Osaka Bay.

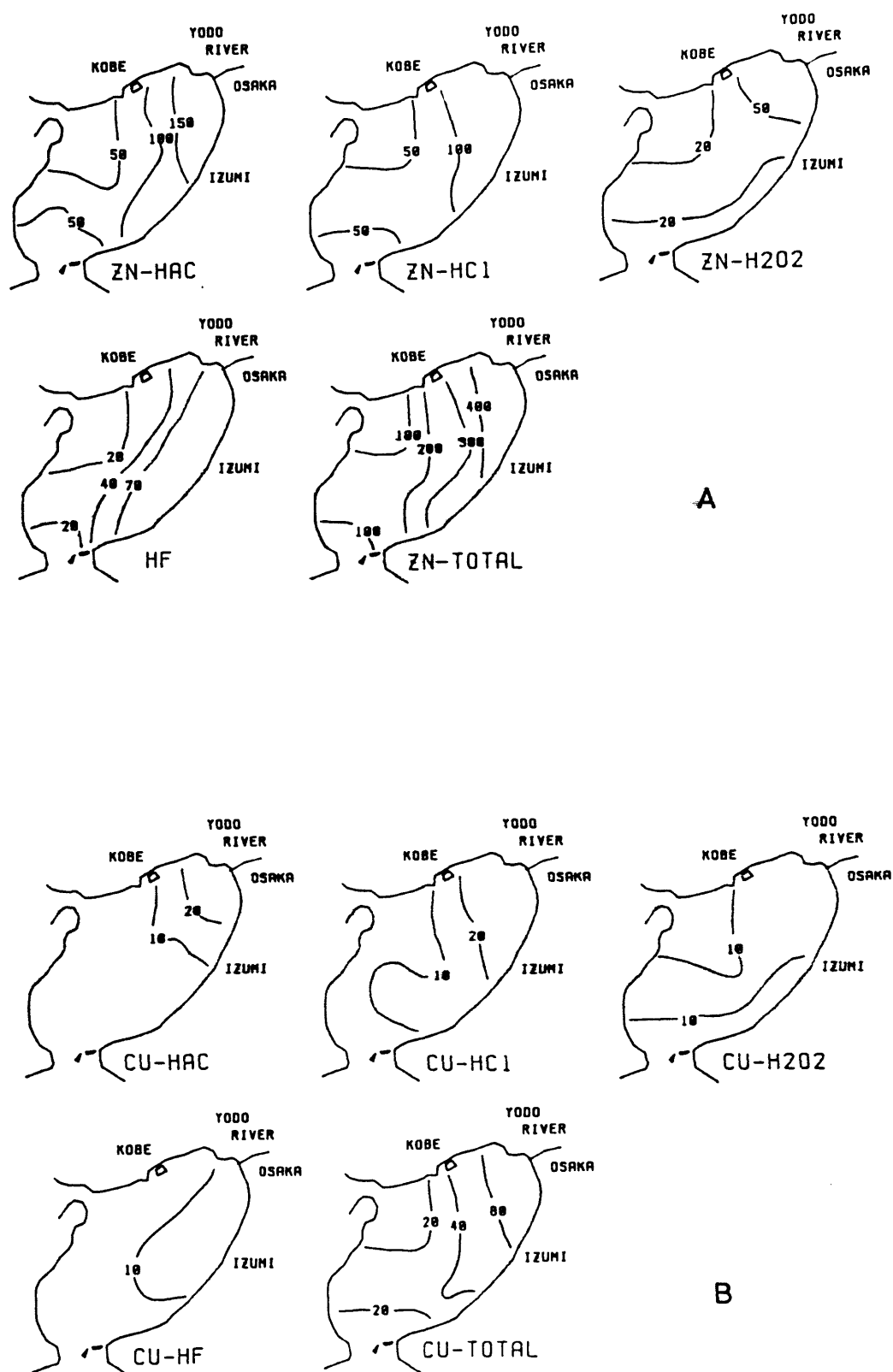


Fig. 43 Horizontal distribution of zinc (A), copper (B), manganese (C) and iron (D) contents in 10 % HAC soluble, 0.1 M HCl soluble, 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soluble, HF soluble fractions and total contents of surface sediments samples (0-1 cm) from Osaka Bay.

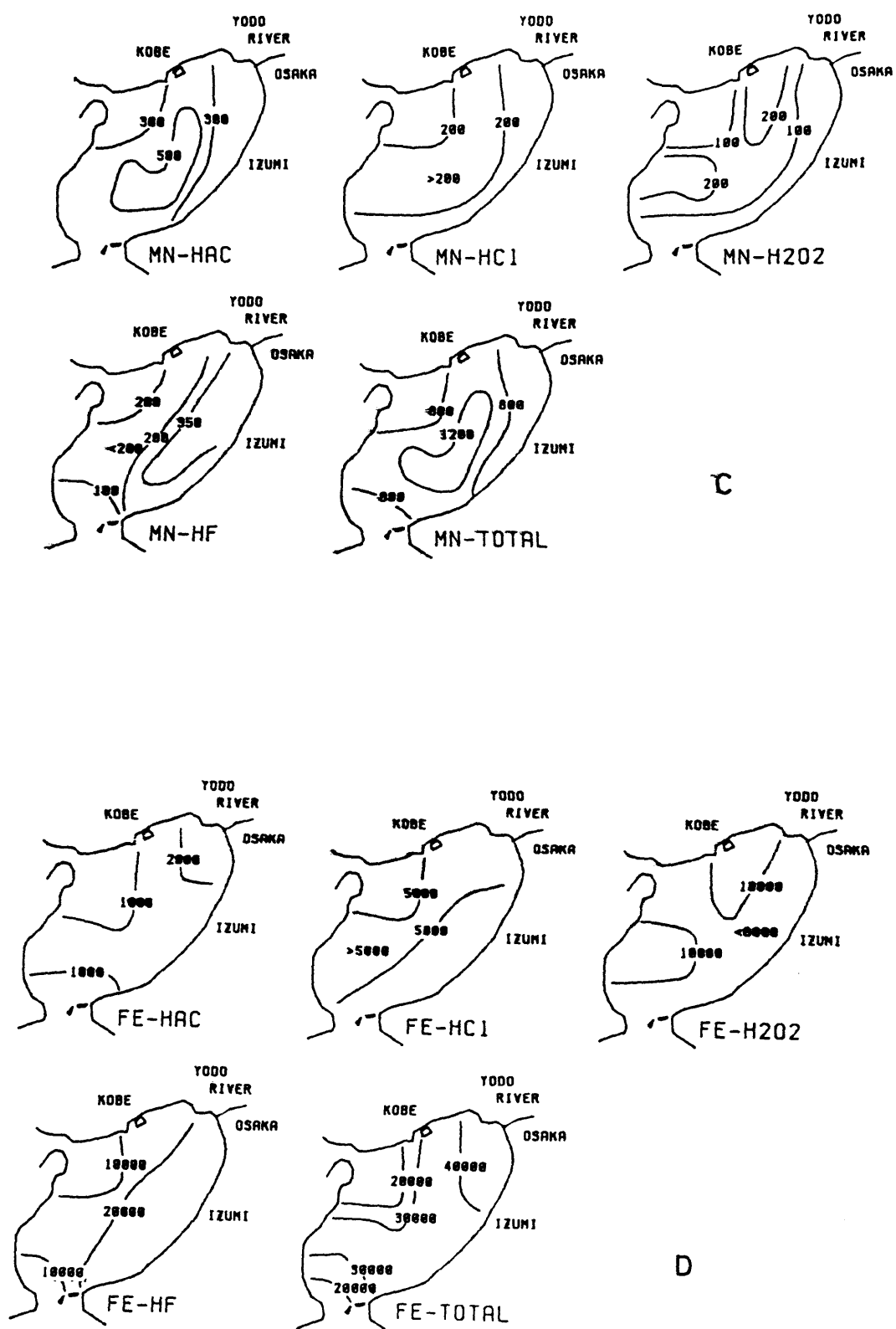


Fig. 43 continued

a l. , 1979)。一方、海峡部での低い全マンガン含有量は、そこが酸化的堆積環境であることから考えると、バックグラウンド値そのものが低いためと思われる。全マンガン含有量の分布は、F-HACとF-HClのマンガン含有量によく似た分布を示している。しかし、F-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に一つの特徴的な分布が認められる。すなわち、F-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中の高いマンガン含有量は、同じフラクションの高い鉄含有量が認められる堆積物中（Fig. 43（D））で認められる。これは、次章で詳しく述べるように、マンガンが安定な硫化鉄（FeS<sub>2</sub> : pyrite）と結びついて存在する可能性があることと関連していることによるものであろう（Masuzawa and Kitano, 1982 ; Hoshika et al. , 1985a in press）。

#### 3.4.7 その他の海域

伊予灘（Fig. 3）は、瀬戸内海で最も断面流量の大きい豊後水道に通じているため、海底の大部分（97%）はMdφ4以下の砂でおおわれている。東部の松山沖でわずかにMdφ4以上のシルトが分布している。安芸灘（Fig. 3）は伊予灘および来島海峡に通ずる海域で、その海底の約80%が砂でおおわれており、その粒度組成からもわかるように主要な堆積域ではない。得られた柱状堆積物は25～30cmと短い。安芸灘では最深部の銅および亜鉛含有量はそれぞれ20および100mg/kgであり、ほぼバックグラウンド値であると思われる。堆積物中の銅および亜鉛含有量の増加は1920年頃から始まり、表層部で最大30および185mg/kgを示す。しかし、表層部10cmでは混合が認められるため、近年の汚染の経緯については論議できない。伊予灘で得られた堆積物の最下部（25cm）はおおよそ1910年頃に相当し、その時期の銅および亜鉛含有量はそれぞれ25および110mg/kgである。この値は距離的にも近い安芸灘のバックグラウンド値から考えると、当海域ではすでに堆積物汚染が始まっていると考えられるが、表層部における銅および亜鉛含有量の最大値はそれぞれ30および145mg/kgであり、汚染の度合いは低いものと考えられる。

#### 3.4.8 重金属元素のバックグラウンド値の評価

第2章でも述べたように、堆積物汚染は、海水に放出された汚染物質が吸着等により粒子化され最終的に堆積物へ移行することにより生じる。このような汚染物質の堆積機構は懸濁粒子の大きさや比重あるいはそれらを運搬する海水の流れにより支配される。しかし、

それは汚染物質に限られたことではない。人間活動のない自然状態下でも、各種元素は、前述のような要因によりある含有量で堆積物に分布する可能性があると考えられる。すなわち、各海域に供給され堆積する物質の違いがバックグラウンド値の違いとして現れるのであろう。大阪湾（Hoshika and Shiozawa, 1985c in press）、播磨灘（星加ら, 1983）および広島湾（Hoshika and Shiozawa, 1984a）で推定された重金属元素の同一海域内でのバックグラウンド値の違いは、これらのことを示唆するものと思われる。しかし、ひうち灘における銅や大阪湾における亜鉛のように汚染の開始が早い海域では、バックグラウンド値に達する十分な深さまで試料採取ができていないと思われる場合がある。

そこで、本節では大阪湾、ひうち灘および周防灘で採取された6 mおよび2.6 mの柱状試料から推定された重金属元素のバックグラウンド値を瀬戸内海東部、中部および西部海域における平均的な値としてTable 6にまとめた（Hoshika and Shiozawa, 1985c, 1984b, 1985b）。マンガンについては、その化学的性質から考えて他の重金属元素と同様にバックグラウンド値を推定することには問題がある。そこでTable 6には約100 cm以深の平均値を示した。各重金属元素のバックグラウンド値は、大阪湾やひうち灘の間ではほぼ同じ値を示すが、周防灘では、鉄を除いていずれも1/2から2/3の低い値を示している。これは非常に興味深い。その原因として、瀬戸内海堆積物の起源と考えられる、周辺部地域における洪積地層や沖積地層などの鉱物組成が異なることも考えられるが、詳しいことは不明である。

### 3.5 汚染物質の堆積物負荷量の算定

汚染物質の堆積物への負荷量は、堆積速度（ $\text{g}/\text{cm}^2\text{yr}$ ）に堆積物中の汚染物質濃度（ $\text{mg}/\text{kg}$ ）と堆積面積を掛けることにより求められる（松本, 1979; Hoshika and Shiozawa, 1984a）。第2章で述べたように、汚染物質が分布する海域は停滞性の強い、微細粒子の堆積域に限られる。そこで、堆積粒子の中央粒径値（ $Md\phi$ ）が4以上の泥で被われている海底を汚染物質の堆積域とした。その面積はTable 1に示されている。そして、各海域の堆積域を、Fig. 29（A-F）に示すように測点を中心とした海域に区分し、各ブロック毎の負荷量を計算し、それらを合計することにより各海域の負荷量を求めた。1980年現在の負荷量の値をTable 7に示す。（ ）内は海水中の現存量を示す。但し、SS、T-NおよびT-Pは夏季の値で

Table 6 Background levels of Zinc, Copper, Nickel, Chrome, mandanese (mg/kg) and iron (%) in the sediments of the Seto Inland Sea.

Area \ Element	Zn	Cu	Ni	Cr	Fe	Mn
Osaka Bay	95	20	55	60	3.1	1100
Hiuchi-Nada	90	20	50	60	3.3	1000
Suo-Nada	65	10	35	35	3.2	350



Table 7 Sedimentary amounts of SS, Zn, Cu, Ni, Cr, Fe, T-N, T-P and Org.-C into the sediments of the Seto Inland Sea on 1980 (ton/yr).  
( ): Standing stock in the seawater (ton). SS:  $\times 10^6$

Area	Element	SS	Zn	Cu	Ni	Cr	Fe	T-N	T-P	Org.C
Osaka Bay		2.0 (0.3)	550 (60)	90 (30)	140	180	70,300 (400)	4,400 (14,100)	800 (1,700)	55,200
Harima-Nada		4.1 (0.4)	810 (130)	120 (50)	190	310	147,600 (300)	9,000 (15,200)	1,600 (3,500)	92,500
Bisan Seto		- (0.1)	- (70)	- (20)	-	-	- (100)	- (5,700)	- (700)	-
Hiuchi-Nada		3.8 (0.2)	780 (90)	210 (30)	190	250	118,200 (100)	7,800 (7,600)	1,500 (1,100)	120,000
Hiroshima Bay		2.3 (0.1)	440 (50)	70 (10)	80	90	68,800 (500)	5,200 (6,700)	800 (900)	51,100
Aki-Nada		0.2 (0.1)	30 (30)	10 (20)	10	10	5,800 (200)	400 (7,600)	100 (900)	3,200
Iyo-Nada		0.6 (0.8)	60 (230)	10 (80)	20	30	1,600 (100)	500 (50,700)	200 (5,500)	4,900
Suo-Nada		4.7 (0.3)	700 (20)	100 (30)	160	190	151,600 (100)	8,700 (20,400)	1,700 (2,400)	94,000
Beppu Bay		0.9 (0.1)	130 (10)	20 (10)	30	30	23,600 (100)	2,000 (5,100)	300 (700)	23,800
Seto Inland Sea		18.6 (2.4)	3,500 (690)	630 (280)	820	1,090	587,500 (1,900)	38,000 (113,100)	7,000 (17,400)	444,700

ある。

しかし、Fig. 32 (G; A) に示すように、備讃瀬戸で採取された柱状試料中の<sup>210</sup>Pbは混合されており、堆積速度を求めるには至らなかったため、負荷量の計算はできない。備讃瀬戸の堆積面積は瀬戸内海全域の3%以下であるため、瀬戸内海全域の負荷量の計算にはその程度の誤差が含まれる可能性がある。また、年代決定された柱状堆積物試料を用い、各年代毎の堆積物への負荷量を計算すれば、負荷量の変遷が明らかになる。

Fig. 44は銅および亜鉛に関して、こうして求められた瀬戸内海における堆積物への負荷量の歴史的変化を示したものである。それによると、重金属元素の負荷はすでに1800年代の後半から始まっているが、これは主にひうち灘および大阪湾への負荷によるものである。負荷は1900年代の前半から急速に進み、1970年前後を境に横ばい、もしくは減少する傾向がみられている。汚染される以前の堆積物への負荷量（自然負荷量；

Fig. 44の左側の点で示される）は銅320 t o n / y rおよび亜鉛1,800 t o n / y rであり、1980年現在の堆積物への人為的負荷量（全負荷量と自然負荷量との差で表される）は銅310 t o n / y rおよび亜鉛1,700 t o n / y rで、1980年現在、両元素ともそれぞれ人為および自然負荷量はほぼ等しい。瀬戸内海全域における堆積面積当たりの堆積物への銅および亜鉛の人為的負荷量（1980年度）は0.034 t o n / k m<sup>2</sup> y rおよび0.18 t o n / k m<sup>2</sup> y rである。海域別では大阪湾での亜鉛0.34 t o n / k m<sup>2</sup> y r、ひうち灘での銅0.063 t o n / k m<sup>2</sup> y rが著しく大きく、大阪湾における亜鉛そしてひうち灘における銅の汚染が進んでいることがわかる。

一方、汚染が始まって以来の銅および亜鉛の総堆積量を計算し、堆積物の汚染度を推定した。人為的な重金属総堆積量（S）は次式で与えられる（松本、横田，1978）。

$$S = \int_0^{\infty} (C - C_{\infty}) \rho_s (1 - \phi) dz$$

ここで、Cは堆積物中の重金属元素含有量、 $C_{\infty}$ はバックグラウンド値、 $\rho_s$ は堆積物の密度、そして $\phi$ は空隙率である。1900年以來の瀬戸内海への銅と亜鉛の人為的総堆積量はTable 8に示すように、銅で18,900 t o n、亜鉛で94,000 t o nであり、これは、自然総堆積量20,700および121,000 t o nのそれぞれ90および80%に相当している。また、Md $\phi$ 4以上のシルトが占める海域面積で割ると、瀬戸内海全域における単位堆積面積当たりの人為的総堆積量はそれぞれ2 t o n / k m<sup>2</sup>および10 t o n / k m<sup>2</sup>となる。大阪湾の銅および亜鉛とひうち灘の銅がこの瀬戸内海全域の平

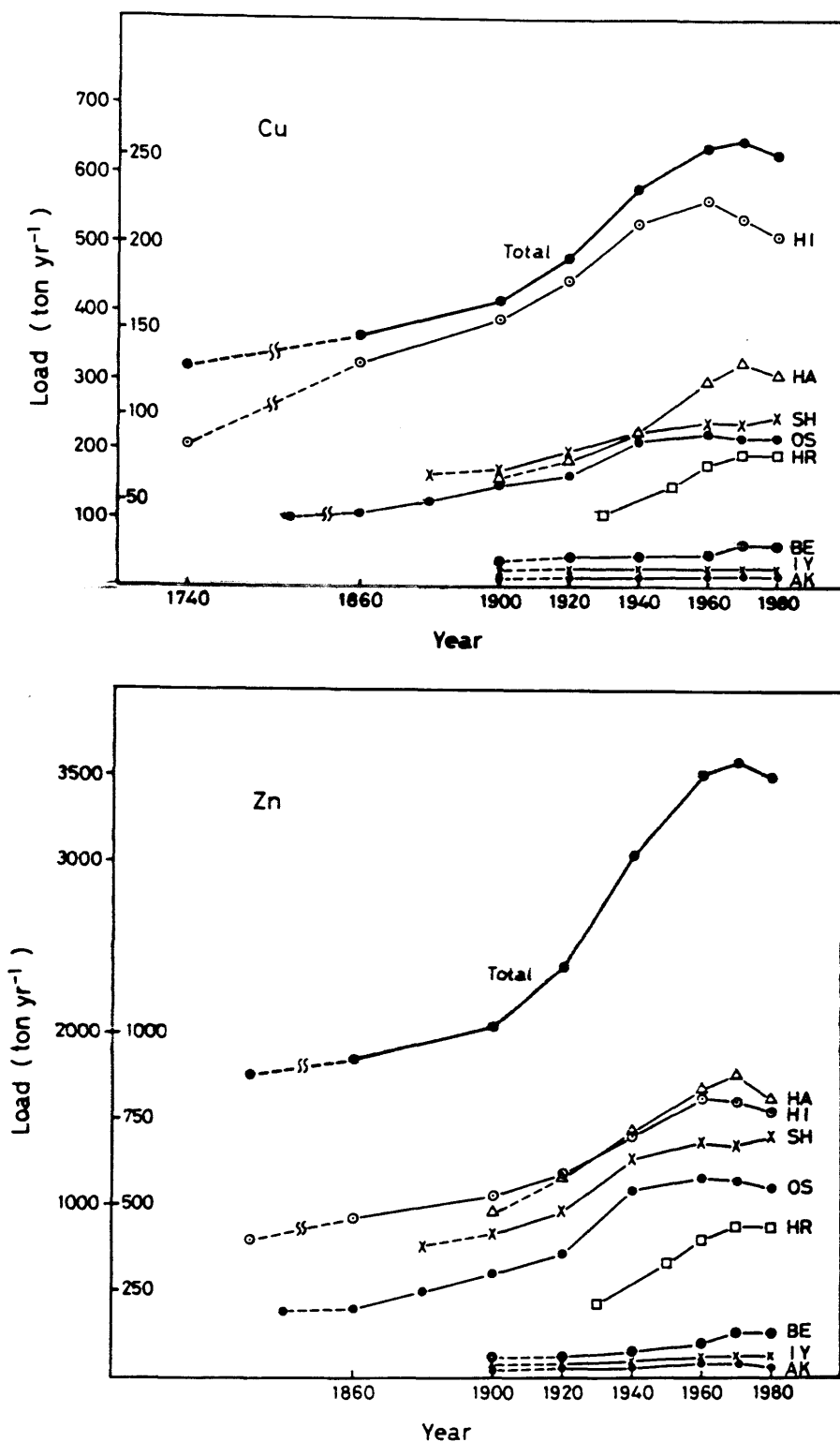


Fig. 44 Changes in copper and zinc loads into sediments of the Seto Inland Sea.

Table 8 Sedimentary amounts of copper and zinc in the sediment of the Seto Inland Sea since the year 1900 (ton).  
( ): ton/km<sup>2</sup>

Area	Anthropogenic input amount		Natural input amount	
	Cu	Zn	Cu	Zn
Osaka Bay	3,000(3)	23,000(21)	3,100(3)	16,000(15)
Harima-Nada	2,900(2)	19,000(10)	3,900(2)	31,000(16)
Hiuchi-Nada	9,200(5)	22,000(11)	6,200(3)	28,000(14)
Hiroshima Bay	1,300(2)	9,000(10)	2,000(2)	11,000(13)
Aki-Nada	100(1)	1,000( 6)	300(2)	1,000( 6)
Iyo-Nada	200(2)	1,000( 9)	400(4)	2,000(18)
Suo-Nada	1,900(1)	17,000( 7)	3,900(2)	29,000(12)
Beppu Bay	300(1)	2,000( 5)	900(2)	3,000( 7)
Seto Inland Sea	18,900(2)	94,000(10)	20,700(2)	121,000(13)

均値を大きくうまわっている。Table 8からもわかるように、大阪湾の亜鉛とひうち灘の銅について人為的総堆積量が自然総堆積量を大きくうまわっている。また大阪湾における銅および亜鉛の単位面積当たりの人為的総堆積量は、東京湾（松本、横田，1977）のそれにほぼ等しく、日本を代表する二大都市に囲まれた大阪湾と東京湾の汚染がほぼ同じような規模で進んだことは興味深い。

### 3.6 まとめ

(1) 瀬戸内海の47地点で柱状堆積物を採取し、堆積速度の測定と堆積物の年代決定を行なった。堆積速度は0.11から0.38 g/cm<sup>2</sup>yrの範囲にあり、その平均値は0.2 g/cm<sup>2</sup>yrである。大きい堆積速度は河口域や厚い沖積世堆積物が分布する海域で認められ、一方、小さい堆積速度は流れの速い海域や、明瞭な環流が存在する場合、その周辺部海域で認められた。

(2) 瀬戸内海堆積物の銅および亜鉛の汚染については、ひうち灘ではすでに1700年代中期から銅汚染が、大阪湾では1800年代初期には亜鉛汚染が始まっていることが明らかになった。その他の海域ではほぼ1900年代前半から始まっている。しかし、いずれの海域でも汚染は1970年頃を境に横ばいもしくは減少する傾向が認められる。ニッケルおよびクロムについては堆積物表層部で汚染が認められるものの、バックグラウンド値に対し、それぞれ最大で1.2倍、1.4倍であり、銅の3.1倍および亜鉛の4.1倍に較べると小さい。

(3) 瀬戸内海の東部、中部および西部海域におけるシルト質堆積物の重金属元素全含有量のバックグラウンド値を明らかにした。銅、亜鉛、ニッケル、クロムおよび鉄のバックグラウンド値は、東部海域ではそれぞれ20、95、55および60 mg/kgと3.1%、中部海域ではそれぞれ20、90、50および60 mg/kgと3.3%、そして西部海域ではそれぞれ10、65、35および35 mg/kgと3.2%と推定された。

(4) 別府湾々奥部ではここ20年間の平均堆積速度はそれ以前より約3倍大きくなっていることが明らかになった。これは湾奥部沿岸地域における埋め立てや、沿岸海域の富栄養化にともなって沈降性物質の湾奥部堆積物への負荷が急増したためと推測される。このことは、別府湾々奥部の海水および堆積物における強い還元環境の成因として重要な役割を果たしたものと考えられる。

(5) 大阪湾堆積物中の重金属元素の分別溶解の結果によると、汚染に係わる銅および亜

鉛は主に10% HAc、0.1 M HCl および30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に溶出される構成成分に含まれる。これらの試薬溶液で溶出する構成成分は、鉄、マンガン水和酸化物や酸化物と鉄の硫化物と考えられる。これら各構成成分中の含有量の和が全含有量に対する割合は、非汚染時には銅が45%、亜鉛が20%であるのに対し、現在のそれはそれぞれ75%、および70%に達している。

(6) 1980年現在の汚染物質の堆積負荷量は、銅630、亜鉛3,500、ニッケル810、クロム1,100、鉄587,000、T-N 38,000、T-P 7,000、SS  $20 \times 10^6$  およびOrg-C  $4 \times 10^5$  ton/yrである。銅および亜鉛負荷量のうちそれぞれ310および1,700 ton/yrが人間活動によるものである。

また、1900年以來の銅および亜鉛の人為的総堆積量は、それぞれ18,900および94,000 tonであり、これは自然総堆積量のそれぞれ90および80%に相当している。

## 第4章 沿岸海域における堆積環境の変動に ともなう物質の挙動

—別府湾をモデルフィールドとして—

### 4.1 はじめに

1900年代に入り、人間活動の著しい増加にともなって、海域に放出され続けた汚染物質は、海水を汚濁し、やがて堆積物へと移行することにより堆積物汚染を引き起こした。なかでも海域の富栄養化にともなって大量に生産される沈降性の有機懸濁物は、沿岸海域では未分解のまま底層水や堆積物へ移行するケースが多いと考えられる。その量は、有機炭素でみると表層での有機物生産量のおよそ20%近くにもなるともいわれる（半田ら，1984）。これらの有機物は底層水中あるいは堆積後の分解過程で酸素を消費するため、安定な水温躍層が形成される瀬戸内海のような停滞性海域の底層水中では低酸素水塊が出現するようになった（村上，1976；塩沢ら，1984；半田ら，1984）。

なかでも、3.4.5項で述べたように、特異的な物理環境にある別府湾（Fig. 29（E））は、およそ20年前から夏季に底層水中で硫化水素が発生する程の強い還元環境が形成されるに至っている（塩沢ら，1977；Hoshika et al.，1978）。この現象は冬季循環期には消滅し、水質に顕著な季節変動があることが認められている（塩沢ら，1977；Hoshika et al.，1978；Kawana et al.，1980；Yamaoka et al.，1983）。

このような水環境の酸化還元変化過程で、マンガンは特徴的な挙動を示す元素として知られ、それらに関する多くの研究が報告されている（Spencer and Brewer，1971；塩沢ら，1977；Kremling and Petersen，1978；Yeats et al.，1979；Emerson et al.，1979；Kremling，1983）。一方堆積後の続成過程においても、酸化的な表層堆積物中でのマンガンの濃縮（Manheim，1961；Lynn and Bonatti，1965；Li et al.，1969；Sundby，1977）、還元環境下での沈積（Lynn and Bonatti，1965；Calvert and Price，1970；Suess，1979；Sakata et al.，1982；Pedersen and Price，1982）や水中への回帰（Graham et al.，1976；Grill，

1978; Shiozawa et al., 1981; Trefry and Presley, 1982; Uematsu and Tsunogai, 1983; Hamilton-Taylor and Price, 1983) に関するものなど多くの報告がある。

3. 4. 5項でも述べたように、別府湾々奥部の海域は汚染の進行により水質に大きな季節変動が認められるに至った。その意味で、別府湾は、海域の酸化還元環境の変化にともなう物質の動きを考える一つのモデルフィールドであり、その水質や堆積環境を明らかにすることは、瀬戸内海の汚濁予測を行なううえでの一つの具体例を示すことにもなると考えられる。そこで本章では別府湾における水質の季節変動を明らかにするとともに、水質および堆積物の酸化還元の変化過程における重金属元素の挙動について特にマンガンを中心に考察を行なう(塩沢ら, 1977; Hoshika et al., 1978; Hoshika et al., 1985a in press)。

## 4. 2 水質の季節変動とマンガンの挙動

### 4. 2. 1 調査および分析方法

別府湾における調査は1976年7、8、9、10および11月と1977年3、10および12月に、水温、溶存酸素、海水中のマンガンなどの季節変動を調べる目的で行なわれた(塩沢ら, 1977)。さらに1981年8月と12月には、水温躍層付近にみられる高濃度の粒子態マンガンの存在量やその形態、表層堆積物中の重金属元素の分布および堆積環境の異なる湾奥部と湾口部における堆積物中での続成過程におけるマンガンの挙動の違いを調べる目的で調査が行なわれた(Hoshika et al., 1985a)。

調査はSTDメーターによる水温および塩分の鉛直分布の測定、バンドンあるいはナンゼン型採水器を用いた海水試料の採取、そしてスミスおよび1m柱状採泥器を用いた採泥からなっていた。海水試料は採取後直ちにpHとEh値が測定された。pHとEh値は、それぞれ通常のガラス電極および白金電極による起電力をpH-mVメーターにより測定した。溶存酸素はウィンクラー滴定法(Carpenter, 1965)、硫化水素は当初はヨウ素滴定法、後にはメチレンブルー比色法(Cline, 1969)により定量された。

採取された海水は船上において直ちに0.45  $\mu$ mのミリポアフィルターでろ過され、精密分析用特級塩酸でpH2に調整された。ろ液中の重金属元素は実験室においてDDT



C-MIBKで抽出され、原子吸光法によって定量された。底層水中のマンガンはろ過後直ちにホルムアルドキシム法 (Brewer and Spencer, 1971) により比色定量された。フィルター上の残渣は100mlビーカー中で濃硝酸5mlを加え水浴上で蒸発乾固し、さらに濃塩酸2mlを加え蒸発乾固したのち、pH2の塩酸溶液で10mlとした。溶液中の重金属元素は粒子態金属元素として原子吸光法で定量された (平田、滝村, 1976)。

#### 4.2.2 水質の季節変動

8、11および3月における水温の鉛直分布をFig. 45に示す。8月には表層から10mまでの間に水温差約4℃の水温躍層が存在する他に、50mから60mにかけて温度差約7℃の大きな水温躍層が存在する。11月には表層部の水温躍層は消滅し、底層部の水温躍層は8月の観測時より約10m低下するが、温度差はほとんど変化していない。3月には底層部の水温躍層も消滅している。

Fig. 46に示すように、底層水の溶存酸素濃度は3月を除いて低酸素化の傾向が顕著に認められる。とくに11月では、溶存酸素濃度は水温躍層の始まる約60mから急激に減少し、62m層では0.5mg/lとほぼ無酸素状態に近い。11月における海水のpHとEh値および硫化水素濃度の鉛直分布をFig. 47に示す。それによると、およそ60mを境にして上層の海水は酸素を含んだ酸化的環境であるのに対し、底層の海水は溶存酸素はほぼ0で硫化水素を含み、Eh値が上層に較べ約300mVも低い還元的環境にあることがわかる。11月から3月の間に水温躍層は消滅し、底層水と酸素を含む上層との混合が活発となり、底層の無酸素状態が解消される。このような水質の季節変動は、下部水温躍層が形成され、50~60m以上の水深をもつ湾奥部海域でのみ認められている (塩沢ら, 1984b)。

#### 4.2.3 海水中のマンガンの季節変動と挙動

海水中のマンガンの分析結果をTable 9に示す。成層期中期から後期にかけて溶存態マンガン濃度は酸化的な上層海水中で0 (<0.5) ~ 4.6 μg/l (平均1.6 μg/l) である。しかし成層期中期から底層水中で濃度が増加しはじめ、Fig. 48に示すように、成層の後期には硫化水素を含む底層水中で約1200 μg/lの高濃度に達している。このように低酸素化が認められる海域の底層水中に存在するマンガンの大部

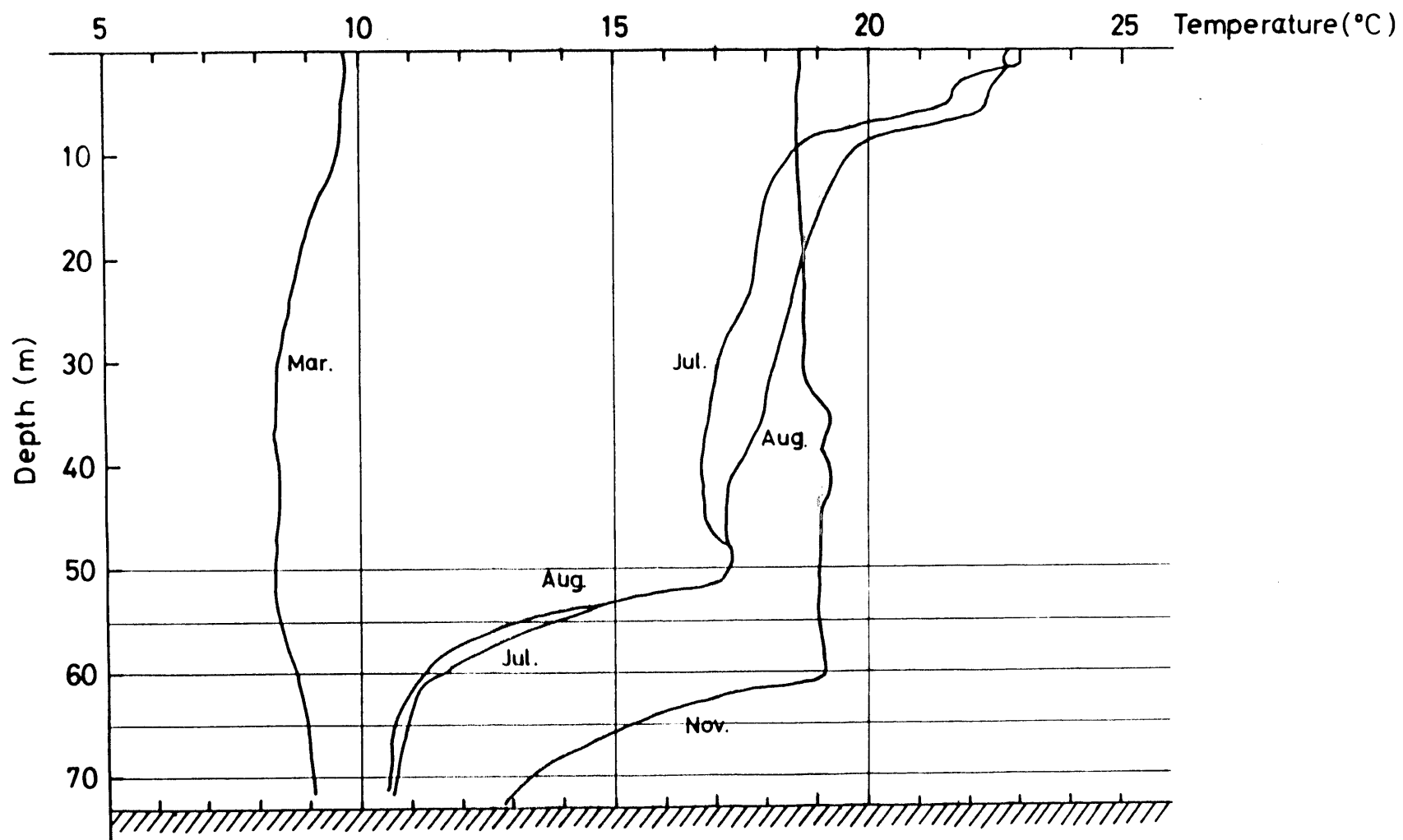


Fig. 45 Vertical profiles of temperature in Beppu Bay, August and November 1976, and March 1977.

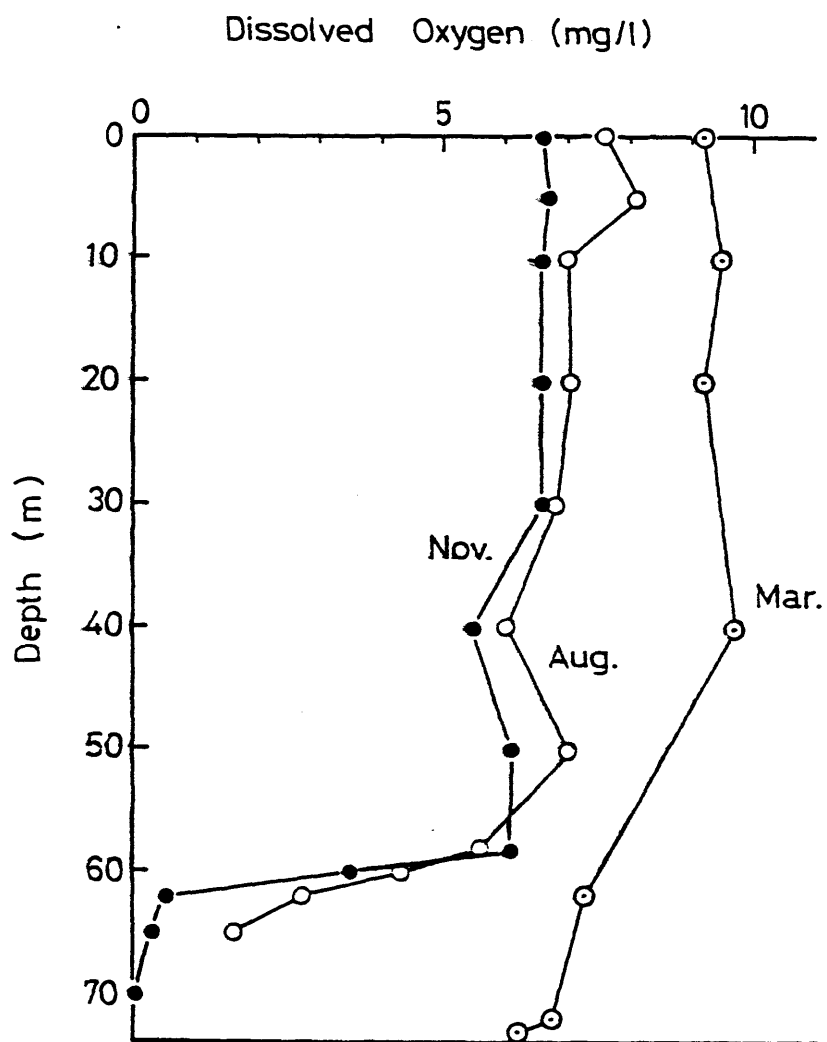


Fig. 46 Vertical profiles of oxygen in Beppu Bay, August and November 1976, and March 1977.

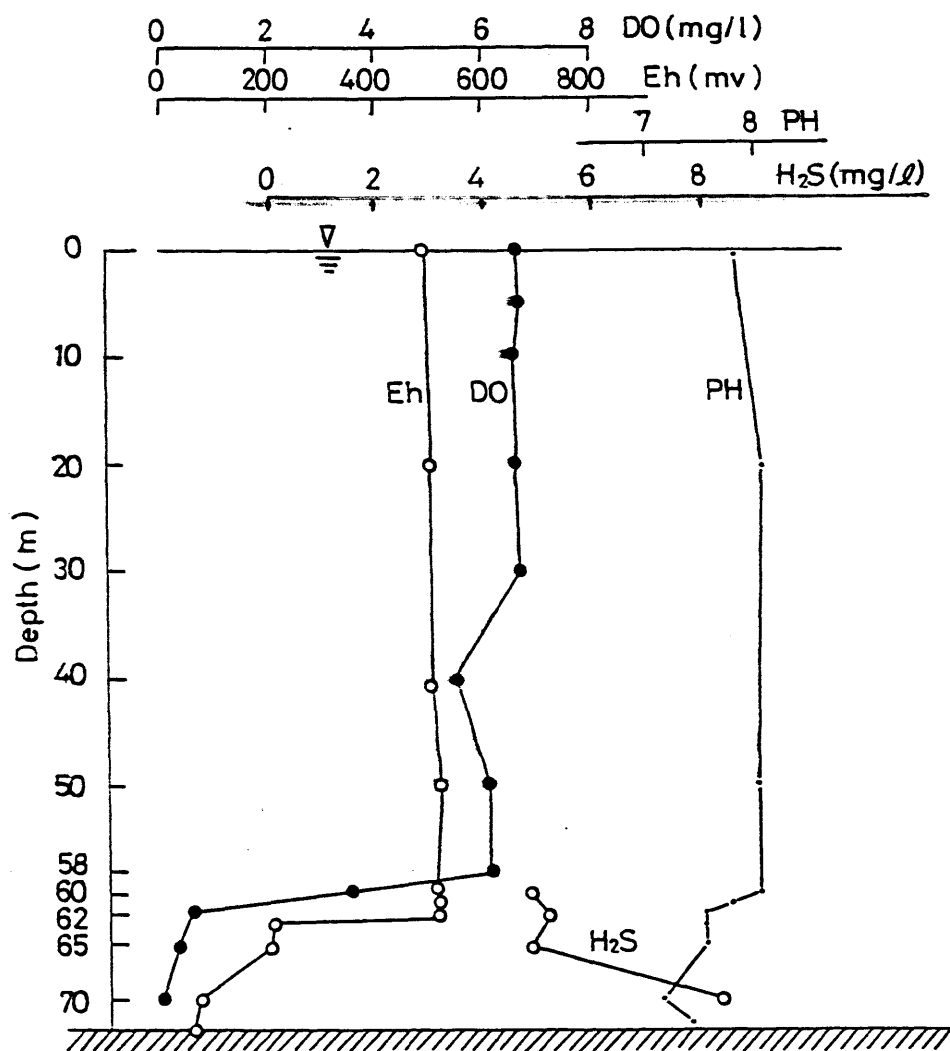


Fig. 47 Vertical profiles of oxygen, Eh, Ph and hydrogen sulfide in Beppu Bay, November 1976.

Table 9 Concentrations of manganese in water of Beppu Bay and the seasonal variations ( $\mu\text{g/l}$ ).

Depth (m)	Dissolved Mn					Particulate Mn				
	July	Aug.	Oct.	Nov.	Mar.	July	Aug.	Oct.	Nov.	Mar.
0	4.6	1.2	2.0	1.5	3.3	1.6	6.1	1.3	3.2	0.7
5		3.0		1.0			1.0		3.0	
10	0.6	2.4	0.8	1.0	3.3	1.8	1.4	3.3	2.8	0.7
20	<0.5	1.2	1.8	<0.5	1.0	1.6	1.0	3.0	3.0	1.3
30	1.2	1.8	1.6	<0.5	1.0	1.8	7.3	3.6	5.6	
40	<0.5	3.6		0.5	0.5	1.8	5.2		3.2	5.7
50	2.0	3.6	50	1.0		3.4	2.8	28	3.5	
58		1.8	70*	1.5			67	98	3.2	
60	2.0	10*	480*	1.5		3.1	33	95	3.2	
61				1.0					5.6	
62		5*	270*	560*	1.0		149	67	127	10
63				1,070*					5.8	
65		10*	880*	1,240*			177	2.0	0.7	
70	10*	320*	1,200*	1,220		123	115	0.7	1.4	
72					0.5					10
72.5				1,150*					0.2	
73					1.0					16.8

\* : Colorimetric data  
Without \* : AAS

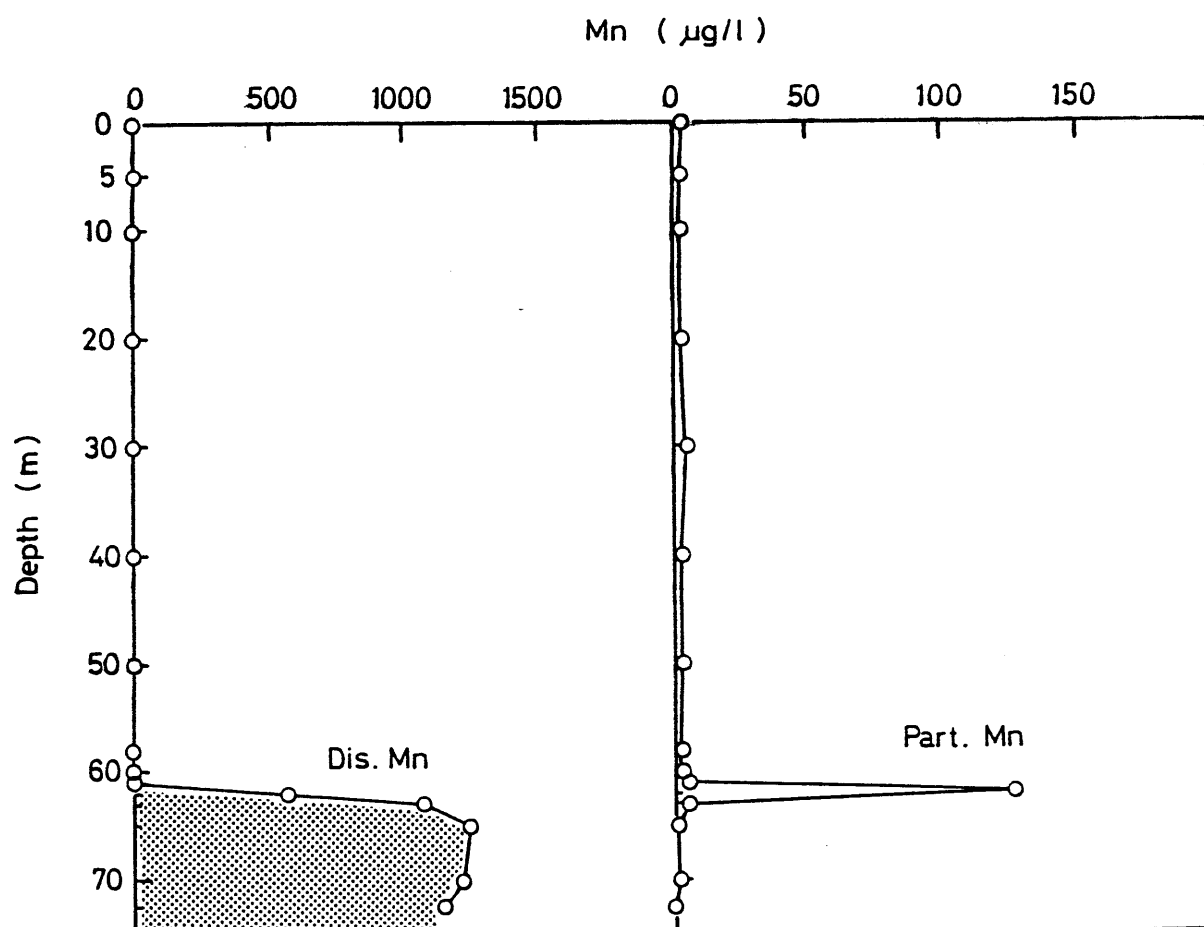


Fig. 48 Vertical profiles of dissolved and particulate manganese in Beppu Bay, November 1976.

分は堆積物から溶出したものと考えられる (Graham et al., 1976; Kremling and Petersen, 1978; Emerson et al., 1979; Shiozawa et al., 1981; Uematsu and Tsunogai, 1983)。しかし循環期である3月には底層水中に $1\mu\text{g}/\ell$ 程度のマンガンしか認められない。一方粒子態マンガンは、成層期に $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{S}$ 境界面の直上数mの間の海水で、 $100\mu\text{g}/\ell$ 以上の高濃度で存在する (Fig. 48)。しかし3月には底層部で $10\mu\text{g}/\ell$ 程度の濃度が認められているにすぎない。

$\text{O}_2 - \text{H}_2\text{S}$ 境界面におけるマンガンのこの特徴的な分布は、底層水が定常的な無酸素状態である黒海で認められている (Spencer and Brewer, 1971; Spencer et al., 1972)。これは、硫化水素を含む還元的な底層水中の溶存マンガンが上方に拡散し、 $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{S}$ 境界面上で酸化されて粒子態となるためと考えられている (Spencer and Brewer, 1971)。この粒子態マンガンは沈降によって無酸素水中に入り、還元され再び溶解する。したがって、 $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{S}$ 境界面では、溶存態マンガンの上方への拡散と酸化そして粒子態マンガンの沈降と溶解が同時に起こっているものと考えられる。

Fig. 49に示すように、別府湾々奥部における底層水々柱のマンガン存在量は7月頃から増加し始め、11月から12月頃に比較的一定値を示し、3月頃の水溫躍層消滅にともなってほとんど0になる。これらマンガンの大部分は堆積物から溶出したものと考えられ、その総量は底層水の単位水柱あたり年間 $1500\mu\text{g}/\text{cm}$ にも達する。堆積物からの溶出は、季節とともにまた年によっても多少異なるが、この溶出量を溶出期間で割ることにより $10\sim 13\mu\text{g}/\text{cm day}$ の平均的溶出速度が得られる (塩沢, 1977; Kawana et al., 1980)。この値はGraham et al., (1976)やUematsu and Tsunogai (1983)らがNarragansett湾や噴火湾で求めた値より5~30倍大きい。別府湾々奥部でこのような大きいマンガンの溶出が起こりつづけてきたとすると堆積物中のマンガンはたちまち枯渇していたにちがいない。

そこで湾奥部における堆積物へのマンガン負荷量を見積り、マンガンの挙動について検討した。堆積物へのマンガンの負荷量は、堆積速度と表層堆積物中のマンガン含有量との積で求めることができる。しかし、マンガンは堆積後の続成過程で再分配されるため、そのままマンガンの堆積速度とするには問題がある (北野, 1984b)。別府湾表層堆積

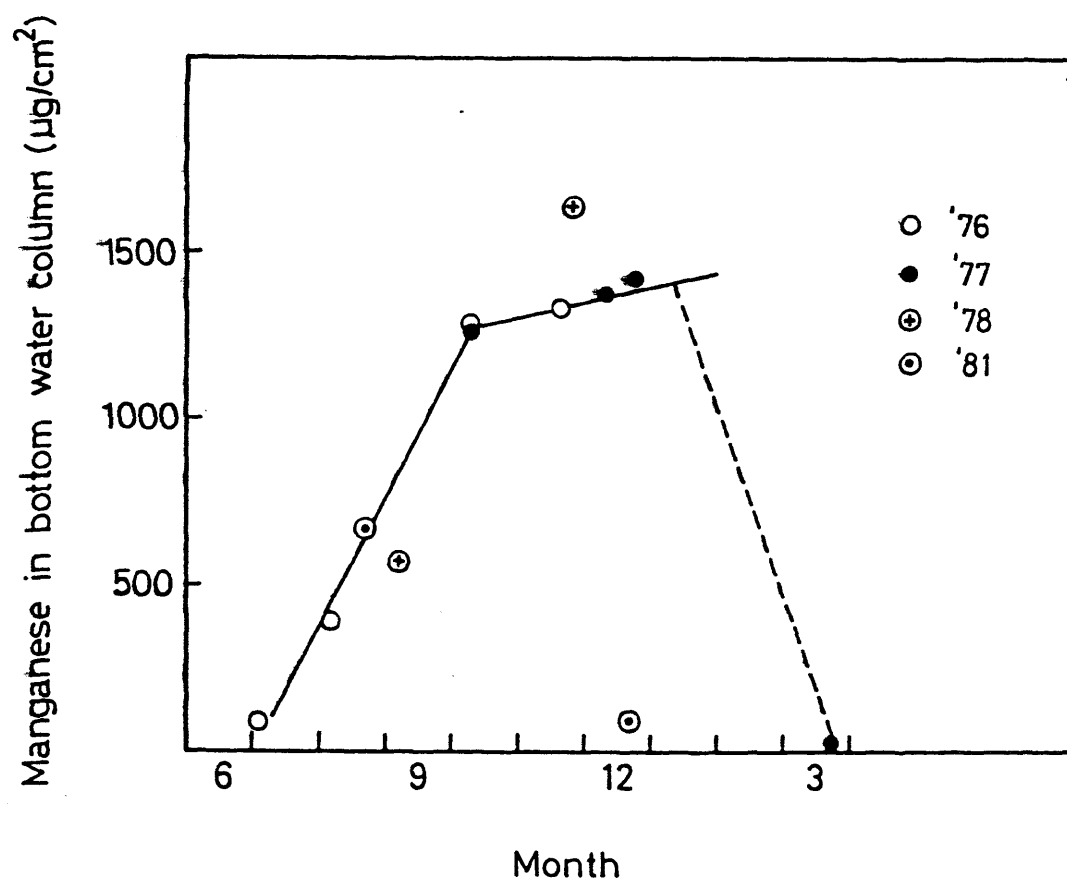


Fig. 49 Amount of total manganese in bottom water column per unit area below thermocline.



物中のマンガン含有量は、還元的な湾奥部での  $320 \text{ mg/kg}$  から酸化的な湾口部での  $790 \text{ mg/kg}$  という範囲にある。マンガンの堆積負荷量を  $90 \sim 210 \mu\text{g/cm}^2 \text{ yr}$  の範囲にあるものとし、マンガンの最大年間堆積負荷量の  $210 \mu\text{g/cm}^2 \text{ yr}$  をとったとしても、年間溶出量  $1500 \mu\text{g/cm}^2 \text{ yr}$  の  $15\%$  にすぎない。このことは、年間溶出量の  $85\%$  以上は再び堆積物へ戻っていることを示唆している。このことは次のことを推測させる。堆積物から溶出したマンガンは  $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{S}$  境界面上を上方に拡散する時、酸化あるいは吸着などにより粒子態に移行する。このマンガンは沈降しそれ以上上方への逸散は小さいであろう。もし粒子化の速度が拡散速度より大きければ、堆積物から溶出したマンガンは、上方への拡散—酸化—沈降—還元溶解を繰り返しながら、循環期における水温躍層の微弱化にともない、最終的には粒子態マンガンとして大部分が堆積物へ回帰するものと推測される。前述したように、別府湾でマンガンの溶出速度が大きいのは、このような粒子態マンガンが還元状態の形成にともない再び容易に還元され、水中に溶出するためと考えられる。このようなマンガンの挙動は、躍層内でのマンガンの大きい酸化速度を推測させる（星加、塩沢，1982）。マンガンの酸化速度に関する研究は、Hem（1963）や Morgan and Stumm（1965）らによって実験的に行なわれてきた。それによると、酸化反応を通して溶存態マンガン（ $\text{Mn(II)}$ ）が溶液から除かれるのは、自己触媒反応によるものであり、またその速度は  $\text{pH} 9$  以下では小さい（日のオーダー）ことが明らかにされた。しかし、実際の海域では、それより  $10^3$  から  $10^5$  オーダ速いとも言われており（Moore et al., 1979; Yeats et al., 1979; Emerson et al., 1979）、酸化速度に関してはまだ十分解明されているとはいえない。

そこでマンガンの粒子化に関する知見を得るために、化学的分別溶解法を用いて水温躍層中の粒子態マンガンの存在状態を明らかにすることを試みた（星加、塩沢，1982）。水温躍層中で観察される粒子態マンガンの大部分は、躍層面内での酸化反応により生成されたものであり、このような粒子態マンガンの存在形としては、主として吸着態、水和酸化物、酸化物あるいは一部陸起源のケイ酸塩などが予想される。そこで Fig. 50 に示すような化学的分別溶解法を用いた。すなわち、海水採取後、 $1 \text{ l}$  を直ちにろ過し、ろ紙（Millipore HA,  $0.45 \mu\text{m}$ ）上の残渣を共栓付試験管（容量  $50 \text{ ml}$ ）に移し、 $1 \text{ M}$  酢酸アンモニウム溶液（ $\text{pH}$  約  $7.2$ ）を加え  $15$  分振とうした後ろ過する。この  $1 \text{ M}$  酢酸アンモニウム溶液処理では主に吸着性の元素が溶出される（Delfino

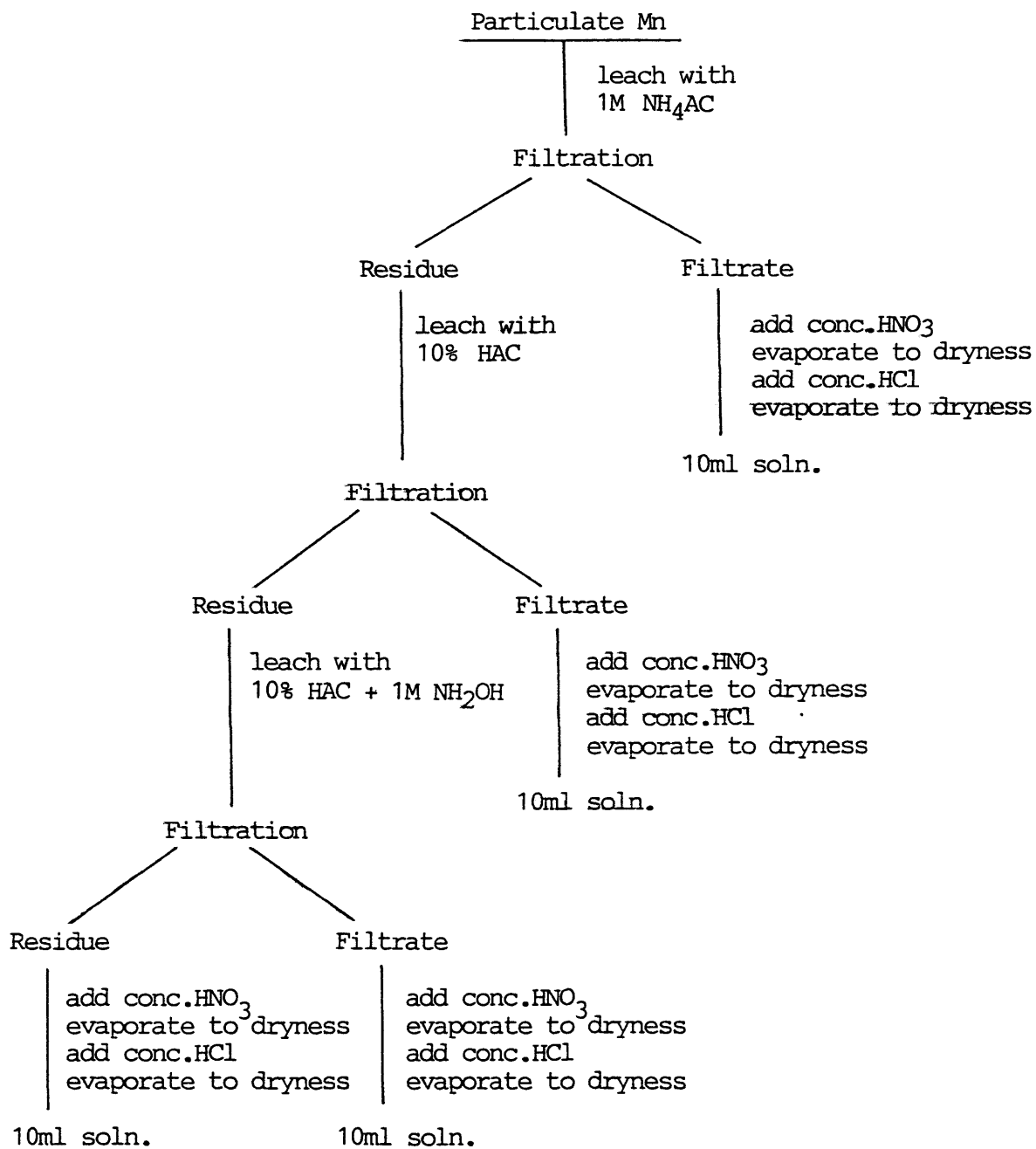


Fig. 50 Flow diagram of selective chemical leaching technique.

and Lee, 1976; Kitano and Fujiyoshi, 1980)。

次いで10%酢酸溶液25mlによる処理、さらに10%酢酸とIM塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液25mlによる処理を行なう。酢酸処理によって非晶質なマンガン酸化物が溶出される(Loring, 1976; Skei and Paus, 1979)。また混合溶液はferro-manganese noduleの安定なマンガン酸化物を溶解することができる(Chester and Hughes, 1967)。各処理溶液および最終過程の残査は実験室に持ち帰り、水浴上で濃硝酸5mlを加えて蒸発乾固し、さらに濃塩酸2mlを加え蒸発乾固したのちpH2の塩酸溶液で10mlとした。これら処理溶液中のマンガンは原子吸光法で定量された。

Fig. 51 (A) に示すように、1981年8月には溶存酸素濃度は水深約40m (5.5mg/l) 位から減少し始め、66mで0になり、 $30\mu\text{g at. H}_2\text{S-S/l}$ の硫化水素が認められる。底層水中の溶存態マンガンは底層で最大値 $920\mu\text{g/l}$ を示し、水深64mまで上方に向かって漸次減少し、64mで $40\mu\text{g/l}$ を示す。一方 $10\mu\text{g/l}$ 以上の粒子態マンガンは水深55mから68mの間でみられる。最大値は水深62mで $120\mu\text{g/l}$ が認められる。

分別溶解は水深60, 62, 64および66mの粒子について行なわれた。その結果Fig. 51 (A) に示すように、いずれの水深でもIM酢酸アンモニウム溶液には1%程度しか溶出されず、10%酢酸溶液には40~55%、そして混合溶液には残りの大部分(全量の45~60%)が溶出された。最終残査にはマンガンはほとんど検出されなかった。一方、表層堆積物では、前3段階の処理によって溶出されるマンガンは約15%であり、躍層内の粒子態マンガンの存在状態は明らかに堆積物とは異なっている。このことは躍層内の粒子態マンガンは堆積物から溶出した後、 $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{S}$ 境界面での酸化により生成されたことを示唆している。

12月になると水質は完全に鉛直的に混合されて一様となり、水温躍層は消滅する(Fig. 51 (B))。堆積物上5mの海水中にはまだ $80 \sim 120\mu\text{g/l}$ の溶存態マンガンおよび $10 \sim 17\mu\text{g/l}$ の粒子態マンガンが存在しているが、これらのマンガンは最終的には堆積物へ移行するものと思われる。粒子態マンガンのうち、IM酢酸アンモニウム、10%酢酸および10%酢酸とIM塩酸ヒドロキシルアミンとの混合溶液に溶出されるマンガンの割合はそれぞれ約5, 50および55%である。この値は夏季とほぼ同程度であり、8月から12月にかけては時間経過にもかかわらず躍層内の粒子態マンガン

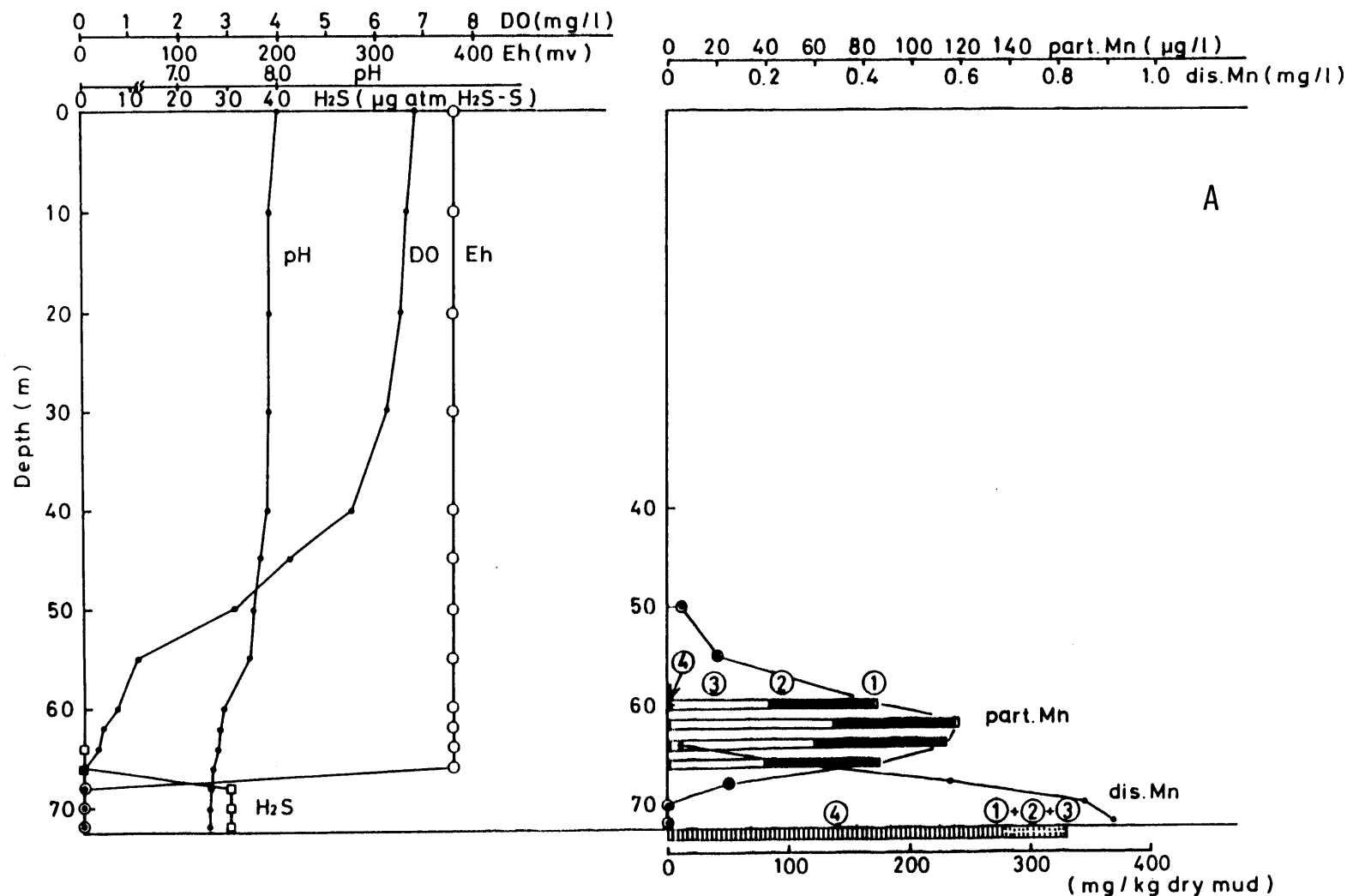


Fig. 51 Vertical profiles of Ph, Eh, hydrogen sulfide, oxygen, and dissolved and particulate manganese in sea water samples in Beppu Bay August (A) and November (B) 1981. Manganese contents are represented by the contents in 1 M NH<sub>4</sub>AC soluble (1), 10 % HAC soluble (2), 10 % HAC plus 1M NH<sub>2</sub>OH soluble (3), and HNO<sub>3</sub> plus HCl soluble (4) fractions.

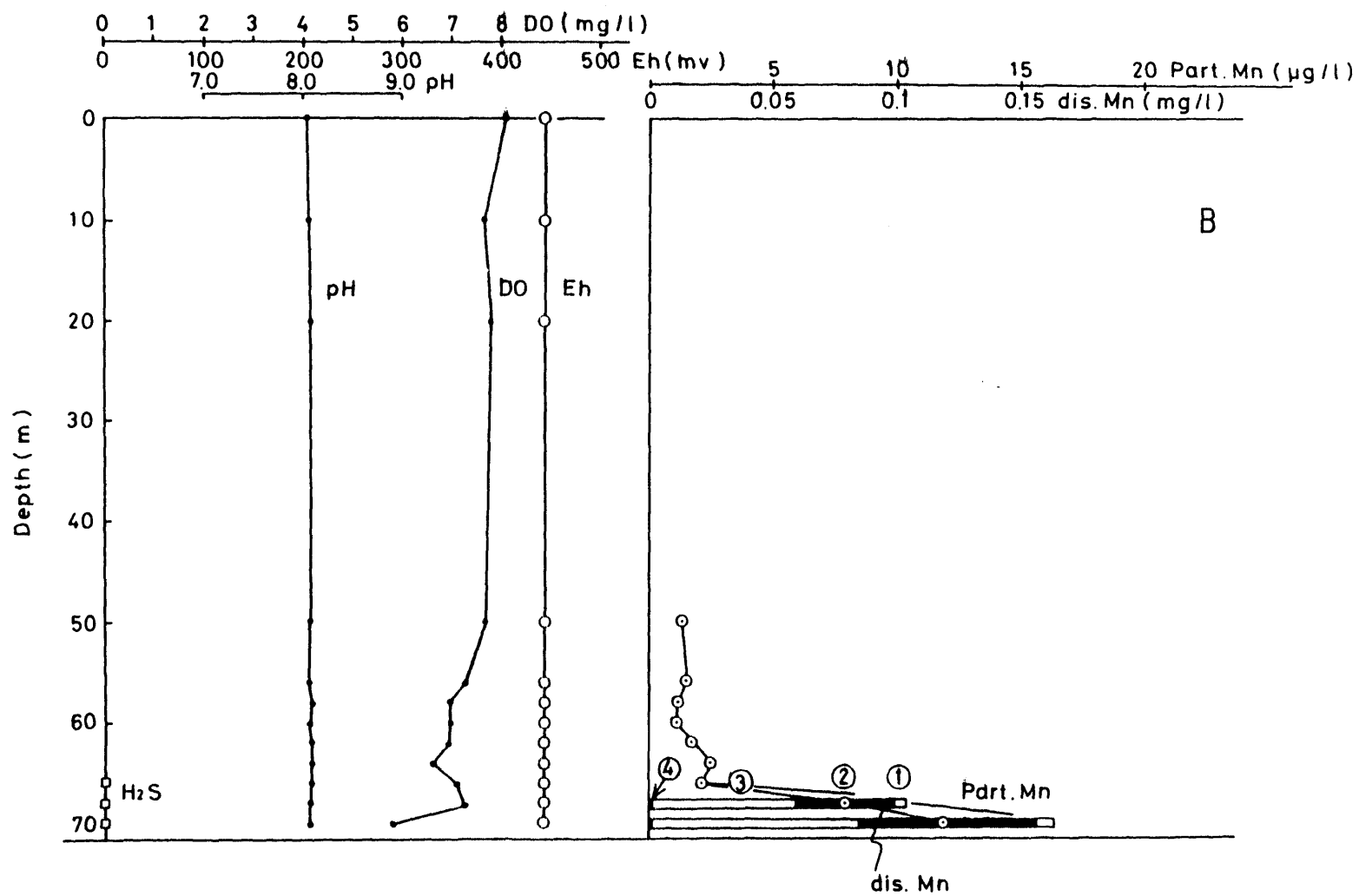


Fig. 51 continued

の存在状態は変わっていない。この事実は、マンガンが躍層内で酸化－沈降－溶解－拡散－酸化と常に動的にサイクルしていることを推測させる。

また吸着態マンガンが粒子態マンガン中で占める割合は無視し得る程小さい。この理由について十分議論できるデータはないが、海洋では、物理化学的な吸着反応を必要としない微生物的酸化反応 (Emerson et al., 1979) や、吸着反応に続く速い酸化反応などが起こっている可能性を示唆するかもしれない。

一方、1977年の調査では、水温躍層中の異なった水深で粒子態マンガンおよび粒子態鉄の最高濃度が観察されている (Hoshika et al., 1978)。Fig. 52に示すように、10月には粒子態のマンガンと鉄はそれぞれ55mと58mにピークが認められる。このような粒子態マンガンと粒子態鉄の分離は、両元素の酸化還元平衡の熱力学的平衡条件が異なることにより生ずるものと思われる。同じような現象は、淡水湖である木崎湖でも認められている (Tanaka, 1965)。2価の溶存マンガンと粒子態マンガンおよび溶存態鉄と粒子態鉄のそれぞれの間の平衡は、pHおよびEh値に依存する。それによるとMn(II)が酸化されて二酸化マンガンになるpHはFe(II)が酸化されて水和酸化鉄(III)になるpHよりかなり高い。また酸化速度は著しくpH値に依存し、Fe(II)の酸化はMn(II)の酸化に較べきわめて速い (Stumm and Morgan, 1981)。別府湾ではpH値が7.5から8.0の勾配をもつ躍層中を溶存態マンガンと鉄が上方へ拡散する時、最初に鉄が低いpH領域で酸化され、マンガンはさらに上方に拡散した後高いpH領域で酸化され、分離されたものと考えられる (Hoshika et al., 1978)。

#### 4.3 沿岸海域における堆積環境の変動にともなう堆積物中の重金属元素の存在状態と挙動 —特に分別溶解法について—

第3章で明らかにしたように、別府湾々奥部と湾口部では堆積環境が大きく異なり、しかも湾奥部の還元的な堆積環境はこの20年間に出現したものと考えられる。このような堆積環境の違いや変動にともなう堆積物中のマンガンをはじめとする重金属元素の存在状態と挙動を明らかにするために、堆積物に対して化学的分別溶解法を適用した (Hoshika et al., 1985a)。

##### 4.3.1 分析方法

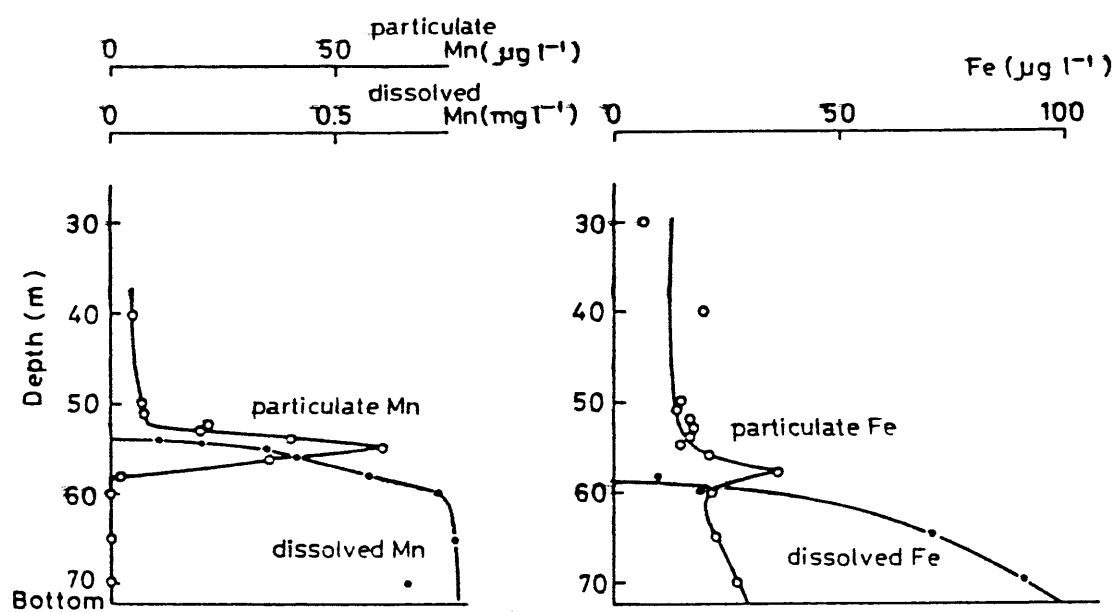


Fig. 52 Vertical profiles of dissolved and particulate manganese and iron October 8, 1977.

#### (a) 重金属元素

分析に用いた堆積物試料は3、4、5項で年代測定されたものである。化学的分別溶解法は3、4、6項で用いられた方法と同様である。すなわち、乾泥0.5gを10% HAc、0.1M HCl、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、10ml HF-10ml conc HNO<sub>3</sub>-5ml HClO<sub>4</sub> 混合溶液の順に分別溶解する。また別の乾泥5gを10% HAc-1M NH<sub>2</sub>OH・HCl 混合溶液で処理し、各可溶性フラクション中の重金属元素含有量を原子吸光法で測定した。3、4、5項で述べたように、湾奥部の堆積物は非常に高い含水率を示している。したがって、間隙水とともに乾燥した堆積物試料は最高44%もの塩を含むため、分析値はすべて塩を含まない試料重量に補正して記述する。全重金属元素含有量は各可溶フラクション中の含有量を加えたものとする。

#### (b) 硫化物態硫黄

Masuzawa and Kitano (1981) の方法を用いて定量された。すなわち、乾泥0.3gを約20mlの蒸留水で洗浄し、間隙水に由来する硫黄化合物や堆積物に含まれる不安定硫化物を取り除く。次いで、臭素水および王水で酸化分解したのち、分解液中の硫酸イオンをヨウ化水素酸、次亜リン酸ナトリウムと酢酸の混合溶液で硫化水素に還元し、ヨード滴定またはメチレンブルー比色定量法により硫化物濃度を定量した。

#### (c) 間隙水中のマンガン

堆積物採取後数時間以内に遠心分離で間隙水を分離した。間隙水中のマンガンは原子吸光法にて直接定量された。

#### (d) 堆積物中の有機態炭素とチッ素

有機態炭素とチッ素は、試料をHCl蒸気中に数日間置き、あらかじめ炭酸塩態炭素を除いたのちCHN分析計(柳本製MT500)で定量された。

### 4.3.2 堆積物中の重金属元素の分布と挙動

Fig. 53 (A-D) と54 (A-D) に、それぞれStn. 50とStn. 52の柱状堆積物試料の分別溶解法による重金属元素の分析結果を示す。図の右側には堆積年代を記入した(Hoshika et al., 1985a in press)。

Fig. 53 (A) からわかるように、湾口部Stn. 50では、HCl、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> およびHF可溶性フラクション中のマンガン含有量は鉛直的にほとんど一定である。一方HAc可溶性フラクション中のマンガン含有量は約30cm以深ではほぼ一定値130mg/



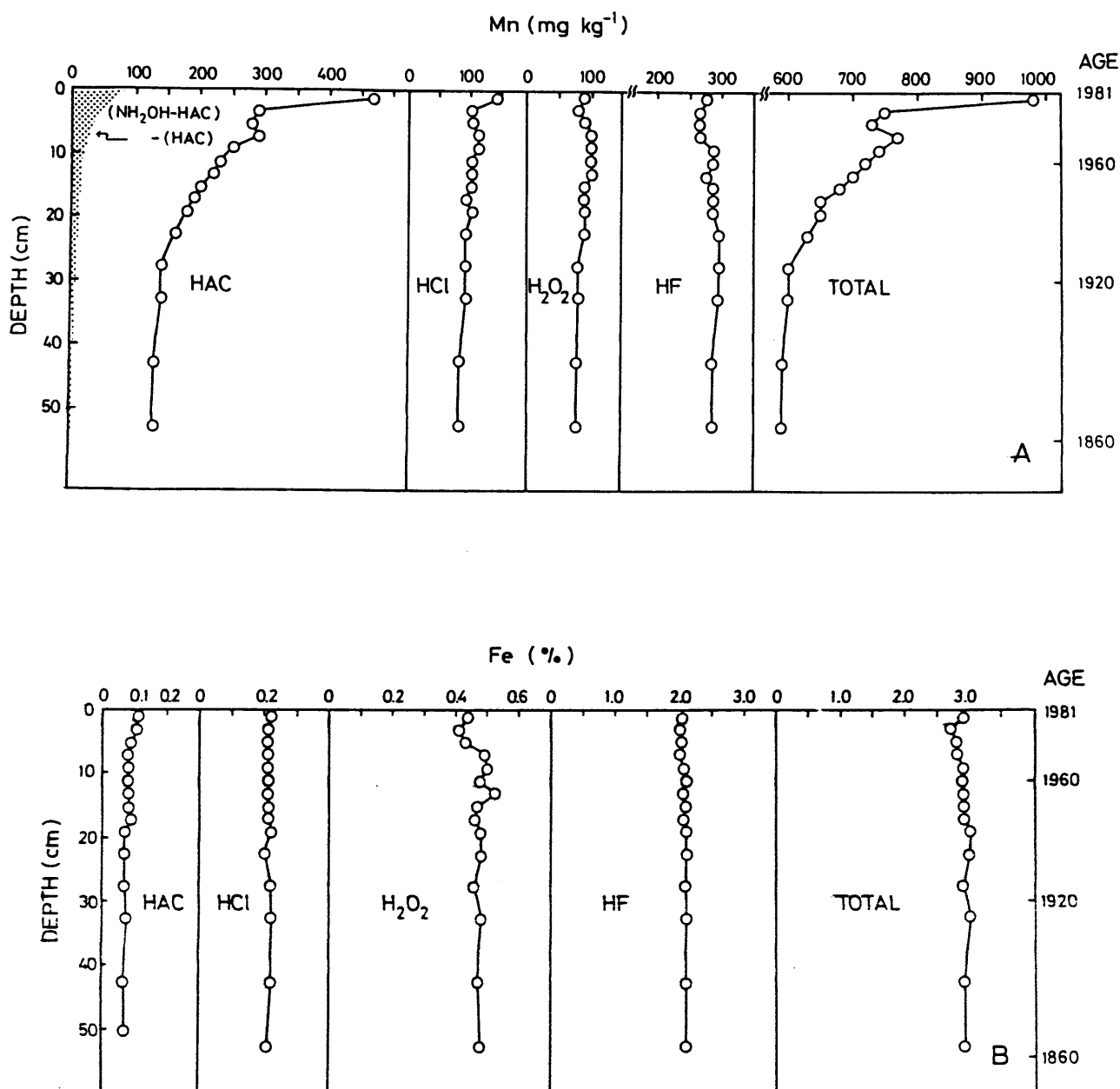


Fig. 53 Vertical profiles of manganese(A), iron(B), zinc(C) and copper(D) contents in 10 % HAC soluble, 0.1M HCl soluble, 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  soluble, HF soluble fractions and total contents of sediment core sample at Stn. 50 in Beppu Bay. Ages were determined by Pb-210 method. Dotted area in Fig. 50 represents the difference in manganese contents in between  $\text{NH}_4\text{OH-HAC}$  and HAC soluble fractions.

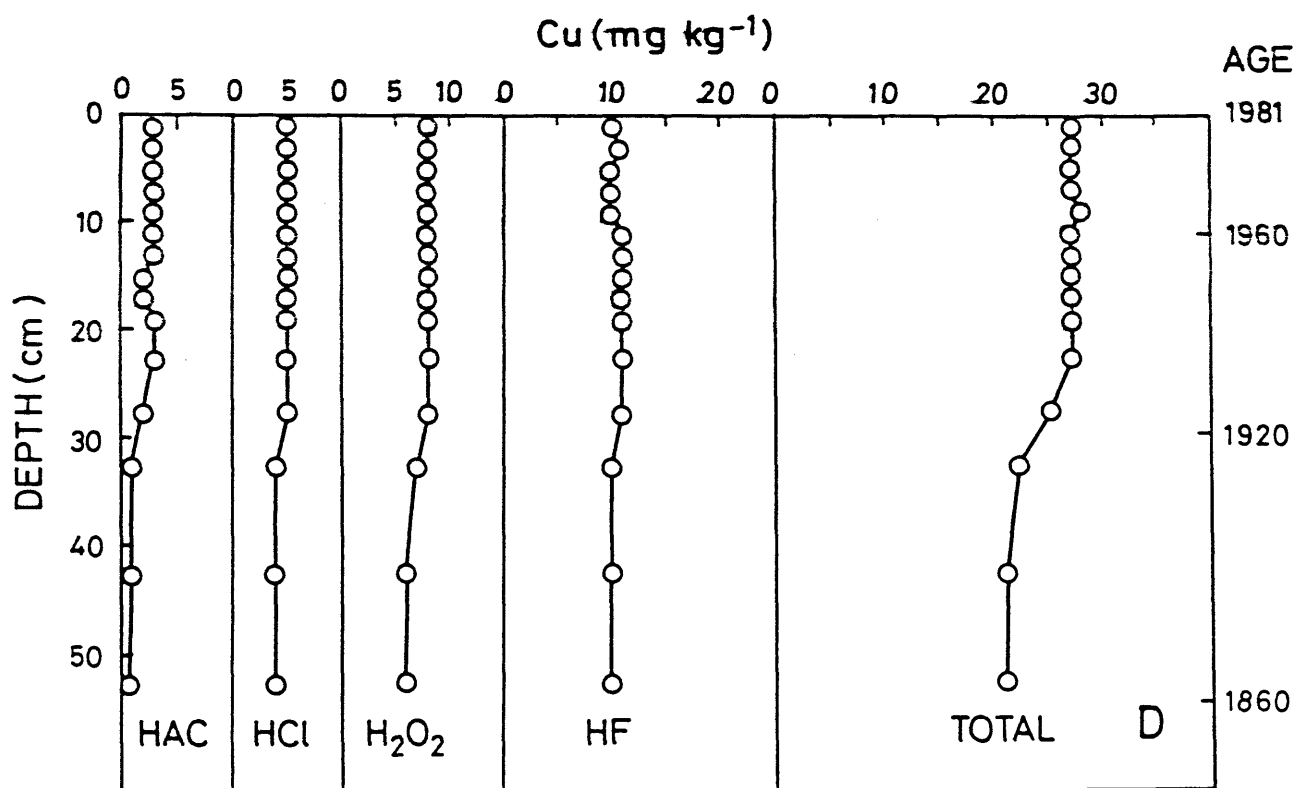
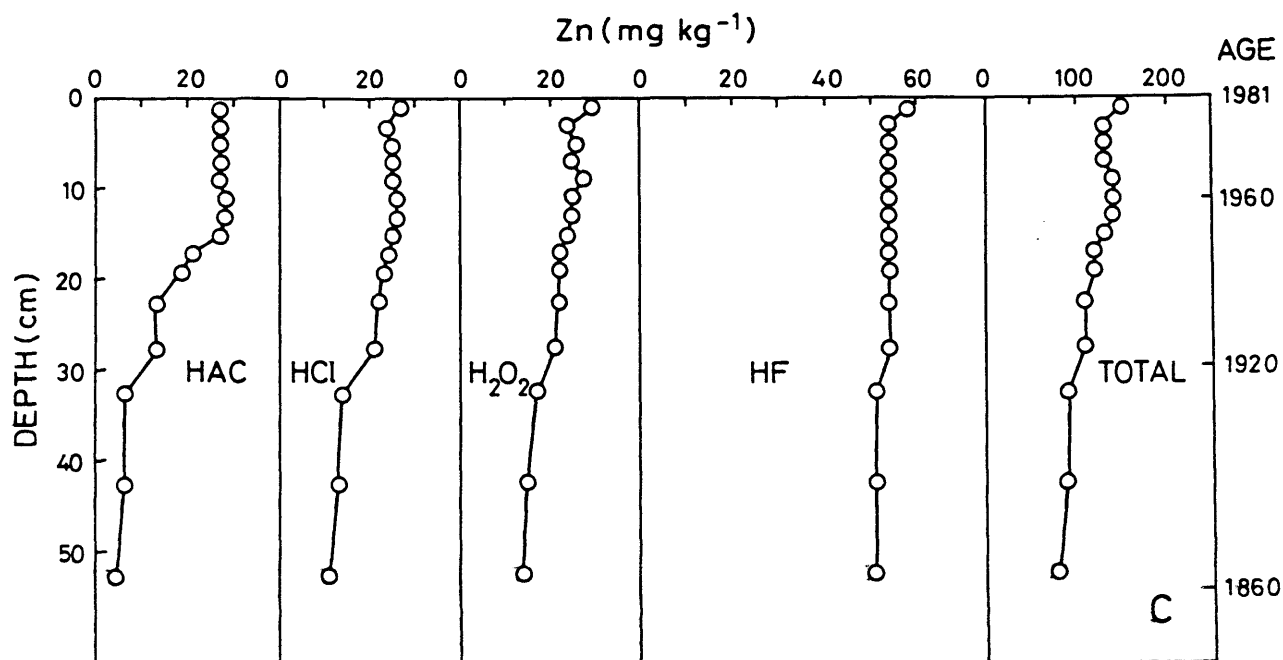


Fig. 53 continued

kgを示すが、表層部では上方に向かって増加し、表層0～2 cmで470 mg/kgの著しい濃縮が認められる。Stn. 50における全マンガン含有量の分布は、HAC可溶性フラクション中のマンガン含有量の分布に主として支配されているように見える。NH<sub>2</sub>OH-HAC可溶性フラクション中のマンガンの鉛直分布はHACのそれと似ているが、表層30 cmの間でNH<sub>2</sub>OH-HAC可溶性フラクション中のマンガン含有量の方が大きく、しかも表層に向かう程その差は(Fig. 53 (A)の点領域)大きくなる傾向がある。酢酸溶液にはマンガンの不安定酸化物や水和酸化物が溶出され(Loring, 1976; Skei and Paus, 1979)、またNH<sub>2</sub>OH-HAC溶液には安定なマンガン酸化物が溶出される(Chester and Hughes, 1967)ことから、湾口部における堆積物表層部で、しかも表層に近いほど比較的安定なマンガン酸化物が存在していると考えられる。

全鉄含有量は約3%でほぼ鉛直的に一定である。また全亜鉛と全銅含有量は堆積物の約35 cmの深さから上方に向かって増加するが、それ以深ではそれぞれほぼ一定値85および20 mg/kgを示す。この値は堆積年代から判断して、同海域におけるバックグラウンド値と考えられる。最大値は表層部20 cmの間で亜鉛が145と銅が30 mg/kgであり、人間活動による汚染に起因していると考えられる。

一方Fig. 54 (A)に示すように、湾奥部Stn. 52ではHClおよびHF可溶性フラクション中のマンガン含有量はほぼ一定値を示す。Stn. 52の試料の分別溶解における大きな特徴は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可溶性フラクション中のマンガン含有量が30 cm以深では70 mg/kgの一定値を示し、表層0～2 cmでは100 mg/kgであるのに対し、10 cmの深さで270 mg/kgのピーク値が認められることである。これはStn. 50の結果と大きく異なり、また全マンガン含有量の分布がH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可溶性フラクション中のマンガン含有量の分布に支配されている点でStn. 50とは大きく異なっている。またHAC可溶性フラクション中のマンガン含有量についても、10 cm以深でほぼ一定値50 mg/kgであるのに対し、表層部でも高い含有量を示すが、その値は100 mg/kgまでである。NH<sub>2</sub>OH-HAC可溶性フラクション中のマンガン含有量はHAC可溶性フラクション中の値とほぼ等しい。

全鉄含有量は約2.5%でほぼ一定であるが、HAC可溶性フラクション中の鉄含有量は、表層25 cmの間で上方に向かい0.1から0.3%に増加している。一方、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可溶性フラクション中の鉄含有量は、表層10 cmの間で表層に向かって0.5から0.2

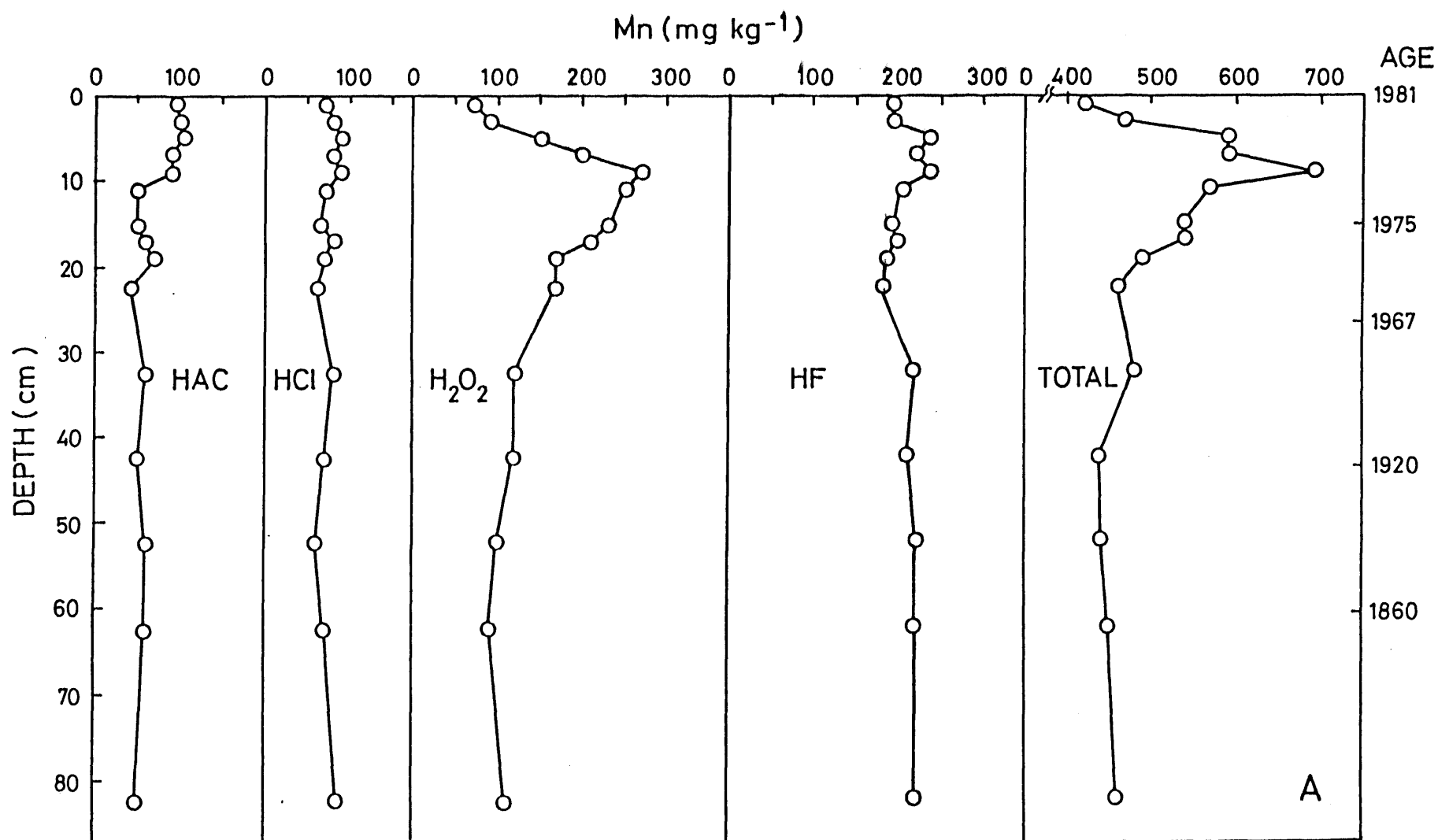


Fig. 54 Vertical profiles of manganese(A), iron(B), zinc(C) and copper(D) contents in 10 % HAC soluble, 0.1M HCl soluble, 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soluble, HF soluble fractions and total contents of sediment core sample at Stn. 52 in Beppu Bay.

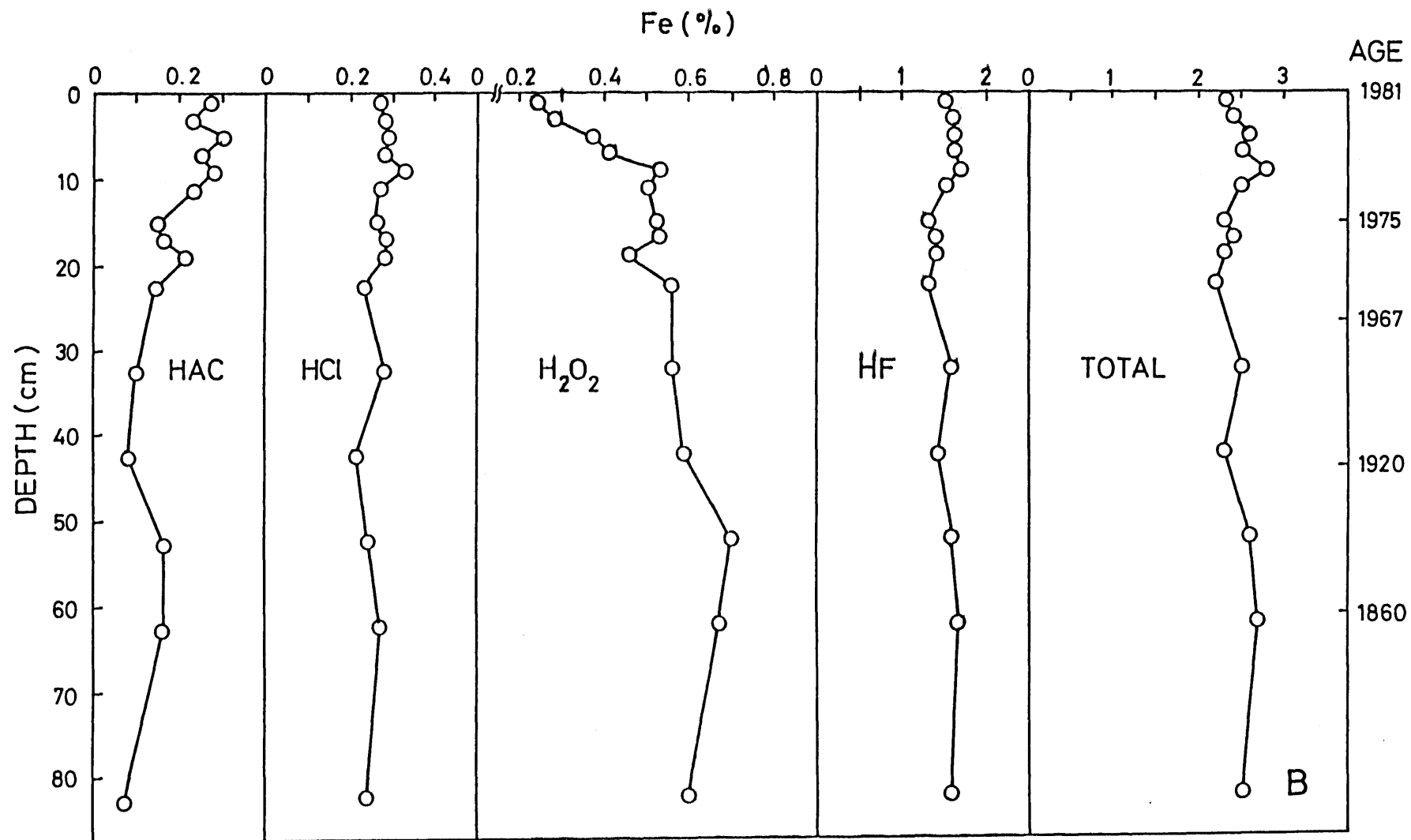


Fig. 54 continued

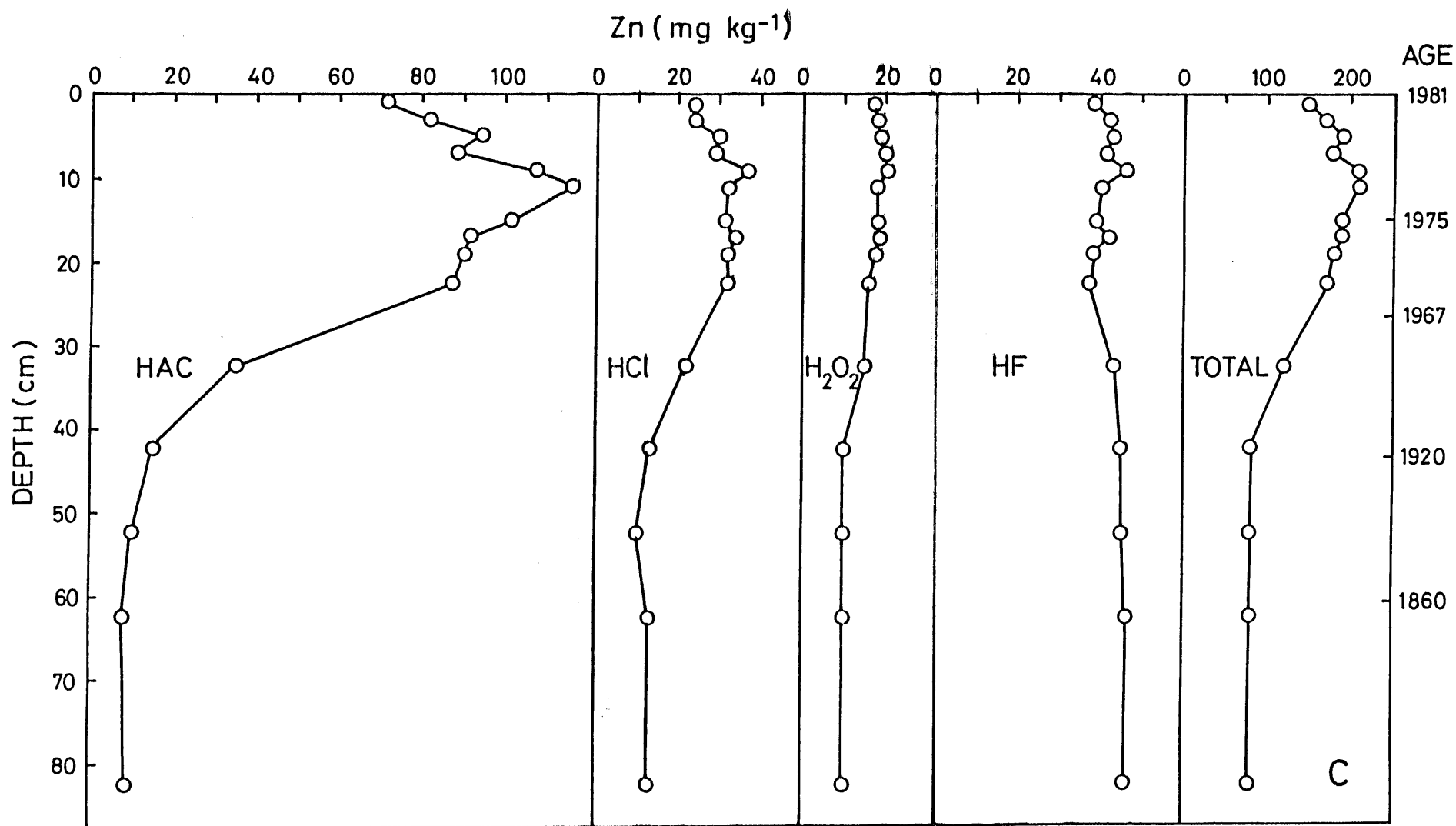


Fig. 54 continued

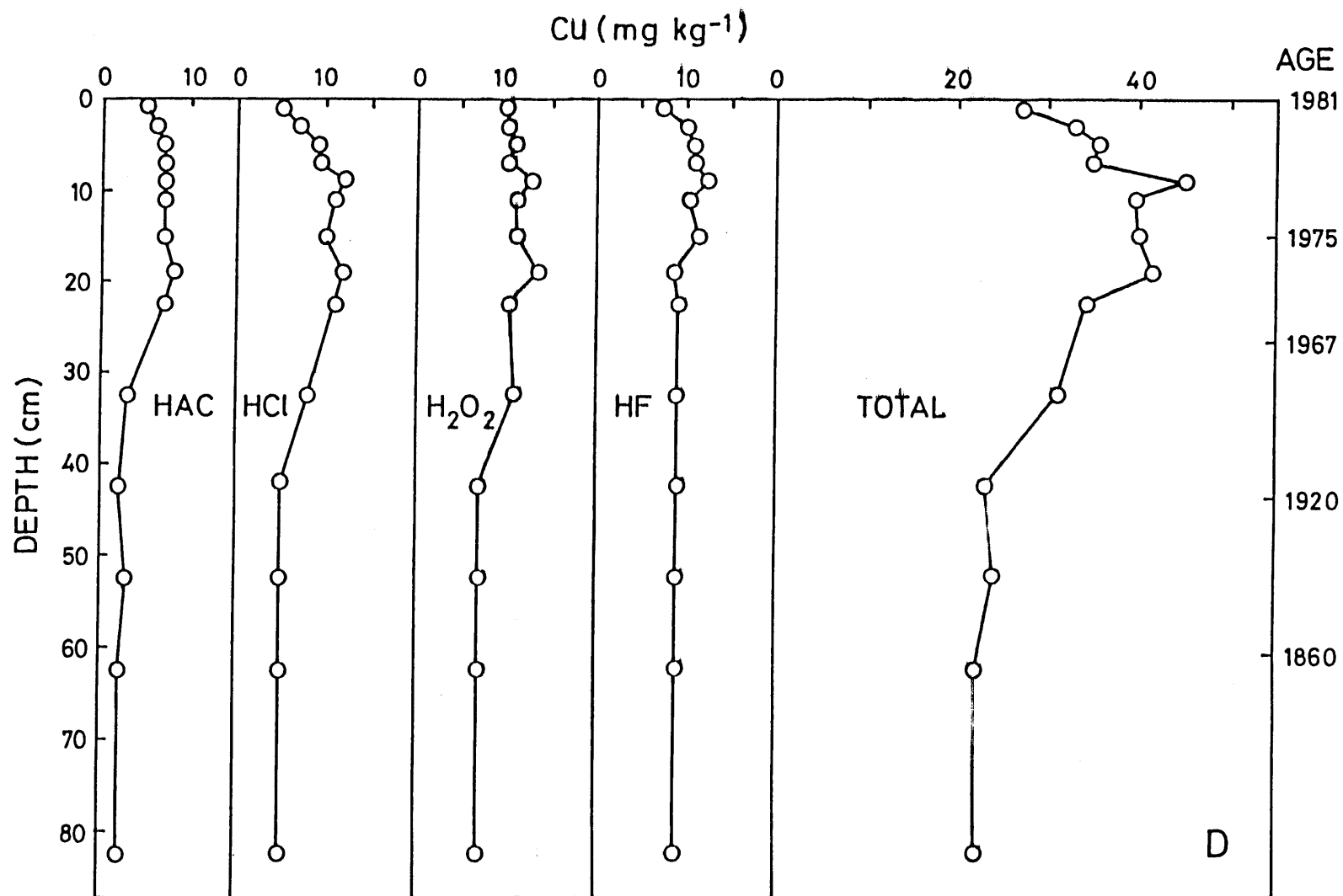


Fig. 54 continued

%に減少している。このようにStn. 52の試料では鉄の分布もまた、マンガンの場合と同じようにStn. 50における分別溶解の結果と大きく異なっている。全亜鉛および銅はそれぞれ約10cmの深さで最大値210および45mg/kgを示し、表層に向かって減少する。一方45cm以深ではそれぞれほぼ一定値80および20mg/kgを示し、この値は堆積年代から判断してほぼバックグラウンド値と推定される。

以上の結果からわかるように、Stn. 50における全マンガン含有量の分布は表層での濃縮現象を示し、この分布は酸化的な堆積環境での続成過程におけるマンガンの再分配によるものと考えられる(Li et al., 1969; Bonatti et al., 1971; Skei and Paus, 1979)。

一方、還元的な堆積環境である湾奥部Stn. 52の全マンガン含有量の分布は、既に述べたように湾口部における分布と大きく異なり、また $H_2O_2$ 可溶性フラクション中のマンガン含有量により支配されている。 $H_2O_2$ 可溶性フラクション中のマンガン含有量は約30cmの深さから増加しはじめる。この深さでは硫化水素臭のする黒色還元層が見られる。マンガンのこのような分布は、これまで沿岸域の堆積物においては報告されていない。歴史的部分循環湖である水月湖堆積物中のマンガンの分布(Masuzawa and Kitano, 1982)と大変よく似ている。Masuzawa and Kitano (1982)は、分別溶解と硫化物の分析結果から、この汽水湖堆積物の $H_2O_2$ 可溶性フラクション中のマンガンは安定な硫化鉄( $FeS_2$ )中に取り込まれたものであると報告している。

もしマンガンが有機物質と結合しているなら、そのマンガンは他の重金属元素と同様に、 $H_2O_2$ 溶液で溶出されるマンガン含有量の中に含まれることが推測される。しかし、Fig. 54 (A)と55からわかるように、 $H_2O_2$ 可溶性フラクション中のマンガン含有量と堆積物中の有機炭素含有量間には相関はみられない。前述したように、安定な硫化物は $H_2O_2$ 処理により分解される(Kitano et al., 1980; Kitano et al., 1981; Masuzawa and Kitano, 1982)。一般的には $H_2O_2$ で $MnO_2$ は溶解されるが、このように強い還元環境下では $MnO_2$ が存在するとは考えられない。マンガン硫化物( $MnS$ )は定常的な還元堆積環境である黒海で認められている(Suess, 1979)以外は、その溶解度積が大きいため一般的な堆積物中ではほとんど認められない(Krejci-Graf, 1975)。もしStn. 52の還元的な表層堆積物中に不安定な単体マンガン硫化物等が存



在するならば、それは0.1M HCl処理により溶出されるものと考えられる (Suess, 1979)。しかし、Fig. 54 (A) から明らかなように0.1M HCl可溶性フラクション中のマンガン含有量は堆積物を通じてほぼ一定値を示し、また硫化物態硫黄 (Fig. 55) との相関もみられないことから、表層部の還元泥中にマンガン硫化物は存在しないものと考えられる。この $H_2O_2$ 可溶性フラクション中のマンガンの存在形態については後で議論する。

一方有機物と結合した鉄は $H_2O_2$ 処理により溶出されることが考えられるが (Kitano et al., 1980)、マンガンと同じように堆積物中の有機炭素含有量との間に相関はみられない (Fig. 54 (B) と Fig. 55)。しかし硫化物態硫黄と $H_2O_2$ 可溶性フラクション中の鉄含量はよい相関を示し、その平均モル比は1.7:1である。有機態硫黄の量は非常に小さいので (Berner, 1970; Nissenbaum and Swaine, 1976; Kitano et al., 1981)、硫化物の大部分は安定な硫化鉄 (黄鉄鉱;  $FeS_2$ ) として存在するものと推測される。したがって、 $H_2O_2$ 可溶性フラクション中に含まれる鉄は黄鉄鉱と関連したものと考えられる。この安定な鉄硫化物含有量は表層から10cmの深さの間で上方に向かって減少する。一方HAC可溶性フラクション中の鉄含有量には増加がみられるが、この増加は、HAC処理により溶出される不安定な鉄硫化物 ( $FeS$ ) (Masuzawa and Kitano, 1982) の増加によるものと思われる。

分別溶解の結果によると、Stn. 52における堆積物中の亜鉛のかなりの量がHAC可溶性フラクション中に存在している。汚染が著しい海域における表層堆積物中の亜鉛は0.1M HCl処理で容易に溶出されるような酸化物あるいは硫化物と結び付いており、特に硫化水素を含む還元的な堆積環境においては、硫化物が亜鉛の固定にとって重要であると考えられる (Kitano et al., 1981)。したがって、別府湾々奥部の堆積物をHAC処理した時溶出される亜鉛は、不安定な形の硫化物態であると考えられる。銅についても同じことが考えられる。しかし銅硫化物がHAC処理により容易に溶出されるかどうかは不明であり、HAC可溶性フラクション中の存在形態については現在のところよく分らない。

次に堆積物中のマンガンの続成過程における挙動について考察する。安定な鉄硫化物の形成は、還元環境におけるマンガンとの沈積に重要な意味をもつと言われている (Masuzawa and Kitano, 1982)。Fig. 56によると、間隙水中の

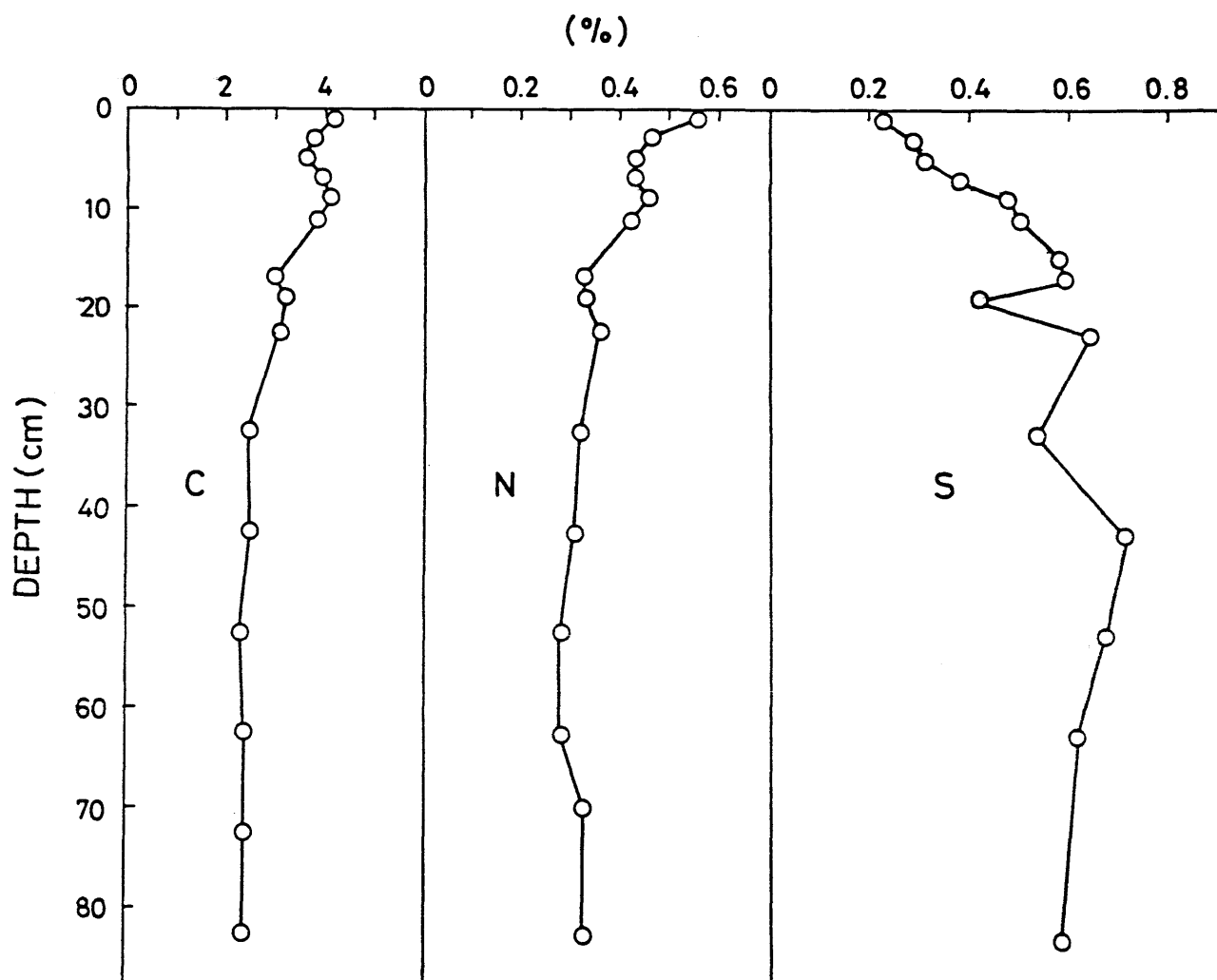


Fig. 55 Vertical profiles of organic carbon and nitrogen and sulfur contents in sediment at Stn. 52 in Beppu Bay.

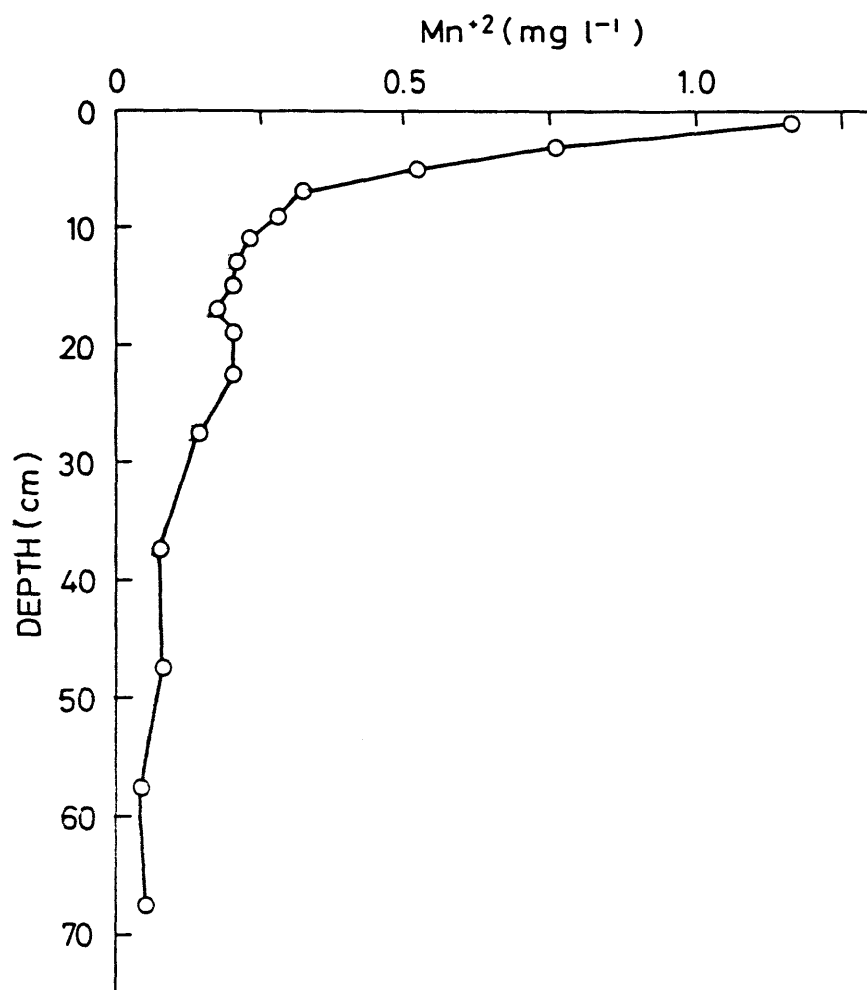


Fig. 56 Vertical profile of manganese concentration in interstitial water of sediment core at Stn. 52 in Beppu Bay.

マンガン濃度は表層から10 cmの深さの間で、1.2 から0.23 mg/l へと急激に減少している。したがって表層から下方に向かって拡散するマンガンは、安定な鉄硫化物が形成されていると推測されるこの10 cmの深さのところで、 $H_2O_2$  処理で溶出されるマンガンを含む固相として、間隙水から除去されていると考えられる。

前述したように、マンガンは一般に不安定鉄硫化物や有機物などとは結合していない。 $H_2O_2$  可溶性フラクション中のマンガンは、安定な鉄硫化物と関連しているものと考えられる。 $H_2O_2$  可溶性フラクション中のマンガン含有量は、安定な鉄硫化物が10 cm以深の堆積物中に存在しているのにもかかわらず、約10 cmの深さでのみ高い値を示している。これは、1960年代中頃以来還元的堆積環境が出現したことにより安定な鉄硫化物が迅速に生成される過程で、間隙水中のマンガンがこの安定な鉄硫化物とともに沈積されたと推測される。

Fig. 57は別府湾表層堆積物を分別的に溶解処理し、各フラクション中のマンガン含有量の水平分布を示したものである。表層堆積物中の全マンガン含有量は還元的な湾奥部から酸化的な湾口部に向かって大きくなる傾向がみられる。この傾向は主にHACおよびHClに可溶な水和酸化物や不安定な酸化物中のマンガン含有量に支配されている。一方 $H_2O_2$  可溶性フラクション中のマンガン含有量は、堆積物中に高い硫化物含有量が認められる湾奥部堆積物（大分県水産試験場報告，1976）中で高い値を示している。このようなマンガンの水平的な分布は還元的な堆積域でマンガンの沈積が起こり得ることを示唆しているものであろう。

堆積物中のマンガンの分布は一般に堆積後の還元溶解、間隙水中での移動そして酸化的な堆積環境での再沈積の結果として説明される（Lynn and Bonatti, 1965; Li et al., 1969; Bonatti et al., 1972; Grill, 1978）。しかし、本章で述べたように、マンガンと安定な硫化鉄の結合が硫化水素を含む還元的な別府湾堆積物中で認められたことは非常に注目すべきことである。

#### 4.4 まとめ

（1）別府湾々奥部では、夏季に水深50～60 mにわたって水温差10℃前後の大きな水温躍層が形成され冬季には消滅する。その結果、夏季に底層水中で溶存素濃度は0になり、硫化水素が発生する程の還元環境が出現し、冬季には消滅する水質の季節変動が観察

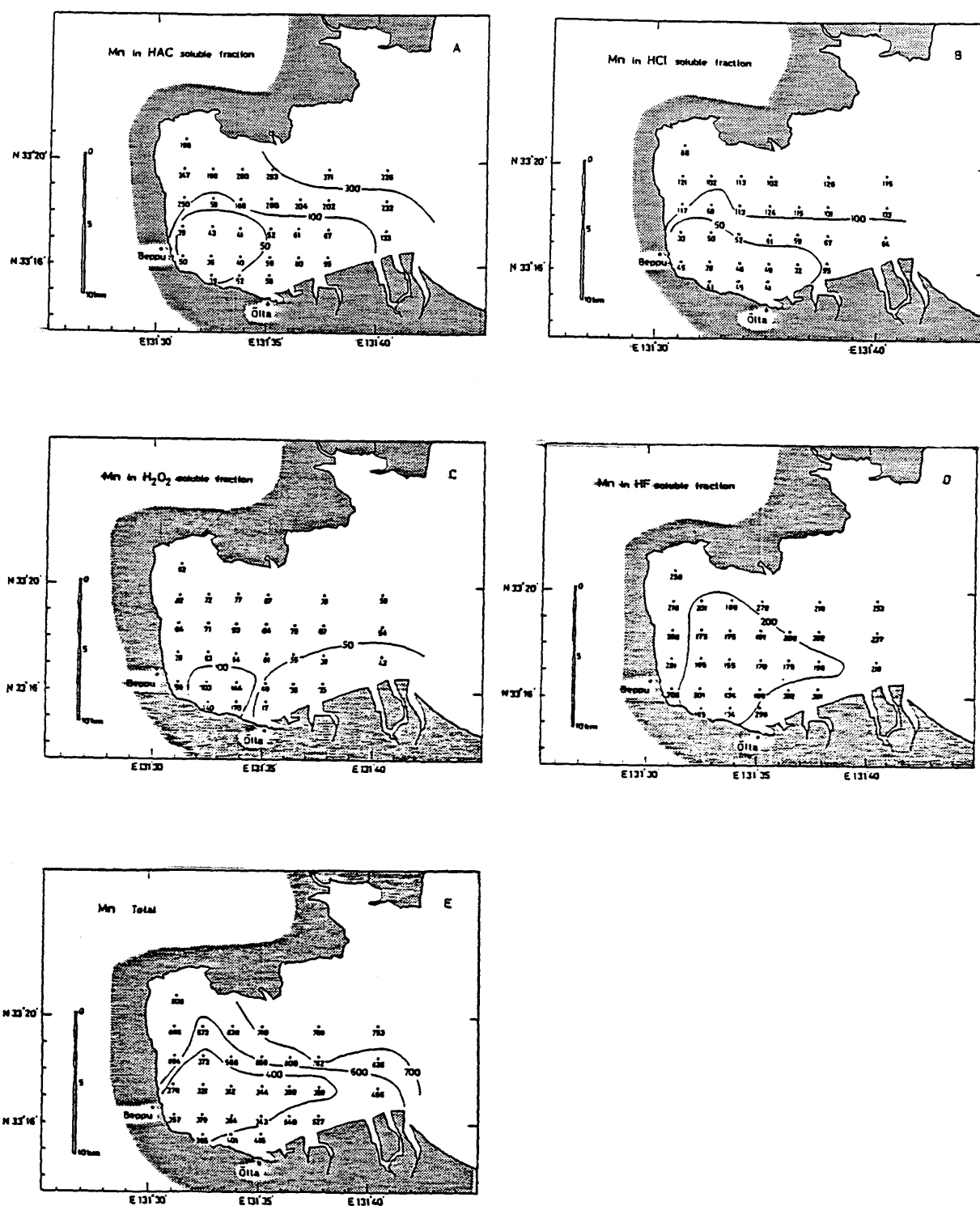


Fig. 57 Horizontal distributions of manganese contents in 10 % HAC soluble(A), 0.1M HCl soluble(B), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soluble(C), HF soluble fractions(D) and total contents(E) of surface sediment samples(0-1 cm) from Beppu Bay.

された。

(2) 還元環境の出現により、底層水中には堆積物から溶出した高濃度の溶存態マンガンが存在し、一方水温躍層内の $O_2 - H_2S$ 境界面上では、底層から拡散し酸化された粒子態マンガンが認められた。これらのマンガンの85%以上は再び堆積物中に回帰するものと推測された。また底質からのマンガンの溶出速度は $10 \sim 13 \mu g/cm^2 yr$ と見積もられた。

(3)  $O_2 - H_2S$ 境界面上に高濃度で存在する粒子態マンガンの分別溶解結果から、吸着態マンガン含有量は全マンガン量の数%以下であり、約半分は10% HAC処理により溶出される不安定な酸化物、残りの大部分が $NH_2OH - HAC$ 混合溶液により溶出される安定な酸化物であると推定された。

(4) 還元的な別府湾々奥部で採取された柱状堆積物を分別溶解した結果、 $H_2O_2$ 可溶性フラクション中のマンガン含有量は、硫化水素臭のする表層部の黒色還元層内で大きな値を示し、また大きな垂直変化を示しているのが認められた。これは、還元的堆積環境が形成されたことによって安定な鉄硫化合物が迅速に生成される過程で、還元的な堆積物中を容易に移動するマンガンがこの鉄硫化合物とともに沈積するものと推測された。

## 第5章 瀬戸内海における重金属元素の 収支

### 5.1 はじめに

人間活動の急激な増加にともない閉鎖的な海域に放出された大量の汚染物質は、水質汚染を引き起こしつつ一部は海底へ沈積して堆積物を汚染し、その残りの部分は海水の交換によって外洋へと流出する。

近年汚染が著しい瀬戸内海、東京湾、伊勢湾などの閉鎖的な内海および内湾における汚染物質の動きは、汚染物質の海域への流入量、海底への沈積量そして外海への流出量との収支を明らかにすることにより理解できる。西村（1976）は、瀬戸内海の塩分収支から、複数混合ボックスモデルを使つて栄養塩収支の解析を行なった。Okubo（1981）は、瀬戸内海表層海水中の $^{228}\text{Ra}$ 濃度の分析結果からボックスモデルを使って $^{228}\text{Ra}$ の収支を明らかにした。一方松本（1979）は、これまでブラックボックスとして残されていた汚染物質の堆積負荷量を、堆積速度と堆積物中の汚染物質の分布から直接求めることにより、東京湾における汚染物質の収支を明らかにしている。本章では松本と同じ手法（松本，1983）を用いて、瀬戸内海における汚染物質の挙動を解析する。

第2章でも述べたように、瀬戸内海は特有の海況特性をもったいくつかの灘、湾、瀬戸などに区分されている。したがって瀬戸内海における汚染物質の収支を解明しようとする場合には、これら海域を単位にしたボックスモデルで考えるのがよいと思われる。各ボックス間の海水の交換流量は塩分に関するバランスの関係式から決定することができる（西村，1976）が、塩分によって求められる流動混合モデルの精度を十分満足するだけの汚染物質の水質データは、今のところ揃ってはいない。

そこで本章では、まず塩分について瀬戸内海全域を1ボックスとしたモデルを考え、瀬戸内海と外洋との海水交換量を求める。そこでこの値と汚染物質の海水中の濃度から海水交換により流出あるいは流入する汚染物質の量を算出する。さらに、3.5節で求められた汚染物質の海底への負荷量から瀬戸内海に流入する汚染物質の量を推定し、瀬戸内海全域への汚染物質の流入負荷量、海底への沈積量および外海との交換量の関係の概況を明らかにした。

## 5. 2 流動モデル

瀬戸内海は、長さ約400 kmにもおよぶ細長い内海であり、河川による年間淡水流入量は瀬戸内海全体積の約7%に達している。内部の塩分分布はFig. 7で示したように決して一様ではなく、淡水流入量の大きい備讃瀬戸、播磨灘、大阪湾などで低く、外洋に面した紀伊水道や伊予灘で高い傾向を示している。したがって、瀬戸内海を1つのボックスモデルとして考えた場合、このような分布を示す塩分の平均値から求められた交換流量は、その濃度が塩分と相関関係をもつ汚染物質にのみ適用できるものと考えられる。

瀬戸内海のボックスモデルとしてFig. 58のような塩分収支モデルを考える。ここで、 $S_i$  : 瀬戸内海の平均塩分 32.7‰、 $S_o$  : 外洋水平均塩分 (1973~1978の平均塩分) 34.4‰、 $V$  : 瀬戸内海の海水体積 520 km<sup>3</sup>、 $Q$  : 瀬戸内海への淡水流入量である。淡水流入量 $Q$ は、降水量23 km<sup>3</sup> / yr、河川流量34 km<sup>3</sup> / yrおよび蒸発量-28 km<sup>3</sup> / yr (藤原, 1985) の和であり、29 km<sup>3</sup> / yrと見積もられる。外洋から瀬戸内海への流入量を $x$ とすれば、塩分収支は次式で表わされる。

$$S_i (Q + x) = S_o \cdot x \quad (1)$$

したがって、 $x = 560 \text{ km}^3 / \text{yr}$  が求められる。

また瀬戸内海の淡水現存量 ( $a \text{ km}^3$ ) は平均塩分を考慮して、 $520 \times 1.02$  (海水の比重)  $\times (34.4 - 32.7) = 34.4 \times a$  で計算される。したがって  $a \approx 26$  となる。この26 km<sup>3</sup> を淡水流入量29 km<sup>3</sup> で割ることにより、瀬戸内海に流入する淡水の平均滞留時間として約0.9年 (11ヶ月) が得られる。また、瀬戸内海の海水体積520 km<sup>3</sup> を流入量 ( $Q + x : 589 \text{ km}^3$ ) で割ることにより、瀬戸内海の海水の平均滞留時間として0.9年が得られる。

(1) 式で得られた海水交換量を使って解析可能な汚染物質の収支は、前述したように塩分と相関関係をもつものに適用できる。坪田ら (1984) の分析結果によると、瀬戸内海海水中的銅や亜鉛の濃度は塩分とよい負の相関をもち、本章では坪田らの値を用い、堆積物の分布が明らかにされている銅および亜鉛の収支について解析する。

## 5. 3 瀬戸内海における重金属元素の収支

### 5. 3. 1 重金属元素の収支モデル

瀬戸内海における重金属元素の収支としてFig. 59のモデルを考える。ここで $L_1$  は瀬戸内海への或る重金属元素の流入負荷量であり、人間活動を除外した河川 (



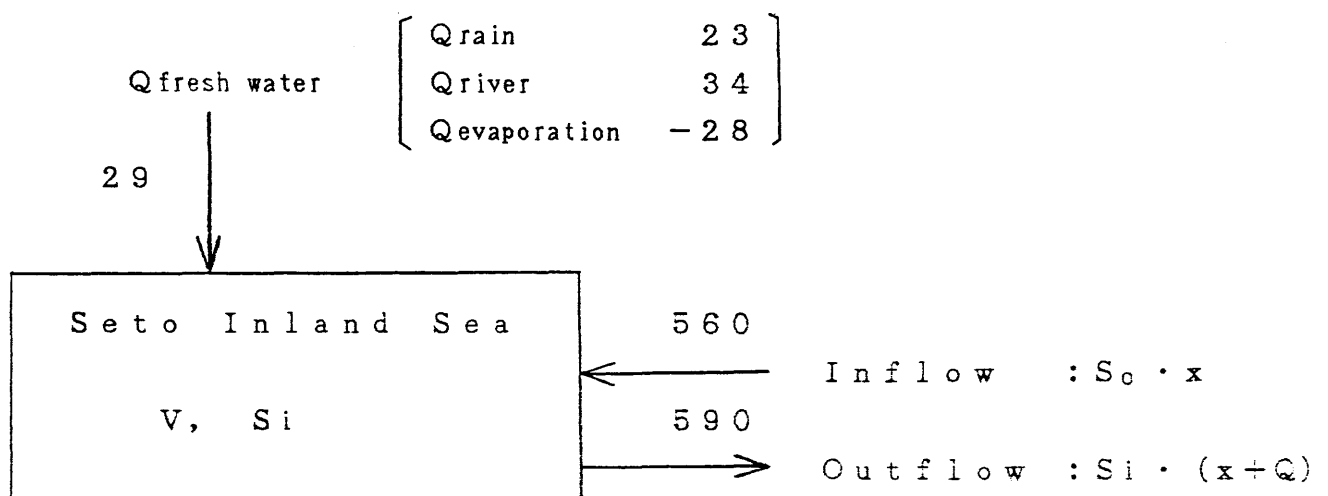


Fig. 58 Water exchange of the Seto Inland Sea ( $\text{Km}^3/\text{yr}$ ).

$Q$ : fresh water supply,  $x$ : influx of sea water from the open ocean into the Seto Inland Sea,  $S_i$ : mean salinity of the Seto Inland Sea,  $S_o$ : salinity of the open ocean,  $V$ : total volume of the Seto Inland Sea.

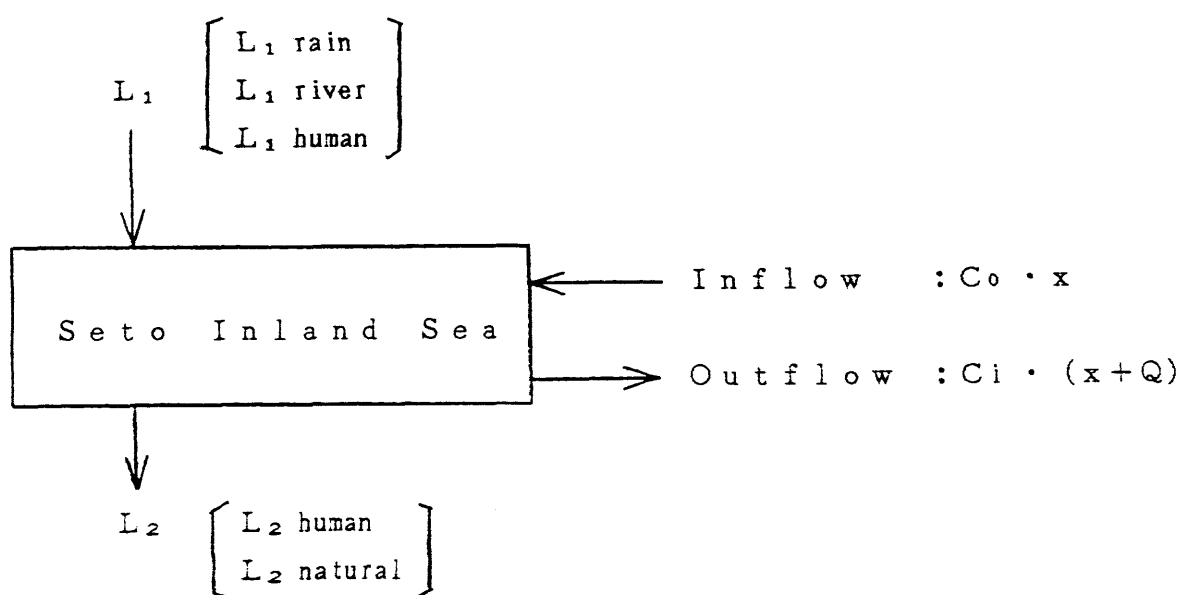


Fig. 59 Box model of the Seto Inland Sea for the mass balance of heavy metals. Symbols are the same as those in text.

$L_1$  river) と降水 ( $L_1$  rain)、および人間活動 ( $L_1$  human) による負荷量の和で示される。また、河川および降水には人間活動による負荷は含まれないものとする。瀬戸内海海水の平均濃度  $C_i$  は坪田ら (1984) の結果 (銅: 200~700, 亜鉛: 300~2,200 ng/kg) から算出する。すなわち、各調査地点における分析濃度に測点を中心とした海域の体積を掛け、現存量を計算する。それらを合計することにより瀬戸内海全域についての現存量を求め、全体積で割ることにより平均濃度を計算した。その結果、銅および亜鉛の平均濃度  $C_i$  はそれぞれ  $0.5 \mu\text{g}/\ell$  および  $1.3 \mu\text{g}/\ell$  が求められる。 $C_o$  は外洋における濃度で、銅および亜鉛についてそれぞれ  $0.09 \mu\text{g}/\ell$  および  $0.08 \mu\text{g}/\ell$  を用いる。 $L_2$  は重金属元素の堆積物への負荷量である。

### 5.3.2 重金属元素の収支

3.5節で求められた堆積負荷量 ( $L_2$ ) を用いて、まず銅の収支を計算する。銅の収支は、

$$L_1 + C_o \cdot x = L_2 + C_i (Q + x) \quad (2)$$

で表わされる。したがって、瀬戸内海へ流入する銅の負荷量 ( $L_1$ ) として  $870 \text{ t o n} / \text{y r}$  が求められた。

3.5節で求めたように、堆積負荷量の約50%は人間活動によるものである。したがって、内海水における濃度  $C_i$  についても、そのうちの約50%は人間活動によるものと考えることができる。一方、外洋における濃度  $C_o$  については、そのうちの何%が人間活動によるものかは不明であるが、人間活動による影響は内海におけるよりもかなり小さいことが推測される。そこで、外洋における濃度のうち人間活動によるものの割合はほぼ0と仮定し、(2)式の  $L_2$ 、 $C_i$  および  $C_o$  にそれぞれ人間活動による堆積負荷量  $310 \text{ t o n} / \text{y r}$ 、人間活動に由来する内海水および外洋水の濃度  $0.25$  および  $0 \mu\text{g}/\ell$  を代入することにより  $L_1$  を計算した。この  $L_1$  は人間活動による流入負荷量 ( $L_1$  human) であり、 $460 \text{ t o n} / \text{y r}$  と求められた。

一方、降水由来の負荷量  $L_1$  rainは、人間活動に由来する部分を除外して考えているので、産業革命以前の降水中の濃度 ( $C_{\text{rain}}$ ) として見積もられている  $0.5 \mu\text{g}/\ell$  (北野, 1984a) および降水量  $23 \text{ km}^3 / \text{y r}$  を用いると、約  $10 \text{ t o n} / \text{y r}$  と算出される。したがって、人間活動に由来する部分を除外した河川による負荷量  $L_1$  river は  $400 \text{ t o n} / \text{y r}$  となる。森田、北野 (1972) によれば、産業革命以前の河川水中

の溶存態の銅濃度 ( $C_{river}$ ) は  $1.5 \mu g/l$  である。しかし、河川水中の溶存態+懸濁態の銅濃度は溶存態のその5~9倍という報告があり (Gordееv, 1978)、また洪水時の供給量が大変大きくなるという報告もある (江角, 1979)。瀬戸内海に流入する河川についても同様のことを考え、河川水中の濃度を溶存態の濃度の5~9倍とすると河川由来の流入量は  $260 \sim 460 \text{ ton/yr}$  の範囲にあるものと推測される。先に求められた  $L_1 \text{ river}$  はこの範囲に入っている。

以上まとめると、瀬戸内海における銅の収支は Fig. 60 のように示される。すなわち、1980年現在、瀬戸内海に流入する銅の負荷量は  $870 \text{ ton/yr}$  であり、その50%が人間活動によるものである。また負荷量のうち30%が外洋へ流出し、70%が堆積物へ移行し蓄積される。瀬戸内海に流入する銅の平均滞留時間は280 (瀬戸内海における銅の現存量) /  $870$  (瀬戸内海に流入する銅の負荷量) =  $0.3 \text{ yr}$  (4ヶ月) である。これは、瀬戸内海に流入する淡水および海水の平均滞留時間  $0.9 \text{ yr}$  の  $1/3$  であり、瀬戸内海に流入する銅は短時間のうちに海水から除去され堆積物へと移行することを示している。

人間活動が全くない自然状態での瀬戸内海における銅の濃度を (2) 式を用いて求める。 $L_1 \text{ human} : 0$  および  $L_2 \text{ human} : 0$  であるから、 $L_1 : 420 \text{ ton/yr}$ 、 $L_2 : 320 \text{ ton/yr}$  であり、 $C_0$  を  $0.09 \mu g/l$  とすると、自然状態における銅の濃度  $C_i$  は約  $0.3 \mu g/l$  が得られる。この値は現在の海水中の平均濃度の  $3/5$  程度と見積もられる。

亜鉛に関しても銅の場合と全く同様に考えることができる。ただし、現在の海水中の平均濃度  $C_i : 1.3 \mu g/l$ 、 $C_0 : 0.08 \mu g/l$ 、降水中の濃度は  $1 \mu g/l$  である。これらの値を用いて亜鉛についても収支を計算した。その結果、 $L_1 \text{ human} : 2,100 \text{ ton/yr}$  となり、 $L_1 \text{ rain} : 20 \text{ ton/yr}$ 、 $L_1 \text{ river} : 2,130 \text{ ton/yr}$ 、流出 :  $1,250 \text{ ton/yr}$  となる。この結果を Fig. 61 に示す。人間活動による亜鉛の流入負荷量  $2,100 \text{ ton/yr}$  は、瀬戸内海への亜鉛の負荷量の約50%に相当している。また総流入量の20%が外洋へ流出し、80%が堆積物へ移行し蓄積されている。瀬戸内海に流入する亜鉛の滞留時間は700 (瀬戸内海における亜鉛の現存量) /  $4,250$  (瀬戸内海に流入する亜鉛の負荷量) =  $0.2 \text{ yr}$  (2ヶ月) であり、これは銅よりわずかに短い。

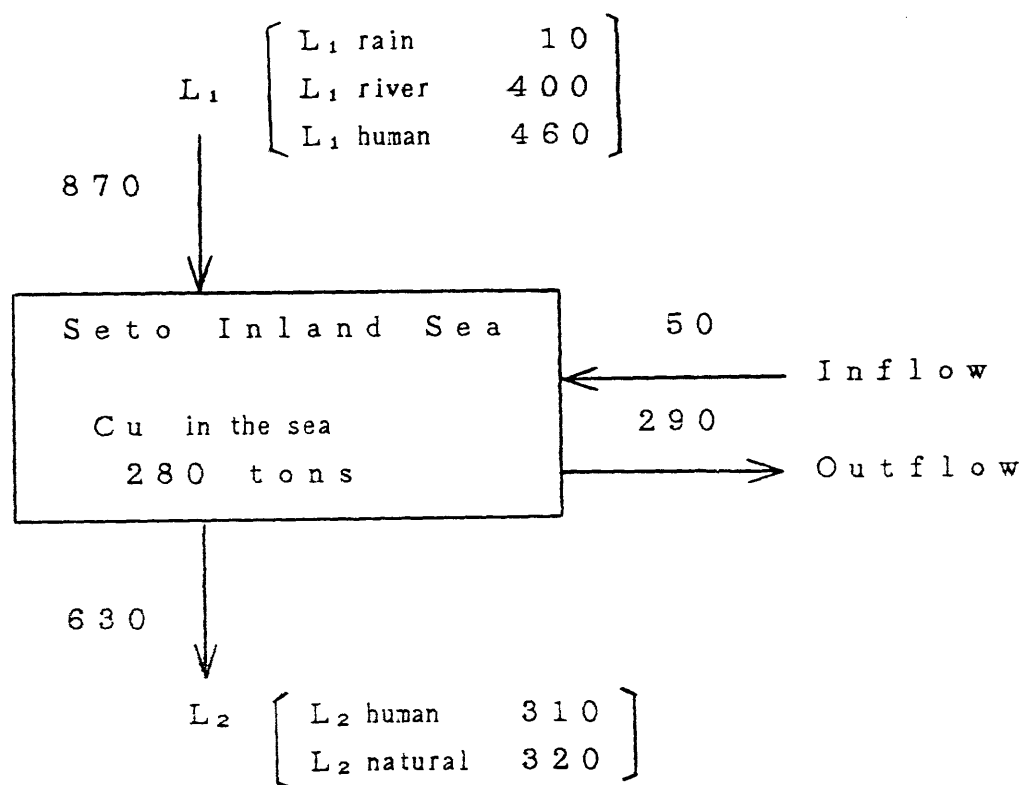


Fig. 60 Mass balance of copper in the Seto Inland Sea (ton/yr).

L<sub>1</sub>: load into the Seto Inland Sea. L<sub>2</sub>: load into sediment.

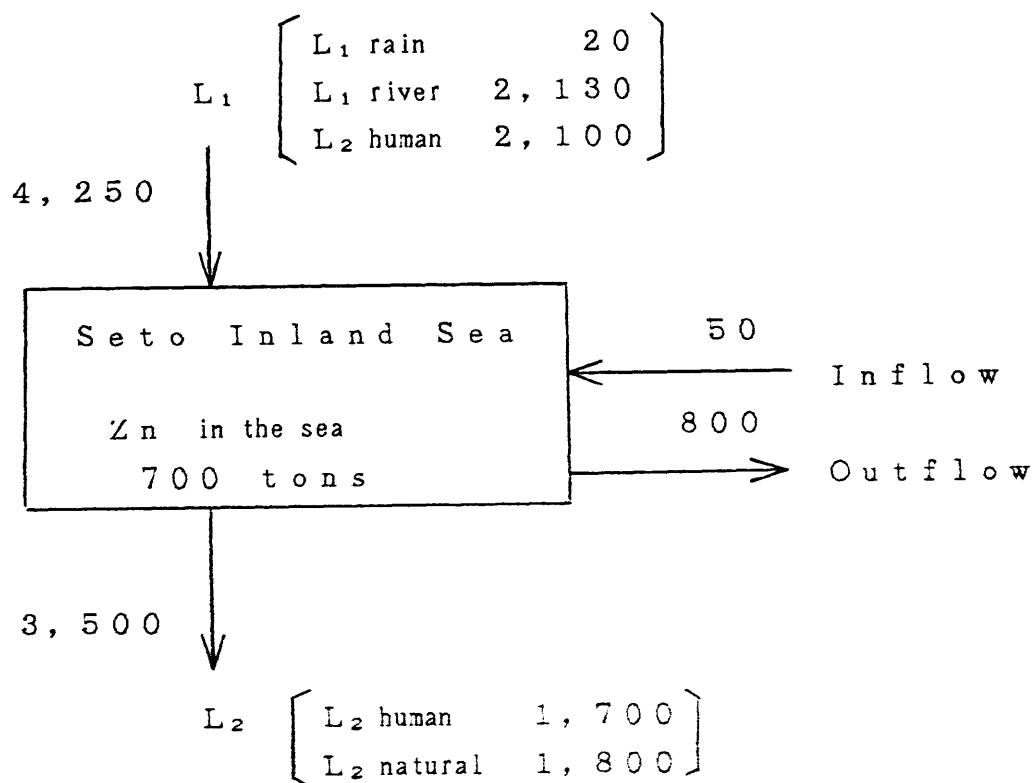


Fig. 61 Mass balance of zinc in the Seto Inland Sea (ton/yr).

L<sub>1</sub>: load into the Seto Inland Sea. L<sub>2</sub>: load into sediment.

#### 5.4 まとめ

(1) 瀬戸内海を1ボックスとしたボックスモデルを使った塩分収支から、瀬戸内海への海水流量 $560\text{ km}^3/\text{yr}$ および流出量 $590\text{ km}^3/\text{yr}$ が得られた。また瀬戸内海に流入する淡水の平均滞留時間は、約0.9年(11ヶ月)と見積もられた。

(2) 塩分分布から求められた海水交換量を使って銅および亜鉛の収支を解析した。1980年現在、瀬戸内海に流入する銅の負荷量は $870\text{ ton/yr}$ であり、その50%が人間活動に由来している。流入負荷量のうち30%が外洋へ流出し、70%が堆積物へ移行し蓄積される。亜鉛については、流入負荷量 $4,250\text{ ton/yr}$ のうち約50%が人間活動に由来している。流入負荷量のうち20%が外洋へ流出し、80%が堆積物へ移行し蓄積される。

(3) 瀬戸内海における銅および亜鉛の海水中での平均滞留時間は、それぞれ約4ヶ月および2ヶ月であり、河川および降水を通して瀬戸内海に流入する淡水の平均滞留時間11ヶ月に較べ、それぞれ約 $1/3$ および $1/5$ である。このことは、内海に流入した銅および亜鉛は比較的速く堆積物へと移行し、蓄積されることを示している。

## 第6章 結語

近代化学工業の急激な発展は、海の自浄能力をはるかに越えた汚濁物質を海域に放出し続けた。その結果、瀬戸内海のように外洋水との交換の悪い閉鎖的な沿岸海域の海水や堆積物の汚染は、1950年代を境に重大な社会問題として大きくクローズアップされることとなった。

本研究は大規模かつ複合化した瀬戸内海の汚染の現状と歴史的な変遷を、主に表層堆積物および $^{210}\text{Pb}$ 法により年代決定された柱状堆積物中の、重金属元素含有量や分別溶解法と呼ばれる手法を用いてその化学形態を決定することにより、解析することを目的とした。分析に用いた堆積物は、表層堆積物が386試料そして柱状堆積物が47試料である。

特に別府湾では人間活動の増進により、季節的な酸化還元状態を繰返す水質環境が出現したことをつきとめた。そこで別府湾をモデルフィールドとして、水質および堆積物の酸化還元変化過程におけるマンガンの挙動について考察を行なった。また汚染物質の負荷量を算定し、瀬戸内海全域における重金属元素の収支を試算し、重金属元素の挙動、滞留時間などを検討した。その結果以下のことが明らかになった。

(1) 瀬戸内海は、多くの島々や海峡部によって特有の海況特性をもついくつかの海域に分けられるが、このなかでも、流れが弱く、停滞性の強い海域である大阪湾々奥部、播磨灘中央部、ひうち灘東部、広島湾、別府湾などでは、夏季に水温躍層が形成され貧酸素水塊が出現する。この状態は冬季循環期には消滅し、水質構造は1年を通して季節的に変動している。このような停滞性海域では表層堆積物中においても、酸化的あるいは還元的な季節変動のあることが示された。

上記停滞性海域の海底はシルトや粘土のような微細泥によって被われ、さらに、マンガンを除く重金属元素（銅、亜鉛、クロム、ニッケルと鉄）、有機炭素、チッ素、リンなどの汚染物質が高濃度で蓄積されている。これは、微細粒子が堆積しやすい流れの弱い海域に、一義的には微細粒子として挙動する上記汚染物質が蓄積するためと考えられる。表層堆積物中の重金属元素のうち、 $\text{NH}_2\text{OH}-\text{HAC}$ 混合溶液に可溶な重金属元素は酸化還元を繰返す堆積環境からみて、一般的には堆積物中の鉄およびマンガンの酸化物および $\text{FeS}$ に分配されている重金属元素であると考えられる。堆積物中の全銅や全亜鉛含有量と上記混合溶液に可溶な銅や亜鉛含有量の間にはそれぞれ高い正相関がみられた。瀬戸内海堆積物中の銅や亜鉛の全含有量の変動は、上記混合溶液に可溶な銅や亜鉛含有量によっ



て規制されており、この部分の元素が動きやすく、汚染に最も深く関連していることが示唆された。マンガン含有量は他の元素含有量との相関が低く、これは、マンガンが堆積後の環境変化により二次的に移動し、再分配されたものと推論された。

(2)  $^{210}\text{Pb}$  法により求められた瀬戸内海47地点における堆積速度は0.11から0.38 g/cm<sup>2</sup> y<sup>r</sup>の範囲にあった。大きい堆積速度は河口域や厚い沖積世堆積物が分布する海域で認められ、一方小さい堆積速度は流れの速い海域や、明瞭な環流が存在する場合、その周辺部で認められた。このように懸濁粒子の海底への沈積は決して一様ではなく、海域の流況特性にも大きく影響を受けていることが示された。

(3)  $^{210}\text{Pb}$  法により年代決定された柱状堆積物中の重金属含有量の測定結果から、瀬戸内海堆積物の汚染は、ひうち灘ではすでに1700年代中期から銅の汚染が、大阪湾では1800年代初期には亜鉛の汚染が始まっており、これは従来考えられていた年代より早いものであった。その他の海域では1900年代前半から始まっている。しかし、いずれの海域でも重金属汚染は1970年頃を境に横ばいもしくは減少する傾向が認められている。

柱状堆積物の分析から、汚染が認められなかった時代の堆積物中の重金属元素濃度（バックグラウンド値）を推定した結果、1980年現在、瀬戸内海に流入する銅および亜鉛の負荷量はそれぞれ870および4,250 t o n / y rであり、いずれもその約50%が人間活動に由来したものであることが明らかにされた。瀬戸内海1ボックスモデルを使ってこれら重金属元素の収支を解析することにより、銅および亜鉛の流入負荷量のそれぞれ70および80%が堆積物へ移行し蓄積され、30および20%がそれぞれ外洋へ流出することが明らかにされた。瀬戸内海に流入する銅や亜鉛のような重金属元素の平均滞留時間はそれぞれ約4ヶ月および2ヶ月であり、瀬戸内海に流入する淡水水の平均滞留時間11ヶ月に較べかなり短い。このことから、瀬戸内海に流入する銅および亜鉛は速やかに堆積物へと移行し、蓄積されることが推測された。

瀬戸内海の東部、中部および西部海域の代表点におけるシルト質堆積物の重金属元素含有量のバックグラウンド値は、銅、亜鉛、ニッケル、クロムおよび鉄に関して、東部海域では、それぞれ20、95、55および60 mg/kgと3.1%、中部海域では、それぞれ20、90、50および60 mg/kgと3.3%、そして西部海域では、それぞれ10、65、35および35 mg/kgと3.2%であることがわかった。

(4) 別府湾々奥部では、夏季に底層水中で溶存酸素濃度は0になり、硫化水素が発生す

る還元環境が出現し、冬季には消滅する水質の季節変動が観察された。 $^{210}\text{Pb}$ の含有量分布によると、別府湾々奥部の平均堆積速度はおよそ20年前を境に約3倍大きくなっていった。これは埋め立てや護岸工事あるいは赤潮の多発化などの影響により、沈降性物質の堆積物への負荷量が急増したためであり、このことは、別府湾々奥部の海水および堆積物における強い還元環境の成因として重要な役割を果たしたものと推測される。還元環境の出現により堆積物から溶出するマンガンの速度は $10\sim13\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{yr}$ と見積もられ、溶出したマンガンの85%以上は再び堆積物中に回帰していることがわかった。 $\text{O}_2-\text{H}_2\text{S}$ 境界面の高濃度粒子態マンガンの大部分は $\text{NH}_2\text{OH}-\text{HAC}$ 混合溶液に溶出され、これは堆積物中のマンガンの分別溶解結果と大きく異なっている。その大部分は、 $\text{O}_2-\text{H}_2\text{S}$ 境界面で酸化され粒子化された酸化物と推測された。

還元的な別府湾々奥部の堆積物を分別溶解した結果、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 可溶性フラクション中のマンガン含有量は、硫化水素を含む表層部の黒色還元層内で大きく変化しているのが認められた。これは、ここ20年程前から還元的堆積環境が形成されたことにより、安定な鉄硫化物が迅速に生成される過程で、還元的な堆積物中を容易に移動するマンガンがこの鉄硫化物とともに沈積したと推測された。

以上述べた成果の中で特に注目されることは、別府湾々奥部では、ここ20年という非常に短期間に急激な環境変動が起こったことを明らかにし、堆積物中でのマンガンの初期続成に特異的な挙動を見出したことである。このような環境が将来どの方向に進むのか、環境変動にともなう物質と動きを追跡してゆくうえで、適当なモデルフィールドであると思われる。

## 謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始暖かい御指導をいただいた工業技術院中国工業技術試験所企画課長の塩沢孝之博士に深く感謝いたします。工業技術院地質調査所の松本英二博士には<sup>210</sup>Pb年代測定技術の御指導をいただき感謝にたえません。また、名古屋大学水圏科学研究所の増沢敏行博士、工業技術院中国工業技術試験所の藤原建紀博士には多くの助言と批判をいただいた。ここに記して謝意を表します。さらに、研究を通じ調査に御協力いただき、また御討論をいただいた工業技術院中国工業技術試験所環境化学研究室の皆様我心から感謝いたします。

## 参考文献

- Agemian, H. and A. S. Y. Chau (1975) : An atomic absorption method for the determination of 20 elements in lake sediments after acid digestion. *Anal. Chim. Acta*, 80, 61-66.
- Berner, R. A. (1970) : Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.*, 268, 1-23.
- Bonatti, E., D. E. Fisher, O. Joesun and H. R. Rydell. (1971) : Post-depositional mobility of some transition elements, phosphorus, uranium and thorium in deep sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 189-201.
- Brewer, P. G. and D. W. Spencer (1971) : Colorimetric determination of manganese in anoxic waters. *Limnol. Oceanogr.*, 16, 107-110.
- Bruland, K. W., M. Bertine, M. Koide and E. D. Goldberg (1974) : History of metal pollution in Southern California Coastal zone. *Environ. Sci. Technol.*, 8, 425-432.
- Calvert, S. E. and N. B. Price (1970) : Composition of manganese nodule and manganese carbonate from Loch Fyne, Scotland. *Contr. Mineral. Petrol.*, 29, 215-233.
- Carpenter, J. H. (1965) : The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnol. Oceanogr.*, 10, 141-143.
- Chester, R. and M. J. Hughes (1966) : The distribution of manganese, iron and nickel in a north Pacific deep-sea clay core. *Deep-Sea Res.*, 13,

627-634.

Chester, R. and M. J. Hughes (1967) : A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.*, 2, 249-262.

Chow, T. J., K. W. Bruland, K. Bertine, A. Soutar, M. Koide and E. D. Goldberg (1973) : Lead pollution : records in southern California coastal sediments. *Science*, 181, 551-552.

Cline, J. D. (1969) : Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 14, 454-458.

Crecelius, E. A., M. H. Bothner and R. Carpenter (1975) : Geochemistries of arsenic, antimony, mercury and related elements in sediments of Puget Sound. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 325-333.

Delfino, J. J. and G. F. Lee (1971) : Variation of manganese, dissolved oxygen and related chemical parameters in the bottom waters of lake Mendota, Wisconsin. *Water Res.*, 5, 1207-1217.

Emerson, S., R. E. Cranston and P. S. Liss (1979) : Redox species in a reducing fjord: equilibrium and kinetic considerations. *Deep-Sea Res.*, 26A, 859-878.

Emerson, S., S. Kalhorn, L. Jacobs, B. M. Tebo, K. H. Healson and R. A. Rosson (1982) : Environmental oxidation rate of manganese (II) : bacterial catalysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1073-1079.

江角比出郎 (1979) : 洪水時の汚濁負荷量。第44回陸水学会講演要旨集。

Farrington, J. W., S. M. Henrich and R. Anderson (1976) : Fatty acids and  $^{210}\text{Pb}$  geochronology of a sediment core from Buzzards Bay, Massachusetts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 289-296.

藤原建紀 (1981) : 瀬戸内海における海水交流。海の気象, 27, 1-19.

藤原建紀 (1985) : 瀬戸内海における物質の輸送と収支。東京大学学位論文, 125pp.

Gad, M. A. and H. H. Le Riche (1966) : A method for separating the detrital and non-detrital fractions of trace elements in reduced sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, 841-846.

Goldberg, E. D., V. Hodge, M. Koide and J. Griffin (1976) : Metal pollution in Tokyo as recorded in sediments of the palace Moat. *Geochim. J.*, 10, 165-174.

合田四郎, 山崎秀夫 (1980) : 沿岸堆積物中の金属元素について。日本地球化学会年会講演要旨集, 254-255.

Graham, W. F., M. L. Bender and G. P. Klinkhammer (1976) : Manganese in Narragansett Bay. *Limnol. Oceanogr.*, 21, 665-673.

Grill, E. V. (1978) : The effect of sediment-water exchange on manganese deposition and nodule growth in Jervis Inlet, British Columbia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 485-494.

Hamilton-Taylor, J. and N. B. Price (1983) : The geochemistry of iron and manganese in the waters and sediments of Bolstadfjord, S.W. Norway. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 17, 1-19.

Handa, N. and K. Ohta (1983) : Historical records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sedi-

ments from Tokyo Bay and their significance in environmental studies. In "Assimilative Capacity of the Oceans for Man's waste, SCOPE/ISCU Academica Sinica (Taipei)", pp. 26-30.

半田暢彦, 松枝秀和, 松永 司, 真鍋武彦 (1984): ひうち灘の海洋構造と貧酸素水塊の生成機構に関する研究. 「環境科学」研究報告集 B210-R01-3, 63.

速水頌一郎, 宇野木早苗 (1970): 瀬戸内海における海水の交流と物質の拡散. 第17回土木学会海岸工学講演会論文集, 385-394.

肥後竹彦, 高杉由夫, 田辺弘道 (1980): 瀬戸内海全域の潮流について. 中国工業技術試験所報告, 12, 81-120.

平田静子, 滝村 脩 (1976): カーボンチューブ・アトマイザーによる海水懸濁物中のカドミウムの定量. 分析化学, 25, 760-763.

広島かき衛生対策協議会 (1974): 広島かき養殖海域調査報告書. 235pp.

広島湾栄養塩収支挙動調査検討協議会 (1982): 広島湾栄養塩収支挙動調査報告書. 120pp.

Hoshika, A., O. Takimura and T. Shiozawa (1978):  
Vertical distribution of particulate manganese and iron in the Beppu Bay. J. Oceanogr. Soc. Japan, 34, 261-264.

星加 章, 滝村 脩, 塩沢孝之 (1980): 大阪湾におけるマンガンの分布. 中国工業技術試験所報告, 9, 21-27.

星加 章, 滝村 脩, 塩沢孝之 (1980): 現場用溶出量測定装置の試作. 中国工業技術試験所報告, 11, 45-60.

星加 章, 塩沢孝之 (1982): 堆積物からみた呉湾の汚染の歴史. 中国工業技術試験所報告, 18, 9-18.

星加 章, 塩沢孝之 (1982): 別府湾躍層内のマンガンの化学形について. 1982年度日本海洋学会春季大会講演要旨集, 132.

星加 章, 塩沢孝之, 松本英二 (1983): 播磨灘における堆積速度と重金属汚染. 日本海洋学会誌, 39, 82-87.

Hoshika, A. and T. Shiozawa (1984a): Sedimentation rate and heavy metal pollution of sediments in

- the Seto Inland Sea. Part 2 Hiroshima Bay.  
J. Oceanogr. Soc. Japan, 40, 115-123.
- Hoshika, A. and T. Shiozawa (1984b): Sedimentation rates and heavy metal pollution of sediments in the Seto Inland Sea. Part 3 Hiuchi-Nada.  
J. Oceanogr. Soc. Japan, 40, 334-342.
- 星加 章, 塩沢孝之 (1985): 底質および生物調査法. 第6章 調査実施例 (日本海洋学会編), 恒星社厚生閣, 東京 (印刷中).
- Hoshika, A., T. Shiozawa and Y. Kitano (1985a): Manganese, iron, copper and zinc in sediment cores from seasonally-stratified Beppu Bay, the Seto Inland Sea, Japan. Oceanic Processes in Marine Pollution. In: Urban Wastes in Coastal Marine Environments, D. A. Wolfe (Eds.). Robert E. Kiger Pub. Comp., Florida (in press).
- Hoshika, A. and T. Shiozawa (1985b): Sedimentation rates and heavy metal pollution of sediments in the Seto Inland Sea. Part 4 Suo-Nada.  
J. Oceanogr. Soc. Japan (in press).
- Hoshika, A. and T. Shiozawa (1985c): Heavy metals and accumulation rates of sediments in Osaka Bay, the Seto Inland Sea, Japan.  
J. Oceanogr. Soc. Japan (in press).
- 井内美郎 (1982): 瀬戸内海における表層堆積物分布. 地質学雑誌, 88, 665-681.
- 石渡良志, 小倉紀雄 (1967): 海洋における有機物の地球化学. 水処理技術, 8, 51-54.
- 石渡良志, 小倉紀雄 (1966): 海洋における有機物の地球化学. 水処理技術, 7, 53-58.
- Jakson, M. L. (1968): Soil Chemical Analysis Advanced Course, 2nd Ed. Department of soil science, University of Wisconsin, Madison Wisconsin, 895pp.



- 城 久, 矢持 進, 安部恒之 (1974) : 大阪湾における重金属汚染の現況. 大阪水試研報, 41 pp.
- 海上保安庁水路部 (1984) : 海洋汚染調査報告. 10, 75 pp.
- 金森 悟 (1981) : 海水中の微量元素の溶存状態. 化学の領域, 35, 18-27.
- 加藤威夫 (1938) : 北部大阪湾底質の理科学的考察. 海と空, 18, 21-29.
- Kawakami, Y. and H. Nishimura (1976) : Benzo  
(a) pyrene in the sediment of Osaka Bay and  
Keihin Canal and its estimated sources. J.  
Oceanogr. Soc. Japan, 32, 175-181.
- 川名吉一郎, 山岡到保, 谷本照巳 (1976) : 広湾における海底面近くの懸濁物質分布. 中国工業技術試験  
所報告, 1, 51-60.
- Kawana, K., T. Shiozawa, A. Hoshika, T. Tanimoto and  
O. Takimura (1980) : Diffusion of manganese from  
bottom sediments in Beppu Bay. La mer, 18, 131-  
137.
- 菊池泰二 (1969) : ひうち灘備後灘の底生動物作集の研究. JIBP-PM内海班43年度報告,  
p. 121.
- Kitano, Y. (1959) : State of manganese in calcium  
carbonate deposits in thermal springs. J. Earth.  
Sci. Nagoya Univ., 7, 65-79.
- Kitano, Y. and M. Sakata (1978) : Behavior of heavy  
metals in river input to the ocean system.  
In: Proceedings of the Colloquium on Aquatic  
Environment in Pacific Region, Taipei, pp. 66-76.
- 北野 康 (1978) : 水汚染の機構と解析—環境科学特論—. 日本地球化学会編, 産業図書, 東京, 287  
pp.
- Kitano, Y., M. Sakata and E. Matsumoto (1980) :  
Partitioning of heavy metals into mineral and  
organic fractions in a sediment core from Tokyo  
Bay. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1279-1285.
- Kitano, Y. and R. Fujiyoshi (1980) : Selective

chemical leaching of cadmium, copper, manganese and iron in marine sediments. *Geochim. J.*, 14, 113-122.

Kitano, Y., M. Sakata and E. Matsumoto (1981):

Partitioning of heavy metals into mineral and organic fractions in a sediment core sample from Osaka Bay. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 37, 259-266.

北野 康 (1984a): 河口域の地球化学 (総説). *地球化学*, 18, 65-71.

北野 康 (1984b): *地球環境の化学*. 裳華房, 東京, 237pp.

Koide, M., A. Souta and E. D. Goldberg (1972): Marine geochronology with Pb-210. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 14, 442-446.

近藤正人 (1978): 瀬戸内海における栄養塩類などの分布と季節変化. *海と空*, 54, 99-111.

Krejci-Craf, K. (1975): Geochemical facies of sediments. *Soil Sci.*, 119, 20-23.

Kremling, K. and H. Petersen (1978): The distribution of Mn, Fe, Zn, Cd and Cu in Baltic seawater; A study on the basis of one anchor station. *Mar. Chem.*, 6, 115-170.

Kremling, K. (1983): The behavior of Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe and Mn in anoxic Baltic waters. *Mar. Chem.*, 13, 87-108.

Krishnaswamy, S., S. D. Lal, J. M. Martin and M. Meybeck (1971): Geochronology of lake sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 11, 407-414.

Li, Y. H., J. G. Bischoff and G. Mathieu (1969): The migration of manganese in the arctic basin sediment. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 7, 265-270.

Loring, D. H. (1976): The distribution and parti-

tioning of zinc, copper, and lead in the sediments of the Saguenay fjord. Can. J. Earth Sci., 13, 961-971.

Lynn, D. C. and E. Bonatti (1965): Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. Mar. Geol., 3, 457-474.

真鍋武彦, 竹末敏男 (1974): 播磨灘底土の汚染について—I 汚染の数値的解析について. 兵水試々報, 61-67.

Manheim, F. T. (1961): A geochemical profile in the Baltic Sea. Geochim. Cosmochim. Acta, 25, 52-70.

Masuzawa, T. and Y. Kitano (1981): Sulfate reduction and sulfur fixation in sediment of a historically meromictic lake, Lake Suigetsu, Japan. J. Oceanogr. Soc. J., 38, 73-80.

Masuzawa, T. and Y. Kitano (1982): Diagenetic decomposition of manganese in sediment of historically meromictic lake, Lake Suigetsu, Japan. J. Oceanogr. Soc. Japan, 38, 73-82.

松本英二 (1975): 大阪湾における懸濁粒子の分布. 科学, 45, 177-181.

松本英二, 横田節哉 (1977): 底泥からみた東京湾の汚染の歴史. 地球化学, 11, 51-57.

Matsumoto, E. and C. S. Wong (1977): Heavy metal sedimentation measured with  $^{210}\text{Pb}$  technique. J. Geophys. Res., 82, 5477-5482.

松本英二, 横田節哉 (1978): 大阪湾底泥の堆積速度と重金属汚染. 日本海洋学会誌, 34, 108-115.

松本英二 (1979): 底質からみた沿岸海域汚染の変遷. 地質ニュース, 293, 27-33.

松本英二, 横田節哉 (1980): 瀬戸内海における堆積速度と底質汚染. 海と空, 56, 135-143.

松本英二 (1983): 沿岸域における汚染物質の挙動. 沿岸域保全のための海の環境化学 (平野敏行編) 文部省特別研究「環境科学」, pp. 155-200.

松本英二 (1983): 東京湾の底質環境. 地球化学, 17, 27-32.

- Matsunaga, K. and N. Handa (1983) : Degradation rates of organic matter in the sediment of Mikawa Bay. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 39, 101-109.
- Menzel, D. W. and N. Corwin (1965) : The measurement of total phosphorus in seawater based on the liberation of organically bound fractions by persulfate oxidation. *Limnol. Oceanogr.*, 10, 280-281.
- 宮地伝三郎 (1938) : 大阪湾の底棲群衆の定量的研究. *海と空*, 18, 172-184.
- Miyadi, D. (1940) : Marine benthic communities of the Osaka-Wan. *J. Oceanogr.*, 2, .
- Miyadi, D. (1941) : Marine benthic communities of the Beppu-Wan. *Mem. Imp. Mar. Obs.*, 7, 483-502.
- 水野篤行 (1968) : 水質底質調査入門. ラテイス, 東京, 214pp.
- 門谷 茂, 岡市友利 (1982) : 播磨灘堆積物および間隙水中の鉄について. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 48, 1473-1479.
- Moore, M., J. D. Burton, P. J. Leb. Williams and M. L. Young (1979) : The behavior of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 919-926.
- Morgan, J. J. and W. Stumm (1965) : Analytical chemistry of aqueous manganese. *J. Am. Water Works Assoc.*, 57, 107-119.
- 村上彰男 (1972) : 瀬戸内海はこんなに汚染している. *自然*, 81-87.
- 村上彰男 (1976) : 瀬戸内海の赤潮の現状-赤潮生物および漁業被害について-. *環境技術*, 5, 2-11.
- 中島 進 (1982) : 琵琶湖柱状堆積物中の重金属元素 (マンガン、鉄、ヒ素、カドミウム、鉛、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル) の形態分別. *日本陸水学会誌*, 43, 67-80.
- 西村 肇 (1972) : 瀬戸内海の汚染Ⅲ-海水の濁り-. *科学*, 42, 10-11.
- 西村 肇, 熊谷幹郎 (1974) : 瀬戸内海の汚染-重金属による汚染-. *科学*, 44, 103-109.

- 西村 肇 (1976) : 底質の有機物汚染の原因と対策. 瀬戸内海の海域生態と漁場, フジ・テクノシステム, 村上彰男編, 東京, 402-411.
- Nissenbaum, A. and D. J. Swaine (1976) : Organic water-metal interaction in recent sediments: the role of humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 809-816.
- 能津純治, 篠田 保 (1963) : 昭和37年7月および9月における大分沿岸の海流について. 大分県水産試験場調査研究報告, 3, 99-114.
- Ohta, K., N. Handa and E. Matsumoto (1983) : Trends and factors governing polycyclic aromatic hydrocarbon levels in Tokyo Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1651-1654.
- 大分県水産試験所 (1976) : 埋立の漁業環境への影響調査報告書, 92 pp.
- Okubo, T. (1981) :  $^{228}\text{Ra}$  in surface water of the Seto Inland Sea. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 37, 279-286.
- 大嶋和雄, 松本英二, 有田正史, 横田節哉, 井内美郎, 木下泰正, 小野寺公児, 青木市太郎 (1975) : 汚染底質の調査技術に関する研究. 昭和49年度環境保全研究成果集(1), 環境庁企画調整局研究調整課編.
- 大嶋和雄 (1980) : 海峡地形に記された海水準変動の記録. 第四紀研究, 19, 23-37.
- Pedersen, T. F. and N. B. Price (1982) : The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 59-68.
- Presley, B. J., Y. Kolodny, A. Nissenbaum and I. R. Kaplan (1972) : Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia-II. Trace element distribution in interstitial water and sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 1073-1090.
- 坂田昌弘 (1979) : 河口域の還元性堆積物中の各種鉱物への微量重金属元素の分配. 名古屋大学修士論文. 120 pp.
- 坂田昌弘, 下田 脩 (1982) : テフロン容器内臓ポンプを用いた試料分解法によるたい積物中の重金属元

素の原子吸光分析. 分析化学, 31, T81-T86.

Sakata, M., Y. Kitano and E. Matsumoto (1982):

Diagenetic behavior of manganese in Tokyo Bay sediment. J. Oceanogr. Soc. Japan, 37, 212-218.

坂田昌弘 (1984): 閉鎖水域堆積物中の重金属元素の存在形態. 名古屋大学学位論文, 169 pp.

Schell, W. R. (1982): Nuclear and chemical dating techniques: Dating recent (200 years) events in sediments from lake, estuaries and deep ocean environments using lead-210. Am. Chem. Soc. 331 pp.

塩沢孝之, 川名吉一郎, 星加章, 谷本照巳, 滝村 脩 (1977): 別府湾海水中の重金属の鉛直分布とその季節変動. 日本海洋学会誌, 33, 350-356.

塩沢孝之 (1978): 底質の環境に対する影響—水質および生物—. 産業公害, 14, 18-23.

塩沢孝之, 川名吉一郎, 星加章, 谷本照巳, 滝村脩 (1979): 瀬戸内海の底質. 中国工業技術試験所報告, 4, 1-24.

Shiozawa, T., A. Hoshika, O. Takimura and T. Tanimoto (1981): Seasonal cycle of manganese in seawater in Harima Sound. J. Oceanogr. Soc. Japan, 38, 15-20.

塩沢孝之, 川名吉一郎, 山岡到保, 星加章, 谷本照巳, 滝村 脩 (1984a): 瀬戸内海における海水中の汚染物質の分布と底質からの溶出 I. リンと窒素. 中国工業技術試験所報告, 21, 13-43.

塩沢孝之, 川名吉一郎, 山岡到保, 星加章, 谷本照巳, 滝村 脩 (1984b): 瀬戸内海における海水中の汚染物質の分布と底質からの溶出 II. マンガンと鉄. 中国工業技術試験所報告, 21, 45-61.

Skei, J. and P. E. Pause (1979): Surface metal enrichment and partitioning of metals in a dated sediment core from a Norwegian fjord. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 239-246.

Spencer, D. W. and P. G. Brewer (1971): Vertical advection diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the

- Black Sea. J. Geophys. Res., 76, 5877-5892.
- Spencer, D. W., P. G. Brewer and P. L. Sachs (1972): Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black Sea. Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 71-86.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1981): Aquatic Chemistry 2nd Ed. Wiley-Interscience, New York, 780pp.
- Suess, E. (1979): Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 339-352.
- Sundby, B. (1977): Manganese rich particulate matter in a coastal marine environment. Nature, 270, 417-419.
- 高多 明, 早川典生他16名 (1980): 瀬戸内海全域の汚濁予測に関する研究. 中国工業技術試験所報告, 849pp.
- 武岡英隆 (1982): 瀬戸内海の水は何年で換わるか—海水・河川水の滞留時間—. 1982年度日本海洋学会春季大会講演要旨集, 100.
- 武岡英隆, 高谷和彦, 山下 真 (1984): ひうち灘の海洋構造と貧酸素水塊の生成機構に関する研究. 「環境科学」研究報告集 B210-R01-3, 17-29.
- 玉井恭一 (1980): 別府湾奥深部に特徴的に生息する2種のベントス, *Lucinoma annulata* (二枚貝) と *Aricidea* sp. (多毛類) の分布. 南西海区水産研究所研究報告, 12, 105-114.
- 玉井信行, 早川典生 (1974): 瀬戸内海における潮流と混合に関する研究. 第3回国際海洋開発会議, D1005.
- Tanaka, M. (1965): Distribution of "particulates" of hydrous ferric oxide and manganese dioxide. In: Proceedings of 2nd International Conference on Water Pollution Research. Pergamon Press, New York, pp. 103-131
- 谷本照巳, 川名吉一郎 (1980): 底層用採水器アダプター及び底層用多層採水器の開発. 中国工業技術試

験所報告, 9, 39-45.

谷本照巳, 川名吉一郎, 山岡到保 (1984): 瀬戸内海における底質の粒度組成と有機物. 中国工業技術試験所報告, 21, 1-11.

Tissier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson (1979): Sequential extraction procedure for the specification of particulate trace metals. Anal. Chem., 51, 844-851.

Trefry, J. H. and B. J. Presley (1982): Manganese fluxes from Mississippi delta sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1715-1726.

Tsunogai, S. and M. Uematsu (1978): Particulate manganese, iron and aluminum in coastal waters, Funka Bay, Japan. Geochem. J., 12, 39-46.

坪田博行, 早瀬光司, 児玉哲夫, 越水孝 (1984): 瀬戸内海海水の重金属濃度. 文部省特別研究・環境科学 瀬戸内海環境の総合評価のための基礎的研究, 3, 17-28.

津田 寛編 (1974): 瀬戸内海. 大日本図書, 東京, 246 pp.

宇野木早苗 (1972): 瀬戸内海の海水交流. 沿岸海洋研究ノート, 9, 5-14.

山田紀男 (1972): 大阪湾の潮流と流程图について. 水路要報, 92, 23-28.

山岡到保 (1983): 東部瀬戸内海底質中の脂肪酸分布. 日本農芸化学会誌, 57, 845-849.

Yamaoka, Y., T. Tanimoto and T. Shiozawa (1983): Vertical distribution of nitrogen, phosphorus and iron in Beppu Bay. J. Oceanogr. Soc. Japan, 39, 301-304.

Yanagi, T. (1977): Tidal residual flow in Kasado Bay. J. Oceanogr. Soc. Japan, 33, 335-339.

Yanagi, T. (1979): Vertical residual flow in Kasado Bay. J. Oceanogr. Soc. Japan, 35, 168-171.

柳 哲雄, 樋口明生 (1979): 瀬戸内海の恒流. 沿岸海洋研究ノート, 16, 123-127.

Yeats, P. A., B. Sundby and J. M. Bowers (1979): Manganese recycling in coastal waters. Mar. Chem., 8, 43-55.