

報告番号

※~~甲~~乙第 2941 号

主論文の要旨

題名 環境化学的にみられた瀬戸内海堆積物中の重金属元素分布

氏名 星加 章

主論文の要旨

報告番号

※ 乙
甲 第

号

氏名

星加章

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²¹⁰Pb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、 $\text{NH}_2\text{OH}-\text{HAC}$ 混合溶液に可溶性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性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性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}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/cm²y^r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}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}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 $10\sim 13\ \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{y}$ 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 $\text{NH}_2\text{OH-HAC}$ 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、 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。