

## 水圏底質に記録された環境汚染の歴史

山崎 秀夫\*

### 1. はじめに

人間活動によって自然環境に排出された汚染物質は様々な経路を経て湖沼や海洋に流入する。汚染物質の多くはこれら水圏の堆積物（本稿では水圏底質と呼ぶ）に移行・沈積するので、水圏底質は環境汚染物質の最終シンクとして機能している。沈降した汚染物質が底質に固定され、底質内を移動することがなければ、水圏底質の層序には過去の環境汚染の歴史が時系列に沿って記録されていることになる。すなわち、水圏底質は環境変遷の記録媒体であると考えることができる。しかし、水圏底質に記録された環境変遷を読み解くには様々な工夫も必要である。本稿では著者の経験を交えて、水圏底質を用いた環境変遷史解明の現状について紹介する。

### 2. 環境変遷史解明の歴史と現状

地球上の多くの場所に環境変遷の痕跡が残されている。現在、北極や南極の氷床コアを利用して過去の気候変動を復元する試みが精力的に行われている。海洋の堆積物コアも地球の環境変遷に関する様々な情報を与えてくれる。しかし、このようなコアは過去数十万年の地質学的年代の解析には適していても、近世に始まった人間活動と環境汚染の関係を解明するためには、コアに記録された歴史トレンドの時間分解能の問題から必ずしも適当であるとは限らない。半減期22.3年の天然放射性核種<sup>210</sup>Pbの測定技術が1950年代後半に確立されてから、過去百数十

年程度の環境変遷を解析することが可能になってきた（例えば、Goldberg and Koide: 1961）。このような近過去の年代測定技術を人為的環境汚染の歴史の変遷に関係付けて解析した例としては、Murozumi *et al.* (1969) の研究を挙げることができる。彼らは北極氷床コア中の鉛濃度の変化を時系列分析して、自然環境に対する人為的な鉛汚染が英国で起きた産業革命によって始まり、それが全球的規模で拡散したことを初めて示した。その後、<sup>210</sup>Pb年代測定法は水圏底質の堆積速度や堆積年代の推定に適用されるようになり、環境変遷史の解明が飛躍的に進歩した（例えば、Robbins and Edgington: 1975, Robbins: 1978）。

<sup>210</sup>Pbを用いた底質コアの堆積年代の推定には、底生生物や潮流による底質の物理的混合や底質に対する<sup>210</sup>Pbフラックスの経時変化などの問題もある（例えば、Guinasso and Schink: 1975, Nittouer *et al.*: 1983/1984, Carroll and Lerche: 2003）。しかし、これらの点に留意して解析を行えば、水圏底質コアは人為的環境変遷史解明のための有力な手段となる。環境汚染の歴史の変遷を解明することによって、自然環境に排出された汚染物質の動態を明らかにし（稲野ら：2004, 山崎ら：2004）、人為的環境汚染に対する法的規制や処理技術の効果を定量的に評価することも可能になる。本稿では大阪湾および長崎市西山貯水池の底質コアを用いた環境変遷史解明の実例について紹介する。

\*近畿大学理工学部生命科学科教授

### 3. 大阪湾の重金属汚染の歴史的変遷とその生態系への影響評価

東京湾や大阪湾などの大都市圏を集水域に持つ水域の底質には様々な環境汚染物質が流入、蓄積している。その汚染の現況や歴史的な変遷は多くの研究者によって調査されている。しかし、その多くは汚染の実態を解明はしていても、人間活動との関係を定量的に評価するには至っていない場合が多い。そこで我々は人間活動の影響を受け難い離島や僻地も含む日本各地から水圏底質コアを採取し、人間活動と環境汚染の関係を定量的に時空間評価することを試みている。ここでは近畿圏における人間活動の変遷が大阪湾に与えた影響を底質の重金属汚染とその生態系の変化に注目して解析した例を示す (Yasuhara *et al.*: 2003, 2005, 2007, Tsujimoto *et al.*: 2008)。

本研究に用いた大阪湾底質コアは2001年9月に淀川の河口約5 km 地点で、潜水したダイバーが海底面を目視しながら内径10cm のアクリル製パイプを底質に挿入することで採取した。長さ86cm の底質コア試料が得られた。コア試料は2 cm の厚さにスライスし、60°Cで恒量になるまで乾燥して含水率を求めた後、メノウ製乳鉢で粉碎して分析に供した。放射能測定は低エネルギー用 HPGe 半導体検出器で<sup>210</sup>Pb (45.6 keV)、<sup>137</sup>Cs (662keV) などの $\gamma$ 線を測定した。主成分・微量成分21元素はNIST SRM1646 (Estuarine Sediment) を標準物質に用いた蛍光 X 線分析法で定量した。水銀は加熱気化-原子吸光法で定量した。

得られた底質コアは含水率及び<sup>210</sup>Pb の鉛直分布から、表層から深さ10cm までに生物攪乱によると思われる弱い物理的混合が認められたが、コア中の物質分布にはあまり大きな影響を与えていないと判断した。すなわち、このコア

中の物質分布を混合の効果を考慮した Guinasso and Schink (1975) の方法で解析すると、分析の対象となる物質は実際に堆積した年代より数年~5年程度古い堆積層から検出されることになる。しかし、底質コア自身の時間分解能は約3年/2 cm 程度であるので、被測定物質の鉛直分布は混合の効果を考慮しても分析された鉛直分布とはあまり相違を生じない。また、このコアでは<sup>210</sup>Pb 堆積年代で1980~1985年と推定される堆積層にマスマックスの大きな正のアノマリーが認められた。これは時期的に考えて関空の埋め立て工事に伴う大阪湾海水中の懸濁粒子の一時的な増大と関連していると考えられた。この堆積層の化学組成の分析結果もこれを支持している。

本底質コアを時系列解析に用いるための健全性について調査した結果を図1に示した。コア中の<sup>137</sup>Cs の分布を<sup>210</sup>Pb の減衰曲線から推定したこのコアの<sup>210</sup>Pb 堆積年代に対してプロットしたが、このコア中の<sup>137</sup>Cs の鉛直分布は大気圏内核実験に由来する<sup>137</sup>Cs 降下量の年次変化のトレンドとよく一致している (“Radioactivity Survey Data in Japan” から引用)。<sup>137</sup>Cs 降下量のピークは1963年にあるが、底質中の<sup>137</sup>Cs の極大値も同じ堆積年代に現れている。人工放射性核種である<sup>137</sup>Cs は大気圏内核実験が本格的に始まる1951年以降に地球環境中に負荷され始めるが、このコアでは1940年頃の堆積層からも微量ではあるが検出されている。これは既に述べた底質の物理的混合の効果のほかに、微小粘土粒子に吸着した<sup>137</sup>Cs が間隙水中を深層へ拡散したためと考えられる (<sup>137</sup>Cs は極めて強く粘土粒子に吸着され、吸着された<sup>137</sup>Cs は粘土粒子から容易に溶脱しない)。大気圏内核実験は1970年以降に禁止されるので<sup>137</sup>Cs 降下量は急速に減少するが、それに比べ

て底質中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度の低下は緩やかである。これは陸上の土壌に吸着・保持されていた  $^{137}\text{Cs}$  が雨水等によって土壌粒子と共に徐々に流出し、大阪湾に流入してくるためである。以上の結果から、この底質コアは環境汚染の歴史の変遷の解析に使用できると判断した。

分析結果の一例を図2に示した。ここには江戸時代後期から現在までの大阪湾底質の重金属汚染とそこに生息する貝形虫の個体数の変遷を示している。大阪湾の重金属汚染は明治維新(1868年)と共に始まっている。明治政府は明治3年にわが国で最初の近代産業である大阪砲兵司(後の大阪砲兵工廠:現在の大阪城公園・大阪ビジネスパークに位置し、廃水は大川、淀川を通して大阪湾に流入していた)と大阪造幣局(現在でも「桜の通り抜け」で知られている)を建設し、近畿地方ではそれに付随する形で多くの関連産業が急速に発展した。明治38年(1905年)に編纂された大阪砲兵工廠衛生調査報告書(大阪砲兵工廠資料集に収載)には工廠

から排出される煤煙によって周辺住民の呼吸器系疾患が大幅に増えたことが記載されている。日露戦争によって、わが国の軍勢力が西欧列強に比べて劣悪であることを悟った明治政府は、日露戦争後(1905年)に大阪砲兵工廠を開戦前の5倍以上に拡張し(大前:1987)、軍備近代化に努めた。その結果、工場内の粉塵濃度は  $100\text{mg}/\text{m}^3$  に達している(小野:1987)。このような軍備拡張とそれに伴う重工業の発展は第二次大戦まで続く。大阪湾底質の重金属濃度は1900年代から急増しており、京阪神地区の産業構造のこのような歴史の変遷が大阪湾の環境に直接影響を与えていたことを明瞭に示している。第二次大戦後の高度経済成長期まで大阪湾の重金属汚染は増大し続け、1960年代にそのピークを迎える。しかし、いわゆる公害に対する様々な法的規制が始まった1970年代以降は底質の重金属濃度は劇的に減少する。大阪湾底質に記録されていたこのような環境汚染の歴史の変遷は大阪城堀底質中ではさらに顕著に認められた

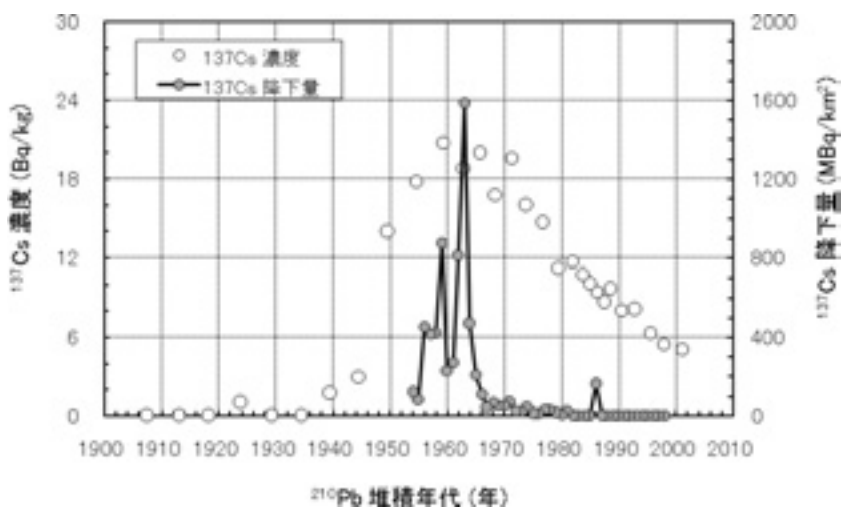


図1 大阪湾底質コア中の  $^{137}\text{Cs}$  の分布と大気圏内核実験由来の  $^{137}\text{Cs}$  降下量の年次変化 ( $^{137}\text{Cs}$  降下量は“Radioactivity Survey Data in Japan”から引用。底質中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度は堆積した時の濃度に減衰補正してある。)

(稲野ら：2004)。図には示していないが大阪湾海水中の栄養塩類の濃度変動も重金属類と同様な歴史トレンドを示し、人為的な富栄養化現象が起きていたことも明らかである。大阪湾の生態系が受けた影響を貝形虫の生息数を指標にして調査し、図2に示した。貝形虫は甲殻類の一種であり、生息環境によって生息数や形態が変化する。その殻が底質中に残存するので、その数や形態を解析することで過去の生息環境を推定することができる。大阪湾底質では、貝形虫の殻数は1830年代から1930年代までは底質10g当たり150~200個で推移するが、汚染が顕著になる1930年代以降に激減し、1970年代にはほぼ絶滅してしまう。1970年代以降、大阪湾の自然環境は大きく改善されているが、絶滅した貝形虫はいまだに復活していない。

このように、水圏底質中の汚染物質の時系列変動を解析することで、人間活動が自然環境に与えた影響を定量的に評価することができた。

#### 4. 水圏底質に記録された長崎原爆の痕跡の探索

広島、長崎の原子爆弾は市街地に対して初めて使用された原爆であり、核分裂生成物だけでなく市街地に蓄積していた環境汚染物質も被爆地の周辺に飛散させた。環境中にはこのような原爆の痕跡が現在でも残存しており、それは環境汚染の動態解析マーカーとして使用できる可能性がある。しかし、被爆後60年以上が経過し、原爆の痕跡は自然環境中から消滅しつつある。そこで我々は長崎原爆を対象にその痕跡の探索と被爆に伴う環境汚染物質の動態解析を試みた。よく知られているように広島原爆はウラニウム原爆、長崎原爆はプルトニウム原爆であるが、原爆に由来する核分裂生成核種の多くは時間の経過と共に減衰し、原爆起源の放射性核種の検出から原爆の痕跡を探索するのは容易ではない。特に、通常の土壌には数ppm以上の天然ウラニウムが存在するために、広島原爆の痕跡探しは困難である。一方、長崎原爆は人工核種であるプルトニウム ( $^{239}\text{Pu}$ ) が使われていたので、

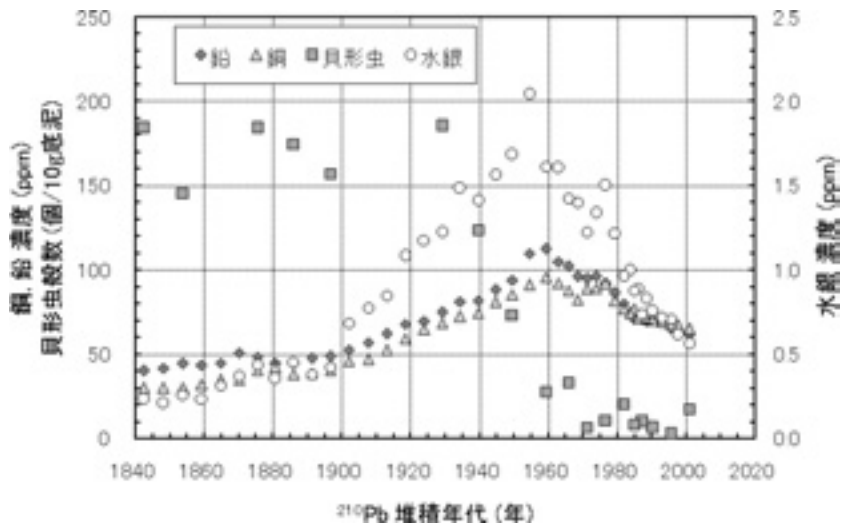


図2 大阪湾底質の重金属汚染の歴史トレンドと貝形虫生息数の変遷

天然核種による汚染の心配は少ない。しかし、1951年から1970年代に行われた大気圏内核実験によって環境に負荷されたプルトニウムと長崎原爆に由来するプルトニウムを判別することは容易ではない。そこで我々は底質中の核分裂生成核種の時系列解析を行うと共にプルトニウム同位体比の変遷にも着目して長崎原爆の痕跡を探索した。原爆に関与するプルトニウム同位体には、原爆材料の $^{239}\text{Pu}$ と爆発時に中性子捕獲で生成する $^{240}\text{Pu}$ が存在する。 $^{239}\text{Pu}$ と $^{240}\text{Pu}$ の濃度比は原爆の形式や開発された時代によって異なるので、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を厳密に測定することでプルトニウムの起源を特定することができる。本研究では長崎市西山貯水池(西山ダム)の底質コアについて、長崎原爆の痕跡を探索した。底質中のプルトニウム同位体はイオン交換法でプルトニウムを精製した後、ICP-MS法で分別定量した(Saito-Kokubu *et al.*: 2007a, 2007b, 2008)。

西山貯水池は長崎原爆の爆心地の東方約3 kmに位置するわが国で2番目に古いコンクリート製ダム湖である(1904年に建設されたが、

1993年に古い堰堤の下流に新しい堰堤が増築されている)。爆心と西山ダムの間には標高366mの金毘羅山が存在するので、西山ダムは原爆の影響を直接受けていないが、その集水域には長崎原爆の「黒い雨」が降った。我々は西山ダムから長さ約6 mの底質コアを採取し、長崎原爆の痕跡を探索した。ダム湖は洪水や干ばつなど気象変動の影響を受けやすいので底質コアの堆積年代を $^{210}\text{Pb}$ 法で厳密に特定することは容易ではない。しかし、層序中に挟まれる洪水の跡なども考慮して解析すると、このコアの最深部はほぼ西山ダムの建設時期と一致した。長崎原爆によって放出された放射性核種のうち、確実に検出可能な核種は $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ であるので、これら核種の定量を行った。

図3に西山ダム底質コア中の $^{239+240}\text{Pu}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の鉛直分布を $^{210}\text{Pb}$ 堆積年代に対して示した。 $^{137}\text{Cs}$ は1945年と1965年にピークを示した。一方、 $^{239+240}\text{Pu}$ は1945年に大きなピークを示した。1965年の $^{137}\text{Cs}$ のピークは、図1に示した戦後の大気圏内核実験に由来するグローバルフォールアウトの時系列プロファイルとよく一致した。

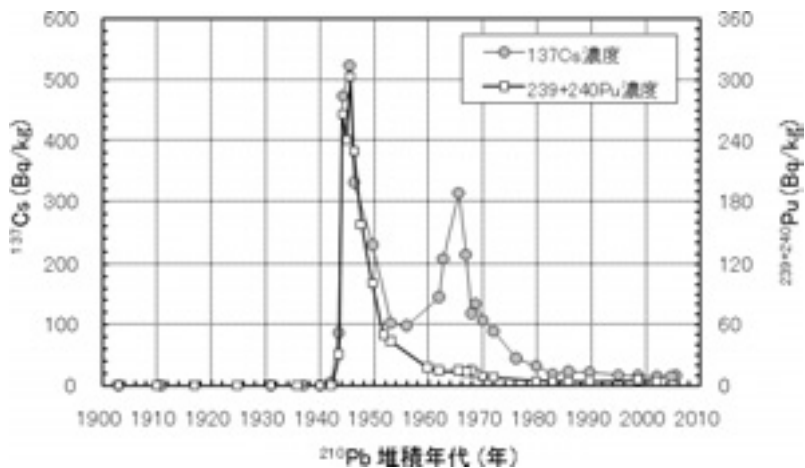


図3 長崎市西山ダム底質中の $^{137}\text{Cs}$ と $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度の歴史の変遷( $^{137}\text{Cs}$ 濃度は堆積した時の濃度に減衰補正してある。)



また、戦後の大気圏内核実験によるグローバルフォールアウトの  $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$  濃度比は100以上であるといわれているが、1965年の堆積層中の  $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$  濃度比も約100であった。これらのことから、1965年のピークは大気圏内核実験のグローバルフォールアウトに由来し、1945年の堆積層の  $^{137}\text{Cs}$  と  $^{239+240}\text{Pu}$  のピークが長崎原爆の痕跡であると特定できた。1965年に比べて1945年のピークでプルトニウムが高濃度を示すのは、爆裂時に核分裂しなかった  $^{239}\text{Pu}$  が「黒い雨」と共に地表に降下し、西山ダムに流入したことを示している。西山ダム底質中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  同位体比は1945年のピークで0.028、1965年のピークで0.066である。1960年以前の原爆原料の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  同位体比は0.01以下、グローバルフォールアウトの  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  同位体比は0.06~0.3といわれているので、このことも上に示した西山ダム底質中の  $^{137}\text{Cs}$  と  $^{239+240}\text{Pu}$  の時系列解析の結果と整合している。1980年から現在までの西山ダム底質の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比は0.034程度を示すが、Saito-Kokubu *et al.* (2008) はこの値から西山ダムに流入しているプルトニウムの96%が長崎原爆由来のプルトニウムであると試算している。このことは、西山ダム集水域の土壌中には現在も長崎原爆起源のプルトニウムが残存していることを意味する。

また、底質中の  $^{137}\text{Cs}$  と  $^{239+240}\text{Pu}$  の分布は1945年に極めてシャープな立ち上がりを示しており、「黒い雨」によってもたらされたこれら核種が短時間で西山ダム底質に移行・沈積したことを示唆している。この分布は60年以上を経た現在でも保持されており、これら核種が底質に強く保持され、移動していないことが確認できる。図には示していないが、西山ダムの長崎原爆層には重金属元素のピークも検出される。被爆によって長崎市内から飛散した重金属元素

が「黒い雨」と共に金毘羅山を越えて大気中を輸送され、西山ダムに流入したと考えられる。現在、我々は長崎湾底質コアの分析も進めており、そこにも原爆によって破壊された長崎市街地から流入したと思われる環境汚染物質の痕跡を見出すことができる。

## 5. まとめ

水圏底質に記録された環境汚染の歴史の変遷を解読することで、人間活動が自然環境に与えた影響を定量的に評価することが可能になった。また、底質中の汚染物質の分布を時空間解析することは環境汚染の動態を解明するための手掛かりを与えてくれる。我々の経験では、近年問題になっている東アジア地域からの越境汚染の変遷や地震に伴う津波の痕跡なども水圏底質に記録されていることが明らかになってきた。水圏底質は環境変遷を解読するための優れた記録媒体であり、現在は見出されていない未知の汚染物質を含有している可能性もある。様々な立場から水圏底質が分析され、自然環境変遷史が解明されていくことを期待している。

## 6. 謝 辞

ここに紹介した研究は多くの共同研究者と共に実施した。大阪湾底質コアは京都大学酒井伸一教授、西山ダム底質コアは大阪市立大学吉川周作教授、長崎大学長岡信治教授の協力により採取された。底質中の貝形虫化石の同定は大阪市立大学安原盛明博士（現スミソニアン博物館研究員）、底質中のプルトニウム同位体の分析は日本原子力研究開発機構國分（齊藤）陽子博士によった。また、大阪市立大学人類紀自然学研究室、日本原子力研究開発機構環境・原子力微量分析研究グループ、近畿大学水圏環境科学研究室内のメンバーによる協力がなければ本研究

は遂行できなかった。本研究は厚生省及び環境省科学研究費（2000年生活安全総合事業，2001～2002年廃棄物処理等補助金，代表者：酒井伸一），学振会科学研究費（2004年萌芽研究，2007～2009年基盤研究B，代表者：吉川周作），（2004～2005年基盤研究C，2007～2008年基盤研究B，代表者：山崎秀夫）などの助成を受けて行われた。記して深謝いたします。

#### 引用文献

- Caroll, J. and Lerche, I., Radioactivity in the Environment, Baxter *ed.*, Vol. 5, Sedimentary processes; Quantification using radionuclides., (2003). Elsevier.
- Goldberg, E.D. and Koide, M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26**, 417 (1961).
- Guinasso, Jr., N.L. and Schink, D.R., *J. Geophys. Res.*, **80**, 3032 (1975).
- 稲野伸哉, 山崎秀夫, 吉川周作, 第四紀研究, **43**, 275 (2004).
- Murozumi, M., Chow, T.J. and Patterson, C.C., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247 (1969).
- Nittrouer, C.A., DeMaster, D.J., MaKee, B.A., Cutshall, N.H. and Larsen, I.L., *Mar. Geol.*, **54**, 201 (1983/1984).
- 小野芳朗, 大阪砲兵工廠資料集, 久保在久編, 資料解説(2), p. 875 (1987). 日本経済評論社.
- 大前眞, 大阪砲兵工廠資料集, 久保在久編, 資料解説(1), p. 869 (1987). 日本経済評論社.
- in “Radioactivity Survey Data in Japan”, Vol.1(1963)～present, National Institute of Radiological Sciences, Chiba.
- Robbins, J.A. and Edgington, D.N., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 285 (1975).
- Robbins, J.A., The Biogeochemistry of Lead in the Environment, Nriagu *ed.*, Geochemical and geophysical applications of radioactive lead, 285-393 (1978). Elsevier.
- Saito-Kokubu, Y., Esaka, F., Yasuda, K., Magara, M., Miyamoto, Y., Sakurai, S., Usuda, S., Yamazaki, H., Yoshikawa, S. and Nagaoka, S., *App. Radiation Isotope*, **65**, 465 (2007a).
- Saito-Kokubu, Y., Yasuda, K., Magara, M., Miyamoto, Y., Sakurai, S., Usuda, S., Yamazaki, H. and Yoshikawa, S., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **273**, 183 (2007b).
- Saito-Kokubu, Y., Yasuda, K., Magara, M., Miyamoto, Y., Sakurai, S., Usuda, S., Yamazaki, H., Yoshikawa, S., Nagaoka, S., Mitamura, M., Inoue, J. and Murakami, A., *J. Environ. Radioact.*, **99**, 211 (2008).
- Tsujimoto, A., Yasuhara, M., Nomura, R., Yamazaki, H., Sampei, Y., Hirose, K. and Yoshikawa, S., *Mar. Micropaleontol.*, **69**, 225 (2008).
- 山崎秀夫, 吉川周作, 稲野伸哉, 分析化学, **53**, 1419 (2004).
- Yasuhara, M., Yamazaki, H., Irizuki, T. and Yoshikawa, S., *Holocene*, **13**, 527 (2003).
- Yasuhara, M. and Yamazaki, H., *Mar. Micropaleontol.*, **55**, 63 (2005).
- Yasuhara, M., Yamazaki, H., Tsujimoto, A. and Hirose, K., *Limnol. Oceanogr.*, **52**, 1633 (2007).