

【課題名】

別府湾堆積物における重金属汚染の歴史トレンドの解明

【共同研究者名（所属を含む）】

加 三千宣（愛媛大学沿岸科学研究センター）

【研究目的】

「チバニアン」という前期更新世と中期更新世の地質時代区分境界の世界標準模式地（Global Boundary Stratotype Section and Points: GSSP: 国際境界模式層断面とポイント）が日本で初めて千葉県在地層に決定したことが最近話題となったが、最も新しい地質時代である人新世（Anthropocene）の世界標準模式地及び補助模式地が決まっていない。2019年より、その候補について国際地質科学連合の国際層序委員会（ICS）の下部組織、第四紀層序小委員会（SQS）の Anthropocene 作業部会（AWG）で検討されている。

その有力候補として、日本の別府湾海底堆積物が挙げられている。別府湾堆積物は、有力候補として多数の優位性がある。湾奥部底層には貧酸素水塊が発達し、海底堆積物中に一年数枚の葉理で構成される年縞（木の年輪に相当）が認められ、人新世境界という年解像度が要求される記録媒体として適切である。また、現在の人新世と始まりは、核実験による ^{14}C や ^{137}Cs 等の放射性核種の増加期とすることが決定しているが、別府湾堆積物にも、核実験由来である ^{137}Cs の増加が深度約 50cm に認められ、核実験由来放射性元素のキーマーカー層序が明らかとなっている。海底面からの年縞カウントに基づく ^{137}Cs ピークの年代は、およそ 1964 年になることも判明しつつある（鈴木克明私信）。世界標準あるいは補助模式地となるには世界中で対比可能な人新世を特徴づける多くのキーマーカーによる層序の確立が必要であるが（例えば、PCB や DDT 等の POPs やマイクロプラスチック等）(Lewis and Maslin, 2015; Waters et al., 2018)、別府湾堆積物ではおよそ 1950 年以降からマイクロプラスチック（榎本ほか, 2018）や PCB（加, 投稿準備中）の堆積が始まるということが共同研究者によって明らかになってき

た。

以上のように、年縞年代決定の可能性や、境界を特徴づける多数の人新世キーマーカ層序の存在は、別府湾堆積物が人新世補助模式地あるいは世界標準模式地候補としてポテンシャルの高い堆積物であると考えられる。そこで本研究は、別府湾堆積物を対象に、人新世のキーマーカとして重金属に着目し、その汚染の歴史トレンドを解明する。

【研究内容】

充実した人新世キーマーカ層序の確立は、模式地として必須である。別府湾では、 ^{14}C のような必須キーマーカの他、Waters et al. (2018) に提案されたキーマーカの内、black carbon (球状微粒炭)、重金属等のキーマーカ層序は明らかになっていない。人新世模式地として別府湾堆積物が採択されるためには、こうしたデータセットの構築が必要である。

本研究では、これらを 1cm 間隔 (約 1 年) の高解像度で人新世キーマーカを分析することで、過去 150 年間の人新世キーマーカ層序を確立し、別府湾堆積物に記録される人新世境界前後の地球規模の環境・生態系変動を明らかにする。申請者は、昨年度からさらに堆積物サンプル数を追加し、誘導結合プラズマ質量分析計を用いて重金属および Pb 同位体比を測定し、年代データを併用しながら重金属の汚染史の解明を試みた。

【研究成果】

年代と重金属の関係について主成分分析を用いて解析したところ、主に 2 つのパターンが確認された (累積分散 55.9%)。主成分 1 (分散 33.9%) は、1940 年代から増加、1960 年代にピークを迎え、その後減少を示した (Fig. 1)。この主成分 1

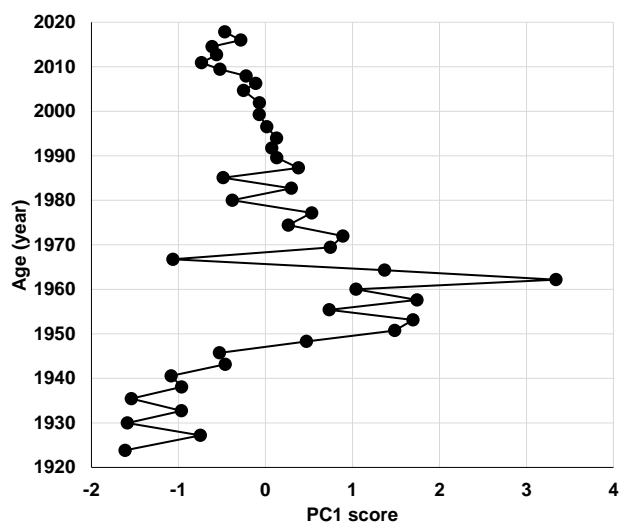


Fig. 1. Temporal variation in PC1 score in sediment core from Beppu Bay.

は、主に Pb、Bi、Sn、Cu、In、Zn、Te、Hg から成り立っていたことから、これらの金属に関しては、日本の高度経済成長期に負荷量が増加し、その後の公害問題対策によって減少したという汚染の履歴を反映しているものと考えられた。

主成分 2 (分散 22.0%) については、経年的に減少傾向を示した (Fig. 2)。Al、U、As、Sb、Cd、Fe、V、Hg がこの主成分 2 を構成していた。一般に、堆積物中の酸化還元電位は、表層よりも深層で低い、つまり表層は酸化的、深層は還元的な環境である。これらの金属は、還元環境下で難溶性化合物を形成したり、硫黄と反応して硫化物を形成したりすることから、深層で濃度が高くなっている可能性があり、人為的な影響よりも堆積物の化学的影響を強く受けていることが示唆された。

Pb 同位体比を測定したところ、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.842 - 0.863、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.094 - 2.146 の範囲となった。このように Pb 同位体比のレンジが広がったことから、堆積物に蓄積している Pb の汚染源が 1 つではないことが示唆された。

Fig. 3 に、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ と $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ のデータを年代ごとに分けて示す。

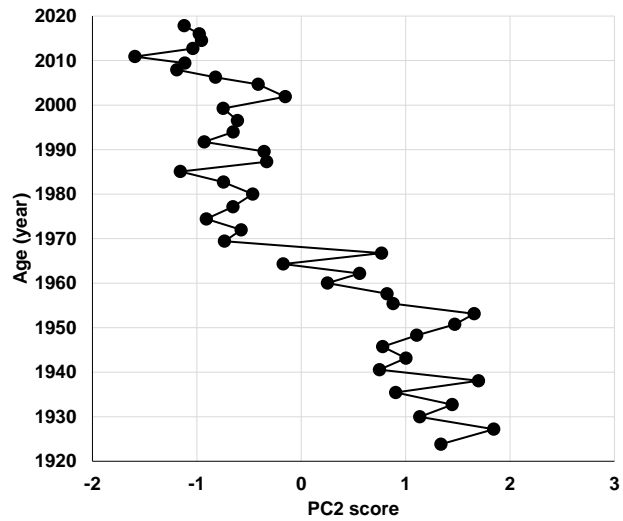


Fig. 2. Temporal variation in PC2 score in sediment core from Beppu Bay.

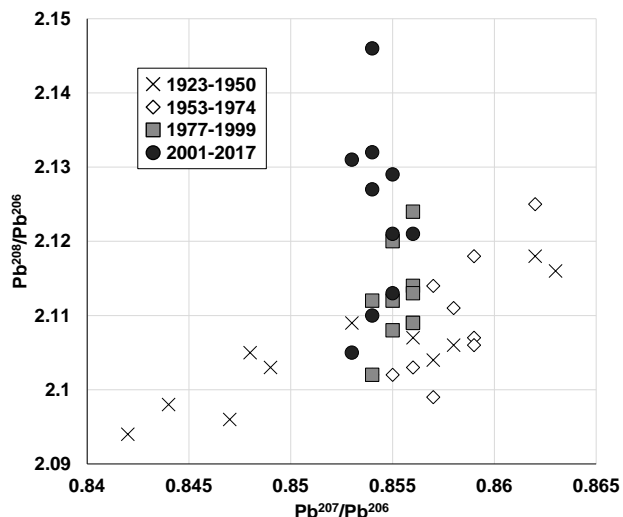


Fig. 3. $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ and $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{206}$ in sediment core from Beppu Bay.

Pb 濃度自体は、主成分 1 の結果と同様に 1940 年代から増加し、1960 年代にピークを迎え、その後濃度減少した。一方、Pb 同位体比は経年的に変動していた (Fig. 3) ことから、年代と共に Pb の汚染源が変化していることが示された。すなわち、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ と $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 1920 年代から 1970 年代に増加したパターンと、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 1970 年代から 2000 年代に急激に高くなったパターンである。以上のことから、過去の Pb 汚染とその発生源が関係していること、近年別府湾への Pb の負荷量自体は減少しているが、Pb の発生源は過去のものとは大きく異なることが明らかとなった。

【成果発表】

Kuwae, M., Finney, B.P., Shi, Z., Sakaguchi, A., Tsugeki, N., Omori, T., Agusa, T., Suzuki, Y., Yokoyama, Y., Hinata, H., Hatada, Y., Inoue, J., Matsuoka, K., Shimada, M., Takahara, H., Takahashi, S., Ueno, D., Amano, A., Tsutsumi, J., Yamamoto, M., Takemura, K., Yamada, K., Ikehara, K., Haraguchi, T., Tims, S., Froehlich, M., Fifield, L.K., Aze, T., Sasa, K., Takahashi, T., Matsumura, M., Tani, Y., Leavitt, P.R., Doi, H., Irino, T., Moriya, K., Hayashida, A., Hirose, K., Suzuki, H., Saito, Y., 2022. Beppu Bay, Japan, as a candidate Global Boundaries Stratotype Section and Point for an Anthropocene series. *The Anthropocene Review*, 20530196221135077.

【今後の課題】

本研究では重金属の総濃度のみを分析している。実際の堆積物の中で、どのような化学形態・化合物で重金属が存在しているのかは不明である。これら存在状態についてさらに分析することで、重金属の汚染源の特定や堆積物中の化学作用について明らかにすることができると考える。