

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22310006

研究課題名(和文) 貧酸素水塊環境下にある堆積物の非破壊状態分析に基づく環境変動評価

研究課題名(英文) Evaluation of environmental change in the sediments under hypoxia revealed by non-destructive speciation of elements.

研究代表者

松尾 基之 (Matsuo, Motoyuki)

東京大学・総合文化研究科・教授

研究者番号：10167645

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円、(間接経費) 4,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、過去に発生した貧酸素水塊の履歴が直下の堆積物に記録されているものと捉え、堆積物を鉛直方向に化学分析することで、過去の貧酸素水塊の履歴を明らかにすることを目的とする。強い貧酸素水塊が観測される千葉県幕張沖を調査海域とし、浚渫窪地および平場において堆積物を採取した。堆積年代別に得られた試料について、メスバウアー分光法、X線吸収微細構造法を用いて非破壊状態分析を行った結果、浚渫窪地内が特異的な環境であること、貧酸素水塊の規模が縮小していることが判明した。また、酸化還元状態に鋭敏な元素の相対的な濃度変化に着目し、堆積当時の酸化還元環境を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Hypoxia is water mass with little dissolved oxygen. This research aims at clarifying the scale of past hypoxia by the vertical analysis of sediments, assuming that the history of hypoxia is recorded on the bottom sediment. The dredged trench off Makuhari in Tokyo Bay has the maximum area and depth, and strong hypoxia has been observed there. Therefore, this area is suitable for an estimation of past hypoxia.

The core sediments were collected from dredged trenches and non-dredged seabed as a reference site. We have applied Moessbauer spectroscopy and X-ray absorption fine structure, which are non-destructive state analysis, to every layer of the sediments obtained according to the sedimentation age. As a result, it is proved that the sedimentation environment of dredged trenches was specific and that the scale of hypoxia was decreasing. Moreover, paying attention to a relative concentration change of redox-sensitive elements, redox conditions at the time of deposition was evaluated.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：貧酸素水塊 東京湾 堆積物 浚渫窪地 メスバウアー分光法 X線吸収微細構造法 放射化分析法 放射性セシウム

1. 研究開始当初の背景

溶存酸素が極めて少ない貧酸素水塊を形成する「死の海(Dead Zone)」は、1960年代より急速に全世界的に広まり、生態系に大きな影響を与えてきた。日本においても三河湾、東京湾などで貧酸素水塊による底生生物の死滅が報告されており、東京湾については、沿岸域に存在する浚渫窪地に点在するとされてきた貧酸素水塊が、「面」として拡大しつつあるという発生のメカニズムが報告されていた。2008年7月には環境省・国土交通省関東地方整備局・神奈川県・横浜市などの各沿岸自治体(46機関・団体)による水質環境調査が東京湾内568カ所で一斉に行われ、夏期における東京湾の鉛直方向の溶存酸素量の分布や貧酸素水塊の実態を明らかにしている。しかし、これらの調査例はDO・水温・塩分濃度などの水質環境に着目している調査結果のみが報告されている現状であり、それは現在発生している「その場」の貧酸素水塊を把握することに留まることになる。横浜市の報告によれば過去数十年間に建設材料の採取のために海底面を深掘した浚渫窪地(堆積物)と水質(貧酸素水塊)の関連性が指摘されているものの、浚渫窪地が貧酸素水塊の生成の直接のトリガーになっているのかも明らかにされていない。このため自然科学の観点からは勿論のこと、社会的にも貧酸素水塊の発生メカニズムの解明が要請されている状況であった。

2. 研究の目的

このような状況の中、我々は過去に発生した貧酸素水塊の履歴が直下の堆積物に記録されているものと捉え、堆積物を鉛直方向に採取し堆積年代別に元素の化学状態の変化を分析することで、過去数十年間の貧酸素水塊の履歴を明らかにすることを研究目的とした。また、浚渫窪地内と平場の堆積物の化学状態を比較することにより、浚渫窪地と貧酸素水塊の関連性を明らかにすることを試みる。分析手法としては、試料の化学的前処理を全く必要とせず元素の化学状態の分析を行うことができる、メスバウアー分光法およびX線吸収微細構造(XAFS)法を用いる。さらに酸化還元状態に鋭敏な元素の相対的な濃度変化に着目し、それらを統計的に解析することによって、堆積当時の酸化還元環境を明らかにする。また、堆積年代の決定には、 ^{210}Pb 法を用いる。本研究の遂行によって、一見すると一様に見える堆積物試料でもこれらの手法を用いることによって、過去に発生した貧酸素水塊の程度を「可視化」することができる考えた。

3. 研究の方法

貧酸素水塊の発生・拡大のメカニズムの解明には、発生シーズン(主に夏期)の溶存酸素・水温・塩分濃度などの水質の面から検討することも重要ではあるが、毎年のデータの

蓄積は得られても根本的な水塊の解析には直結しないと考えられる。そこで我々は貧酸素水塊の履歴が直接記録されていると考えられる堆積物の化学状態に着目した。しかし従来の化学形態分別(湿式分析法)では、分析中にその化学状態が変化する恐れがあり、正確にその場の環境を復元することには困難があった。そこで本研究では堆積物中の元素の化学状態を変化させることのない ^{57}Fe メスバウアー分光法やX線吸収微細構造(XAFS)法といった非破壊分析法を実験手法に適用することにより、本研究目的を達成するためのブレイクスルーの方法とした。具体的には、堆積物が嫌気的環境になると硫黄化合物の還元により H_2S が発生し、堆積物中の鉄と反応して硫化物を生成する。一方、堆積物が酸化環境になるとgoethite ($-\text{FeOOH}$)やhematite ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$)のようなオキシ水酸化鉄や酸化鉄が生成する。このことから、堆積物中の硫化鉄や酸化鉄等は貧酸素水塊の有無の指標となりうる考えた。また、Fe, Mn, S等、僅かな堆積環境の変化によって状態を変化させる元素が数種類存在することから、これらの元素の化学状態をX線吸収微細構造(XAFS)法で分析した。さらに、機器中性子放射化分析(INAA)法による元素分析値や硫酸還元菌の生菌数を堆積年代別に測定した。堆積年代の決定には、 ^{210}Pb 法を用い、先に得られた分析データ等を統計的に解析することによって、貧酸素水塊直下の堆積環境の履歴を明らかにした。

4. 研究成果

(1) メスバウアー分光法による貧酸素水塊環境下にある堆積物中の鉄の状態分析

千葉県幕張沖浚渫窪地内(A地点とする)および比較対照点として平場(B地点とする)において、調査船上からHR型不攪乱柱状採泥器(11cm)を用いて、深さ0~約50cmまでのコアを採取した。堆積物採取と同時に多項目水質計および酸化還元電位計で採取地点の水深別の水質データを測定した。採取した堆積物コアは研究室に持ち帰り、3cmごとに細分化した後、窒素充填したパウチ袋に封入した。遠心分離または加圧ろ過(窒素ガス5atm)により間隙水を分離した後、湿ったままの状態で堆積物を窒素ガス中で密封し、メスバウアースペクトルの測定に供した。

図1に、浚渫窪地堆積物(A地点)表層(0-3cm)、および3-6cm層のメスバウアースペクトルを示す。表層のスペクトル中には3種の鉄化学種が同定できた。スペクトル中央の2種類のダブルレットピークは Fe^{3+} high spin (以下h.s.), Fe^{2+} h.s.であり、それぞれ経験的に粘土鉱物由来と珩酸塩鉱物由来と同定することができる。セクステットは異性体シフト(I.S.)から Fe^{3+} であり、また内部磁場のパラメーター値が特有(Hi: 49-50T)であることからhematite ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$)と同定することができる。hematiteはA地点では0-3cm

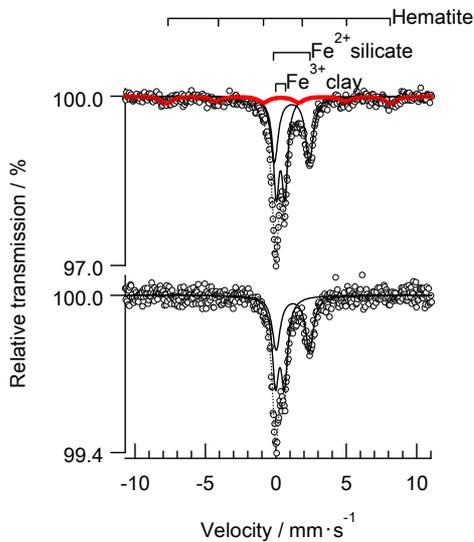


図1 浚渫地堆積物(A地点)のメスバウアースペクトル 上段:表層(0-3cm), 下段:3-6cm層

および24-27cm, 36-39cmからのみ検出することができた。その一方でB地点ではすべての分画の試料から hematite が同定された。また、同定することができた hematite について粉末 X 線回折による測定を行ったが、すべての堆積物試料に hematite は検出されなかったことから、これらの hematite は結晶性ではなく非晶質であると判断できた。

メスバウアースペクトルで得られた2つのダブルピーク $Fe^{3+}h.s.$ と $Fe^{2+}h.s.$ はそれぞれ粘土鉱物および長石系に含まれているものであり、土壌をはじめ海洋堆積物にもふんだんに含まれる鉄化学種である。セクステット成分である hematite も同じく普く分布する鉄化学種であるが、その生成条件を議論することがここでは重要な意味を持つ。

図2は、浚渫地採取地点の堆積環境に最適化したFeに関するEh-pHダイアグラムである。最適化に要したパラメータは鉄含有量、水温および塩分濃度である。図2中に矢印で示したように、AおよびB地点において hematite が生成するための条件は、海水環境が $FeOH[+] - Fe_2O_3$ 境界線を越え、 Fe_2O_3 環境下に移行した場合である。現場における海水のpHは表層から下層にかけて8から7程度に減少する傾向がみられた。そのため無酸素水塊では僅かに酸性へと移行する傾向が

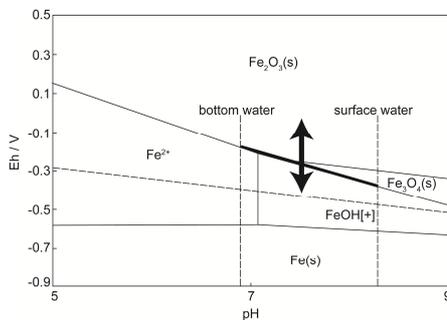


図2 浚渫地採取地点の堆積環境に最適化したFeに関するEh-pHダイアグラム

見られるが、しかし、 $FeOH[+] - Fe_2O_3$ 境界線を越えるための最も大きな要因はEh変化である。海水のEhが上昇する理由として、最も合理的な要因は溶存酸素量の上昇である。理論上、溶存酸素が僅か(0.03mg/L, 33PSUと仮定した)にでも海水中に存在すれば、海水中のEhは700mV以上になる。A地点の500m程度離れた非浚渫のB地点ではすべての深度で hematite が生成していることから、A地点周辺のみの中の水鉄濃度が低くなった可能性は極めて低い。hematite がもとより広く分布していて0-3, 24-27, 36-39cmのみに間隙水中に溶出、あるいは magnetite (Fe_3O_4) に変質した可能性は低い。前者については、hematite は海水中では極めて安定であるため、再度溶出することはない。後者については hematite が変成していないことがメスバウアースペクトルから自明である。従って、東京湾において hematite が同定できる堆積層では、堆積当時の海底の海水中にも溶存酸素が存在したことを意味すると考えられる。

堆積年代の決定には、 ^{210}Pb 法を用いた。その結果、hematite が同定された分画の堆積年代はそれぞれ1976-79年, 1986-89年, 2006-09年に該当することが分かった。これらの年代では hematite が生成するのに十分なEhに海水の環境が変動していたことが推定できる。図3に、浚渫地直上底層水と東京灯標(東京湾奥・非浚渫)に隣接する公共用水域水質測定点で観測された底層水の溶存酸素量の経年変化を示す。それぞれの年代の溶存酸素量では76-79年, 86-89年では夏期に溶存酸素量が0まで下がらず、年間を通してある程度のEhが存在していたことを示している。06-09年については、現在あるデータが十分ではないが、表層は採取から分析までに大気によって酸化されたことによる hematite が同定された可能性が高い。しかし、少なくとも2つの年代の hematite については明らかに無酸素水塊が弱体化した証拠が堆積物に記録されているものと解釈することができた。

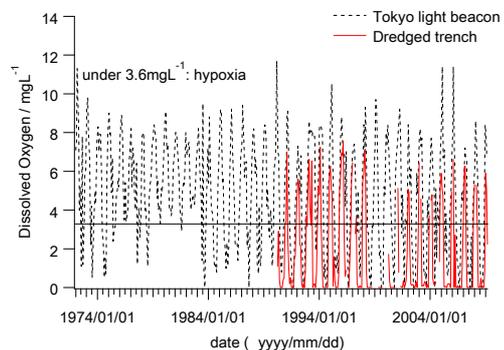


図3 浚渫地直上底層水(赤実線)と東京灯標(東京湾奥・非浚渫)に隣接する公共用水域水質測定点(黒点線)で観測された底層水の溶存酸素量の経年変化

(2) 蛍光 XAFS 法による堆積物中に含まれる硫黄の化学状態分析

幕張沖浚渫窪地内および平場より堆積物コアを採取した。採取試料は堆積(鉛直)方向に 1cm 程度に切り分け、採取から測定までは大気による酸化を防ぐため保管袋を窒素置換後、冷蔵あるいは冷凍して保存して測定試料とした。硫黄の XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 BL-9A にて蛍光法で行った。

図 4 に貧酸素水塊直下(幕張沖浚渫窪地内)および平場(浚渫窪地外)の堆積物に含まれる硫黄の X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを示す。浚渫窪地内堆積物ではコア全体(00-03, 03-06, 24-27cm)で SO_4^{2-} や SO_3^{2-} と比較して相対的に S^{2-} の特徴である 2.47keV 付近の pre-edge ピークが極めて大きい特徴があった。浚渫窪地から数百 m 程度離れた浚渫窪地外の試料(00-03, 03-06cm)と比較すると、浚渫窪地内の特異的な環境が明らかになった。浚渫窪地内では夏季に極めて強い貧酸素水塊が発生し、冬季には溶存酸素量が回復する季節的なサイクルが数十年間にわたって確認されているが、詳細に観察するとこのサイクルにも強弱があり、貧酸素水塊が発生しない時期も存在する。本研究で用いた堆積物の堆積速度を考慮すると、浚渫窪地内の堆積物は数年単位の水質の影響を平均してその組成に反映していることが考えられた。

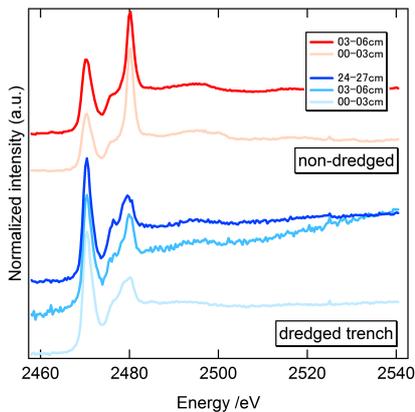


図 4 浚渫窪地内および平場の堆積物に含まれる硫黄の XANES スペクトル

(3) 堆積物中の元素濃度を用いた東京湾における貧酸素水塊の経年評価

貧酸素水塊は夏季に発生し冬季に回復するという季節変化に加えて、年単位の変動も確認されていることから、底質を用いて水質の詳細な挙動を明らかにするためには、従来の分析精度よりも高い時間分解能で解析する事が求められる。そのため、採取した底質コアを鉛直(堆積)方向に可能な限り細かく裁断し、有機物の段階的酸化分解に強く関与する元素の定量を行った。2011 年 8 月および 2012 年 2 月に採取した底質コアは表層 10 層と中・下部層 6 層ずつを 0.6 cm ごとに、残りを 3 cm ごとに細分化した。これらの試料につき、京都大学原子炉にて機器中性子放射

化分析(INAA)法にて元素分析を行った。

図 5 に INAA 法により求めた Fe, Mn の元素濃度の鉛直分布を示す。2011 年 8 月に採取した窪地 2 地点の底質において、表層で Fe, Mn の元素濃度が明らかに小さくなる傾向が見られた。この傾向は、表層をこれまで以上に細分化することにより確認できた変化である。両元素は酸化性的であるほど沈殿を生じる傾向が知られており、水質が還元性的である夏季に両元素の濃度が表層で小さいことが明らかになった。

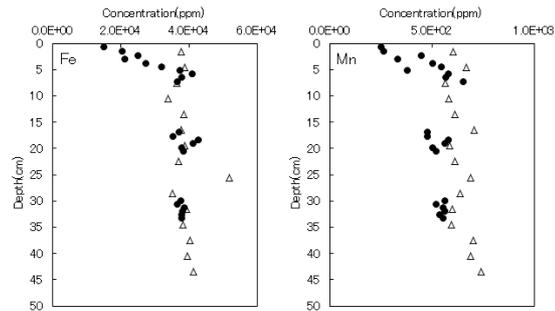


図 5 Fe (左) Mn (右) の鉛直分布
: 2012 年 2 月窪地 (水深 23m)
: 2011 年 8 月窪地 (水深 19m)

さらに、酸化還元状態に敏感な元素である U, Th, Ce の濃度を INAA 法により求め、Th/U, Ce/U 比を算出したところ、浚渫窪地・平場とも表層でこれらの比が大きくなる傾向が見られた(図 6)。Th, Ce は酸化性的であるほど、U は還元性的であるほど沈殿を生じる傾向があるので、当該底質の表層は中・下層に比べて酸化性であったことが示唆された。これらの試料のメスバウアースペクトルを解析したところ、平場および浚渫窪地の中・下層部において、還元的环境下で生成する pyrite(FeS_2)が観測され、中・下層部は全体的に還元性であったことが示唆された。また、硫酸還元菌の生菌数も中・下層部で多くなっており、三者の結果は整合的であった。以上より、Th/U, Ce/U 比も堆積物の酸化還元状態を示す指標として有用であると考えられる。

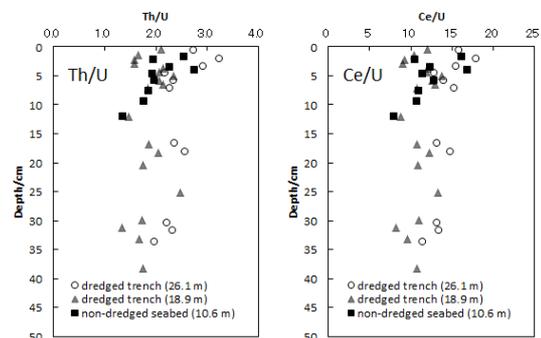


図 6 Th/U 及び Ce/U の鉛直分布(2011 年 8 月)

(4) 東京湾底質中の放射性セシウム の挙動

本研究では元々堆積年代の推定のために²¹⁰Pbと¹³⁷Cs濃度を測定していたが、今回、福島第一原子力発電所事故により拡散された放射性セシウムが、東京湾沿岸域の海底堆積物中でどのような濃度変化を示しているかについて、浚渫地と平場との違いに着目して、併せて検討を行った。

図7に¹³⁴Cs、¹³⁷Csの濃度の時間変化をプロットしたグラフを示す。事故から間もない2011年8月には事故由来の放射性セシウムが各地点で検出されたが、2012年2月にはさらに濃度が増加した。東京湾では海流による散逸の影響よりも、二次拡散による流入の影響が強かったと考えられる。地点ごとでは、2011年8月には平場の方が高濃度だったが、2012年2月には深堀の方が大きく濃度増加し、以後は深堀の方が平場より高濃度となる状況が維持された。深堀は一度そこに落下した放射性セシウムが拡散しにくい、「海のホットスポット」と言えよう。また表層付近で濃度の大きな変動がみられなかった2012年8月試料と2013年8月試料でも、鉛直分布を見ると、時間が経つにつれ¹³⁴Cs、¹³⁷Csがより深い層に沈降しインベントリ(単位面積当たりの総降下量)が増加したことを突き止めた。このことは周囲からの放射性セシウムの流入が2013年2月時点でも続いていることを示すと考えられる。

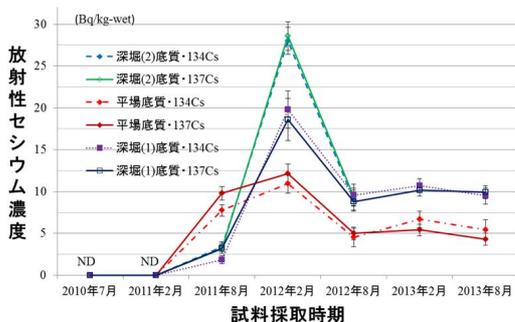


図7 表層3cmの放射性セシウムの濃度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

T. Yamagata, K. Shozugawa, R. Okumura, K. Takamiya and M. Matsuo, A Study on redox sensitive elements in the sediments at dredged trenches in Tokyo Bay by instrumental neutron activation analysis. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles(査読有), in press.

山形武広・小豆川勝見・奥村良・高宮幸一・松尾基之、メスbauer分光法及び放射化分析法を用いた東京湾浚渫地における貧酸素水塊の経年評価、メスbauer分光研究(査読無)、No.15、8-8(2014)
添盛晃久・小豆川勝見・野川憲夫・桧垣正吾・松尾基之、東京湾底質における福

島第一原子力発電所事故由来の放射性セシウムの濃度変化、分析化学(査読有)、62、1079-1086(2013)

DOI: 10.2116/bunsekikagaku.62.1079

T. Yamagata, K. Shozugawa, R. Okumura, K. Takamiya and M. Matsuo, Evaluation of hypoxia at dredged trenches in Tokyo Bay by determination of Fe and Mn in the sediments. KURRI Progress Report(査読無)、2012、242-242(2013)

K. Shozugawa, T. Okoshi, T. Yamagata, R. Okumura, K. Takamiya and M. Matsuo, Determination of iron and manganese in the sediments under hypoxia with high time resolution. KURRI Progress Report(査読無)、2011、252-252(2012)

山形武広・起孝志・小豆川勝見・松尾基之、東京湾における底質中の鉄およびマンガン化学状態を用いた貧酸素水塊の評価、Photon Factory Activity Report(査読無)、29B、65.1-65.2(2012)

K. Shozugawa, N. Hara, Y. Kanai and M. Matsuo, Evidence for a weakening 'dead zone' in Tokyo bay over the past 30 years. Hyperfine Interactions(査読有)、207、89-95(2012)

DOI: 10.1007/s10751-011-0463-9

起孝志・小森昌史・小豆川勝見・松尾基之、底質中のトリウム、セリウム、ウラン濃度を指標とした東京湾深堀内の貧酸素水塊の評価、放射化分析(査読無)、28、5-10(2011)

T. Okoshi, K. Shozugawa and M. Matsuo, Speciation of sulfur in sediments under the hypoxia revealed by XANES spectra. Photon Factory Activity Report(査読無)、28B、14-14(2011)

松尾基之・小豆川勝見、蛍光 XAFS 法による堆積物に含まれる硫黄の化学状態分析、KEK Proceedings 2010(査読無)、4、47-50(2010)

〔学会発表〕(計15件)

山形武広・小豆川勝見・奥村良・高宮幸一・松尾基之、メスbauer分光法及び放射化分析法を用いた東京湾浚渫地における貧酸素水塊の経年評価、第15回メスbauer分光研究会シンポジウム、東京大学(東京都目黒区)、2014年3月17-18日

M. Matsuo, Neutron activation analysis of marine sediment samples for environmental monitoring. FNCA 2013 Workshop on Research Reactor Utilization, Bangkok (Thailand), 2-5 March 2014

T. Yamagata, K. Shozugawa, R. Okumura, K. Takamiya and M. Matsuo,

Evaluation of hypoxia at dredged trenches in Tokyo Bay by determination of redox sensitive elements in the sediments. 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC'13), Kanazawa (Japan), 22-27 September 2013

添盛晃久・小豆川勝見・野川憲夫・桧垣正吾・松尾基之、東京湾底質における福島第一原発事故由来の放射性セシウムの濃度変化、日本地球化学会年会、筑波大学（つくば市）、2013年9月11-13日

M. Matsuo, Neutron activation analysis of marine sediment samples for environmental monitoring. FNCA 2012 Workshop on Research Reactor Utilization, Hanoi (Vietnam), 27-30 November 2012

山形武広・起孝志・小豆川勝見・奥村良・高宮幸一・松尾基之、底質中の元素濃度と化学状態を用いた東京湾における貧酸素水塊の経年評価、日本地球化学会年会、九州大学（福岡市）、2012年9月11-13日
添盛晃久・小豆川勝見・山形武広・野川憲夫・松尾基之、東京湾底質における福島第一原発事故由来の放射性セシウムの濃度変化に関する研究、日本地球化学会年会、九州大学（福岡市）、2012年9月11-13日

M. Matsuo, Neutron activation analysis of marine sediment samples for environmental monitoring. FNCA 2011 Workshop on Research Reactor Utilization, Sydney (Australia), 21-24 November 2011

K. Shozugawa, N. Hara, Y. Kanai and M. Matsuo, Evidence for a weakening 'dead zone' in Tokyo bay over the past 30 years. International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME2011), Kobe (Japan), 25-30 September 2011

起孝志・小豆川勝見・松尾基之、東京湾における底質中元素の化学状態による貧酸素水塊の評価、第55回放射化学討論会（2011日本放射化学会年会）、若里市民文化ホール（長野市）、2011年9月20-22日
起孝志・小豆川勝見・松尾基之、東京湾の酸化還元環境の変化による底質中元素の挙動、日本地球化学会年会、北海道大学（札幌市）、2011年9月14-16日

起孝志・小森昌史・小豆川勝見・松尾基之、底質中のトリウム、セリウム、ウラン濃度を指標とした東京湾深堀内の貧酸素水塊の評価、平成22年度KUR専門研究会、京都大学（大阪府）、2011年1月25日

M. Matsuo, Neutron activation analysis of marine sediment samples for environmental monitoring. FNCA 2010 Workshop on Research Reactor

Utilization, Beijing (China), 13-16 September 2010

小豆川勝見・金井豊・松尾基之、堆積物を用いた過去30年間の東京湾幕張沖における貧酸素水塊の評価、日本地球化学会年会、立正大学（熊谷市）、2010年9月7-9日

松尾基之・小豆川勝見、蛍光 XAFS 法による堆積物中に含まれる硫黄の化学状態分析、PF研究会、高工ネ機構（つくば市）、2010年7月2-3日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松尾 基之 (MATSUO, Motoyuki)
東京大学・大学院総合文化研究科・教授
研究者番号：10167645

(2) 研究分担者

杉森 賢司 (SUGIMORI, Kenji)
東邦大学・医学部・講師
研究者番号：30130678

(3) 連携研究者

小豆川 勝見 (SHOZUGAWA, Katsumi)
東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号：00507923