

微量汚染金属元素の水域系への移動実態の解明と その影響評価

Transportation of trace heavy metal to natural water from exhaust gas

岡村慶、助手、京都大学化学研究所
Kei OKAMURA, Assistant Professor,
Institute for Chemical Research, Kyoto University

微量金属元素の一つであるバナジウムは、ガソリンを含む化石燃料中にポルフィリン錯体として多く含まれており、人間活動における化石燃料の燃焼によって多量に大気中に放出されている。放出されたバナジウムは雨水・煤塵といった形態をとり、湖水・河川水・海水中に降り注ぐ。バナジウムは湖水・海水・河川水といった天然水中にppt(10^{-12})オーダーで含まれているが、その供給源の殆どは、上記化石燃料燃焼起源であるのが現状である。本研究では、このバナジウムの動態に着目し、主として海水中のバナジウム濃度をモニタリングすることによって、人為起源の汚染物質の環境中への拡散を明らかにし、人為起源の汚染物質が水域生態系へどのように広がっていくかの予測モデルを立てることを目的とする

Vanadium has been noticed as the index element in urban environmental pollution. A lot of vanadium is contained in fossil fuels as porphirin complex, and emitted in air by combustion of fuel oils. The emitted vanadium falls into natural waters, such as lake, rive and seawater, through rain and dry dust. Natural waters contains very low vanadium in ppt (10^{-12}) level. The major source of the vanadium in natural waters are such combustion of fuel oils, and the concentration in natural waters is influenced by the extent of urban pollution. The purpose of this study is to estimate the diffusion of urban environmental pollution to natural waters. In this study, vanadium concentration and behavior in seawater will be studied.

1. 研究目的

海洋での溶存バナジウムの分布は1984年に始めて Collier によって北太平洋の1測点のデータが提示された。その後1980年代後半に、地中海及び大西洋の観測が Jandel らによって集中的になされた。同時期、東海大の佐藤・岡部らによって日本沿岸の分布も出されたが、その後の系統的な報告は無い。本研究でターゲットとしている太平洋全域をカバーする観測は、世界で一度もなされていない状況

である。

海洋に降り注ぐ人為起源の汚染金属物質は鉛など多々あるが、放出起源が化石燃料に限定されているのはバナジウムのみである。海洋に溶け込んだバナジウムが海洋から除去されるために必要な滞留時間は、約4000年であることが分かっており、一度海洋が汚染されてしまったら自然浄化は望めないため、モータリゼーションなどの影響も早期に把握しておく必要がある。また、海洋において、海水

は地球全体を2000年と、バナジウムの滞留時間の半分の年月をかけて、ゆっくり循環している(図1)。したがって、バナジウムは海水循環のよい指標であるとも言える。



図1：海水の大循環のモデル

1998年～2004年にかけて、広範囲な海域で採取した海水サンプル約1000本の溶存バナジウム濃度を測定し、その結果を用いて、バナジウムの海洋での循環機構を推測し、人為起源汚染物質の拡散スピードの予測を試みることを達成目標とした。

2. 研究経過

バナジウムは過硫酸 (Fishman and Skougstad, 1964; Weiguo, 1983) や臭素酸 (Kawashima and Nakano, 1992) などによる接触分析を用いることにより、極めて高感度に分析することが可能であることが知られている。なかでも、ピンドシエドラーズグリーンロイコ塩基 (4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ジフェニルアミン: BGL) が臭素酸カリウム存在下において、その酸化態(BG+)に酸化されるとき、バナジウムが触媒として働くことが知られており(図2)、接触分析法が開発されている

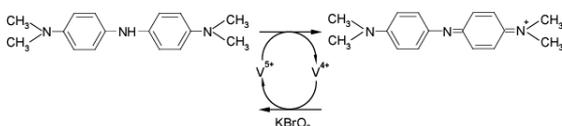


図2：比色指示薬とバナジウムの反応

(Sugiyama and Hori, 1992)。この方法は、検出限界が21pMと非常に高感度であり、4価と5価のバナジウムが同一感度で測定できるといった利点がある。本法では、反応時間を一定に調整する必要性や、測定時における試料の汚染を防ぐという観点から空気分節式流れ分析法 (Air-segmented Continuous Flow Analysis: ASCFA) を用い自動化することが要求されている。そこで、6連式送液ポンプを利用し、今回新たに購入したレシオビーム分光光度計UV-1800とデータ取得用コンピュータを組み合わせ、バナジウムの分析装置を製作した(図3)。

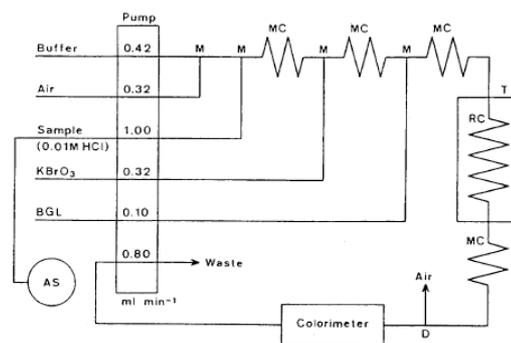


図3：バナジウム自動分析装置

装置の製作が完了後、南半球から北半球の太平洋域に掛けての海水サンプルの分析を行った。

3. 研究成果

3-1. 人為汚染の少ない海域

人為汚染の少ない海域として、南半球オーストラリア大陸と南極にはさまれた海域の結果を示す(図4)。

当該海域において東経140度の線に沿って、南緯65度～南緯50度の区間で、南北方向に採水を行ったケースを図5に示した。バナジウムの濃度は表層において1～2nM程度の濃度減少を示している。これは海洋表層に生息する植物プランクトンによつ

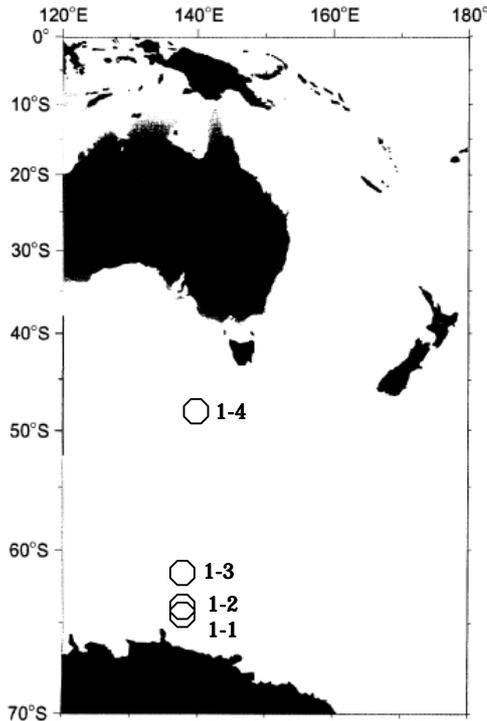


図4：サンプリング地点

てバナジウムが消費されていることを示している。消費されたバナジウムは、植物プランクトンが沈降し溶解することによって、再度海水中に放出され、水深 1000m 以深ではほぼ一定の値を示すようになる。南表層生物の影響が除かれる、水深 1000m 以深でみると、南極側の第 1-1 地点からオーストラリ

ア大陸側の第 1-4 地点へと、徐々に濃度が上がっていることが明らかとなった（図5）。第 1-1 地点では、人類が生息している大陸からは離れているため、人類活動の影響をほとんど受けていないと考えられるが、北上するに従い、オーストラリア大陸の影響を受け始めるため、人為起源のバナジウムがこの海域に添加されたのではないかと推測される。

3 - 2 . ハワイ沖合

図1の深層循環にしたがい、南極海から北上したハワイ沖合の地点を示す（図3、第 2-1,2-2 地点）。第 2-1 地点（東経 169 度、北緯 24 度）と第 2-2 地点（東経 165 度、北緯 40 度）は、日本や中国大陸からの東西距離がほぼ等しい。図6に示したとおり、濃度は表層で 34nM 程度、深層で 38nM 程度と、南極海域と同様に表層で植物プランクトンによる消費が見られている。3-1 で概略した南極海域の深層濃度（28～30nM）と比較すると3割程度濃度の増加が見られる。海洋深層水の循環は図1で示したとおり、南極付近から北上し北太平洋まで流れ着いて

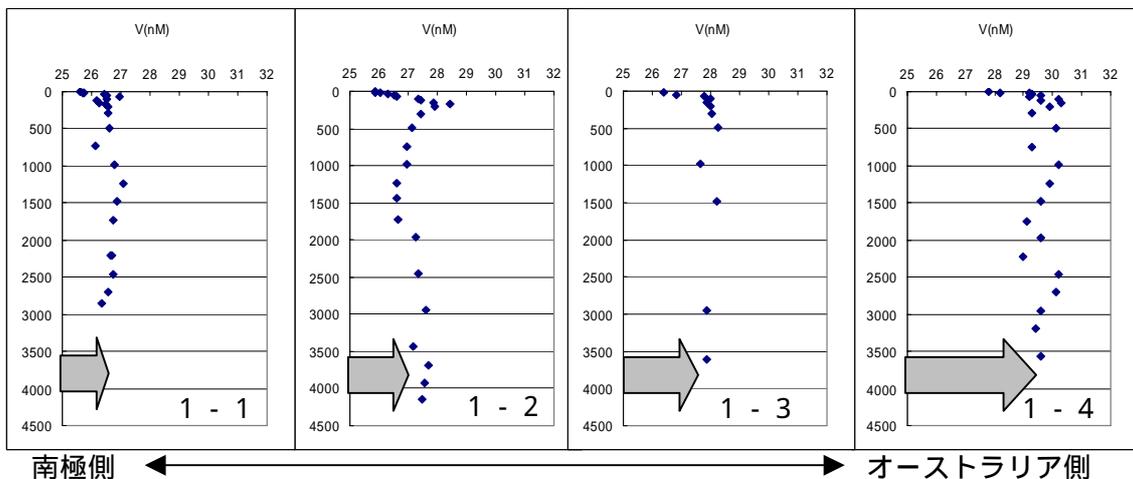


図5：バナジウム濃度の南（南極側）～北（オーストラリア側）にかけての分布。縦軸は水深、横軸は濃度。すべての図でスケールは統一されている。南から北へいくにつれて、濃度が大きくなっているのがわかる（図中の灰色矢印）

いる。南極海域と日本沿岸での深層濃度差はこの循環の過程において、東南アジア沖合いや中国・日本の沖合いを通過することにより、石油起源のバナジウムが徐々に添加されてきた結果と推測される。

3 - 3 . 日本沿岸域

3-2 で概観したハワイ沿岸域とほぼ同緯度で、より日本や中国大陸側に近い地点について示す(図3、第3-1,3-2地点)。南緯20度付近の3-1と2-1が、南緯45度付近の3-2と2-2がそれぞれ濃度がほぼ等しい地点となっている。

同緯度で比較すると東の地点(2-1,2-2)のほうが、西の地点(3-1,3-2)に比べて濃度が高くなっている。これはバナジウムが大陸由来の粘土鉱物や鉄、マンガン酸化物によって海水から除去されていると推測される。このように海洋においては天然の浄化機能が現在も有効に働いていることが明らかとなった。

4 . 今後の課題と展開

引き続き、大西洋など現在取得できていない海域のサンプルを入手し、全地球的なバナジウムの濃度分布を把握することで、総合的に汚染物質の移動状況の把握を行っていきたい。

これまでの研究で、外洋におけるバナジウムの濃度分布は明らかとなってきたが、詳細な人類活動による汚染の予測を行うためには、より人類の生活圏に近い地点での影響を見る必要がある。本年度からは"日本最後の清流"ともいわれる四万十川沿岸の太平洋側において、一年を通じた採水分析を行うことにしている。季節変動も視野にいれた上で、汚染物質の拡散についての基礎的知見を得ていく。また、溶存酸素・塩分濃度といった基本的な海洋パラメーター、海洋植物プランクトン類の栄養となるケイ酸、硝酸、亜硝酸、リン酸塩といった栄養塩類など、他の基礎的データの取得も合わせて行うことで、より総合的に考察していく。

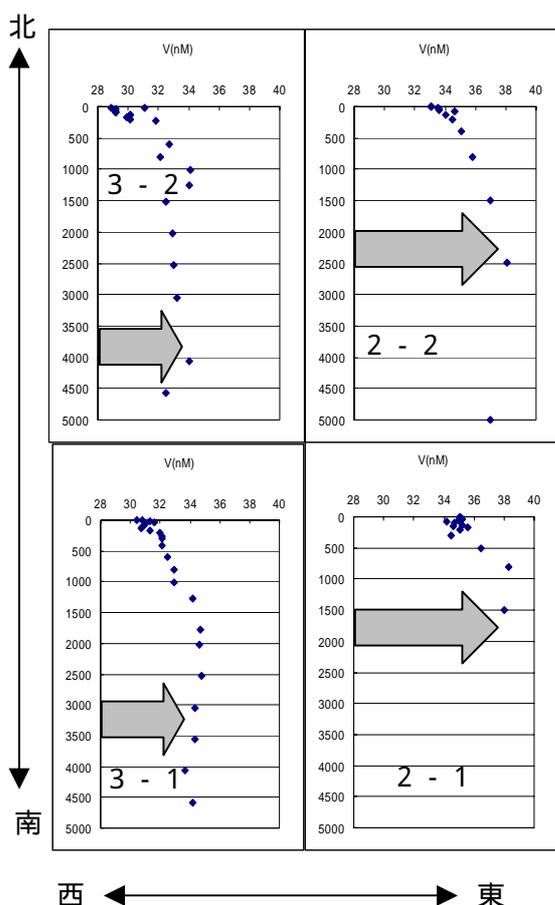


図6：バナジウム濃度の北半球での分布。縦軸は水深、横軸は濃度。すべての図でスケールは統一されている。図5と比較して濃度の軸が大きくなっているのに注意。南・北での濃度差は小さいが、東西での濃度差は大きく、東へ行くほど濃度が高いことがわかる(図中の灰色矢印)