

海洋化学の現状と将来の展望

岡 部 史 郎*

は じ め に

私が細川巖博士の助手として、有明海の地球化学について始めて手ほどきをいただいたのは昭和27年である。赴任した当時の福岡学芸大学久留米分校は、他の新制大学と同様に兵舎のあとで急造の校舎であった。勿論、化学実験の設備は不十分で、僅かに定性と定量分析の一部が可能な程度のものであり、大学の研究室での仕事を継続することはできないので、改めて、地球化学への道に出発したのである。

柳川市沖の端の福岡県有明水産試験場の船で始めて有明海に出た時の感激は今でも新しい。遙かに雲仙岳をのぞむ海は見渡す限りドロ海で、干潮時にはとうとうこの泥水が沖合に流れ去って、後にはすばらしく広大な干潟ができ上る。このような驚くべき自然現象の地球化学的機構はどうなっているのか、それを解明してゆくことえの情熱が湧いてきた。非常に興味をもって干潟での一昼夜観測による採水を行ない、また有明海に注ぐ大きな河川の河口付近の水底土の採取なども実施した。このようにして得られた多くの試料についての研究結果もようやく細川巖博士との共著で学会に発表できるようになったが、海洋化学への道は未だ遠い時代であった。

20年余り経過した、昭和48年と昭和49年の

東海大学有明海総合調査において、東海大学丸二世（703トン）と望星丸（1100トン）の2隻による調査研究計画を立案し、乗船して、有明海の奥深く進み採水と採泥などの海洋観測を行なったことは、私にとってまことに感慨無量なものがあった。

東京水産大学海鷹丸が南極観測船宗谷の随伴船として第1回南極洋海洋調査に出発したのは昭和31年10月である。この航海で採取された南極洋およびインド洋の表面海水中のモリブデンの分析を菅原健博士の御指導によつて始めた。

その後、昭和38年から昭和39年にわたる国際インド洋共同観測（東京水産大学海鷹丸乗船）に参加する機会が与えられ、本格的な外洋の海洋調査とはどんなものか勉強することが出来た。昭和40年に東海大学海洋学部に転勤し海洋化学の教室を創設して現在に至っている。この間、不勉強で十分な業績もあげることが出来なかつたが、細川巖および菅原健両博士に感謝しつつ、海洋化学についての感想を述べるものである。

1. 海洋化学の現状

(1) 海水中の金属元素

含有量が 1mg/l 以下の微量金属元素の研究に関する報告は現在も多いが、測定値のみについては次第に研究者による変動が小さくなっている。この分野における研究は原子吸光光度計の利用によって画期的な発展を遂げたが、同時に分析化学的な問題も明らかにな

* 本協会理事

東海大学海洋学部教授、理博

って来た。

河川、湖沼および海域などのいわゆる公共用水域の環境基準のなかに、人の健康に係る環境基準が設定されているが、総水銀の基準値は海域および湖沼で 0.0005 ppm (0.5 ppb), 河川では 0.001 ppm (1 ppb) である。この総水銀の値は、生物体への水銀の濃縮、および日本各地の試水中の測定値などを考慮して設定されたものである。

相模中央化学研究所の菅原健博士を代表者とする“水圏についての微量公害元素測定法の比較検定に必要な標準溶液作製の研究、これを用いての測定法の比較検定および測定法の雨、雪、陸水および海水への適用の研究”という研究題目に沿った研究班が昭和48年度から組織され、天然環境の水物質中における水銀含有量の測定が行なわれてきた。

昭和48年度から昭和49年度にかけて、太平洋の各深度からの海水、瀬戸内海（播磨灘）および諫訪湖などの比較的汚染されていると考えられる10種の試料が全国の10ヶ所の大学および試験研究機関に配布され、それぞれの標準溶液および分析法によって水銀の測定が行なわれた。その結果、海水中の水銀含有量の平均値の濃度範囲は、それぞれの試料について 0.012 ~ 0.020 ppb であり、また、諫訪湖の平均値は 0.009 ppb で海水との顕著な差異は認められなかった。

このように、天然環境の水銀含有量は、一般に、環境基準値より低いことが明らかになった。その原因是、試料水の保存、分析法における前処理および諸操作などによるものと考えられる。

カドミウムの環境基準は 0.01 ppm と設定されている。菅原健博士は、水銀の場合と殆んど同じ試料水を全国の11ヶ所に分配し、それぞれにおいて確立された分析法によって得られたカドミウムの測定値をまとめた。

海水および淡水のそれぞれの平均値の濃度範囲は 0.015 ppb ~ 0.079 ppb あって、環境基準値より約3桁も低い値が得られた。その理由は、おそらく、水銀の場合と同様であると考えられ、今後検討すべき重要な課題の一つである。

国連で工業的開発事業は現在のところ凍結されているが、深海底に存在するマンガン瘤は地球上における人類最後の資源として注目されている。その理由は、マンガン、ニッケル、コバルト、銅および鉄などが高品位で深海底に存在し、開発的な技術が発展すれば容易に人類は利用することが可能なためである。

マンガン瘤は、19世紀の後半においてチャレンジャー号の世界一周探険航海で発見されて以来、生因はなぞとされており、現在もそれに関する多くの論文が発表されている。しかし、一般に、これらの金属元素の濃縮については次の三つの仮説が提案されている。

(1) 地球大陸の岩石および土壤などの風化作用によって分離された金属酸化物の海への流入。(2) 海底堆積物中に存在する金属元素が海底面まで間隙水中を移動循環。(3) 海底火山地帯から温泉、鉱泉および火山ガスに伴なって海水へ溶出するなどの説である。

私は海水をミリポアフィルターでろ過し、ろ紙上に残留する浮遊けん渦物に有機試薬を添加して染色する方法で二酸化マンガン微細粒子の存在を始めて確認した。この方法を沿岸から外洋まで適用して今日に及んでいる。それによると、5~20μの微細粒子は沿岸から沖合にゆくに従って存在量は減少する。すなわち、海水中の二酸化マンガン微細粒子は、主として内陸から河川水などによって海へ運搬されるものであろうということがほぼ明らかになり、この傾向は太平洋およびインド洋においてもほぼ同様であった。

しかし、インド洋の南極洋に近い深層水中

の二酸化マンガン微細粒子の存在量は極めて大きく、表層水からの沈降によってのみでは十分に説明することはできなかった。インド洋および南極洋などの深層水の流動に帰因するものと考えられるが現在のところ明らかでない。海水中の二酸化マンガン微細粒子もまた深海底の金属濃縮体を形成する要因の一つであろうことが次第に推定されるようになりつつある。

(2) 海水中の栄養塩類

海洋の生物体の生存に直接関係する物質は、一般に、栄養塩類とよばれる窒素、リンおよびケイ酸塩化合物である。これらの物質の存在量によって海洋生物の生産も変動することが知られている。しかし、現在では、海洋へ陸上から流入するこの物質量の増大に伴なって赤潮などの現象が発生し、社会的政治的問題となってきた。東京湾、伊勢湾、三河湾および瀬戸内海などは富栄養化によって漁業被害が続出し、その対策が急がれている。

政府は瀬戸内海に対しては環境保全法を設定して陸上から内海に流入する汚染物質量を COD 単位において規制してきた。それによって事実流入負荷量が減し、海湾によっては赤潮現象の出現頻度も減少したと言われている。

しかし、栄養塩類が海底土から海水中へ回帰するであろうということは古くから推定されており、これに対する研究は未だ十分でない。そのためには、まず、それぞれの栄養塩類の濃度傾配を知るとともに拡散係数を測定しなければならない。水深の大きい外洋においては、比較的十分な精度で測定することができるが、流動が大きく、水深の小さい海湾ではきわめて困難な研究である。しかし、この課題が明らかになることによって、沿岸海域の水質汚染問題も次第に対策が講じられるであろうと考えられる。

(3) 深層水の流動

太平洋の深層水中の硝酸塩、リン酸塩およびケイ酸塩などの含有量は、大西洋に比較して 2 倍以上も高い。この現象を理解するためには、世界の海洋における深層水の循環を考慮しなければならない。

大西洋、インド洋および太平洋の深層水の少くとも約半分は大西洋の北部に位置するノルウェー海において生成されるであろうことが知られている。水温が低下して密度が増大するため、大西洋の北部海域で沈降したこの海水はグリーンランドと英國諸島との間のデンマーク海峡をこえて大西洋を南下し、アフリカ大陸を周ってインド洋に流入する。南極海のヴェデル海で生成される南極深層水がこの大西洋からの深層水に合流して太平洋に入ることが推定されている。

東京大学海洋研究所の白鳳丸による南十字星航海においては、太平洋の北半球から南半球にかけて多くの地点で表層から 5 千米以上の水深までの各層における水温、塩分、溶存酸素、硝酸塩、リン酸塩およびケイ酸などが正確に測定されて、深層水の流動に関する多くの知見が得られた。

一般に、海水の流動は、密度の変動に起因するが、流向および流速などの海洋物理学的手法によって今まで測定が行なわれてきた。しかし、深層水の密度変化は微少であるため、海洋物理学的手法によってのみでは十分に説明することはできない。海水中の栄養塩類および同位体の測定が海洋物理学的要素に加わってはじめて深層水の流動に関する問題が議論できるようになった。昨年（昭和51年）9月、英國のエジンバラにおける国際海洋学会議において報告された論文のいくつかは、この事を如実に示している。

2. 海洋化学の将来の展望

海洋は地球上における人類活動によって生産される物質の捨て場所といふことができる。この問題を考えてゆくと、それらの物質は化学的には次の三つのグループに分けることができる。(1)無機物質(塩素イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンおよびカルシウムイオン)。(2)生命活動に密接に関係する物質(窒素、リン、炭素、酸素など)。(3)微量元素(重金属元素、有機合成物など)である。それぞれのグループの物質が海洋へ一定の割合で入ってくるとき、海洋化学的に如何なる変化が起るであろうかを予知予測することは重要な課題である。

大気中における二酸化炭素含有量の増大の現象が1959年頃から観測されてきた。有機

化石燃料の消費が著しくなったことがその原因であるといわれているが、海洋のこれに対する役割もまた重要であるとして多くの研究がなされているが、今後更に発展されなければならないと考えられる。

原子燃料の再処理施設からの所謂原子の灰はどこに投棄されるであろうか。現在のところ日本では太平洋の深海が候補地となっている。数百気圧に耐える容器が可能であろうか。また、深海における海水の流動はどうであろうか。例えは深層水中のヘリウム-3の鉛直分布を正確に測定し、拡散係数の推定なども行なわれている。この様に考えるとき、海洋学における海洋化学の果す役割はきわめて大きいといふことができる。

トピック

大気中に排出されたハロゲン化炭化水素の影響

アメリカにおける SST 乗入れ反対理由の一つは、そのエンジン排気中の NO_2 によって、成層圏オゾンが接触的に破壊され、その 10~20% が減少し、その結果として地表上に達する紫外線量が増加し、皮膚ガンの発生が増加する危険があるという点にある。試算によると、1日 6 便の SST 乗入れによって、アメリカ国内で年間 200 人の新たな皮膚ガン患者の増加が予想される。

しかし、成層圏オゾンを破壊する可能性のある物質として、最近注目され始めたものはハロゲン化炭化水素である。冷蔵庫用冷媒、エアゾール、漆媒、切削油など、広い分野で用いられている各種のハロゲン化炭化水素の使用量は、最近いちじるしく増加し、1975 年の全世界の年間生産量は 300 億ポンド以上と推定されている。

これらのハロゲン化炭化水素は、フロンのように完全にハロゲン化されたものと、 CHCl_3

CH_2Cl_2 のように部分的にハロゲン化されたものとの二つに大別される。

前者は対流圏では安定であり、成層圏に達して始めて分解する。一方、後者は対流圏内で比較的早く分解する。従って前者の方が成層圏のオゾン破壊に大きな影響を与える。

Dilling らは、種々ハロゲン炭化水素と大気汚染物質として対流圏内に存在すると考えられる各種有機化合物との低濃度混合物に光を照射して、その分解速度を測定した。その結果、部分的にハロゲン化したものは、5~12 時間の半減期で分解するのに対し、完全にハロゲン化したものは、事实上分解しないことがわかった。

対流圏で光分解しないハロゲン化炭化水素は、成層圏で短波長(190~220 nm)の紫外線照射をうけてハロゲン原子を解離し、このハロゲン原子が成層圏オゾンを破壊する。
(化学と工業(1975): 29(11) 952 より)