

有機金属の環境指標としての有用性の検討

安藤邦彦¹⁾・南 雅代¹⁾・小田寛貴²⁾・横田喜一郎³⁾・山本鋼志¹⁾

1) 名古屋大学大学院環境学研究科

〒464-8602 名古屋市千種区不老町

TEL: 052-789-3030 FAX: 052-789-3033

e-mail: minami@eps.nagoya-u.ac.jp

2) 名古屋大学年代測定総合研究センター

3) 滋賀県琵琶湖研究所

【はじめに】

近年、さまざまな環境問題が取りざたされている。真に環境問題を理解し、これ以上の悪化を防ぐためには、まずどのように環境汚染が進んできたのかを知る必要がある。例えば海洋および湖沼に対する金属元素汚染の実態を調べるために、これまで、堆積物試料中の金属元素含有量の分析が行われてきた。金属元素の抽出方法としては、硝酸による溶解 (Wright and Mason, 1999) や王水による溶解 (Astron and Nylund, 2000) などが用いられてきた。これらの方法では、堆積物試料中の金属元素含有量が、堆積物をもたらす後背地の地質により大きく規定されると報告されている (Ergin et al., 1996)。すなわち、これらの抽出方法ではケイ酸塩鉱物中の元素の一部も溶解する可能性があり、高濃度の金属元素含有量であっても、それがバックグラウンドであるか、人為的汚染の結果かを判断することができないという問題が生じる。そのため、Hornberger et al. (1999) はバックグラウンドの金属元素含有量を算出した後、この量を差し引くことにより、人為的汚染の影響について論議している。

そこで本研究では、有機金属を抽出・分析することにより、後背地の地質に影響されない新しい環境評価指標の確立を目的とした。有機金属とは有機化合物と金属元素が結合した化合物を指し、アルキル水銀、アルセノベタインといった生物活性による生成物や、トリブチルスズといった人工化合物を含む。有機金属組成は、バルク金属組成に比べて後背地の地質の影響を受けにくいと予想される。

本研究では琵琶湖底泥を研究対象として用いた。琵琶湖周辺では戦後から人口密度が上昇し、そのために産業排水や生活排水による汚染の影響が強く出ている。琵琶湖の汚染に関しては、これまでも様々な角度から研究がなされており、例えば、山崎ら (2002) は主成分元素や重金属元素の測定を行い、湖底泥中の Zn、Pb の濃度は工業生産量の増加に伴って増加していると報告している。また、横田ら (2000) は底泥中の Hg の濃度を測定し、使用されてきた農薬に含まれる Hg と比較した結果、人為 Hg の約 1/5 が湖底泥に蓄積していると推定している。本研究では、琵琶湖の中でも特に周辺地域が都市化し汚染が進んでいる南湖の湖底泥試料を対象にした。試料中の有機金属を抽出・分析し、金

属元素含有量の埋没深度に対する変化や、バルク組成との対比を通して、有機金属の環境評価の指標としての有用性の議論を行う。また、有機金属の視点から琵琶湖の人為的な金属元素汚染を検討する。

【琵琶湖概要及び試料】

現在の琵琶湖は便宜的に琵琶湖大橋を境に南湖と北湖に分けられている。南湖は約 55.9km^2 の面積を持ち平均深度 4m と浅いのが特徴である。北湖は約 614.4km^2 で平均深度 43m と南湖に比べて著しく深く、南湖ではすでに沈降を停止しているのに対し、北湖では現在も沈降が起きていると考えられている。滋賀県の人口はここ 30 年で 1.6 倍に増加し、2002 年 11 月で約 136 万人である。面積の狭い南湖周辺に大津、草津、守山市といった大都市が存在し、約 50 万人の人口を持つ。一方北湖周辺は人口が少なく、長浜、彦根、近江八幡等に約 25 万人が生活している。

琵琶湖では、夏季には水温の成層構造が明確になり、上下方向の水の交換はほとんど行われぬ。電気伝導度や溶存酸素量も同様な成層構造を示す。一方、冬季には表面で冷やされた水が沈むことにより引き起こされる大循環により、湖水全体が均質化され、電気伝導度や溶存酸素量の成層構造が見えなくなる。南湖について着目すると、夏季も冬季も電気伝導度が高く、周辺地域からの溶存物質の供給が考えられる。また、南湖では冬季に冷却された湖水が低層流として北湖に流出し、一方、夏季には北湖の表層水が南湖に流出する。

琵琶湖の集水域は約 $3,174\text{km}^2$ で、大小約 460 本の河川が流入しているが、流出するのは瀬田川と人工の琵琶湖疎水のみである。琵琶湖集水域の周辺地域の地質は西村 (2000) により次のように報告されている。琵琶湖集水域の周辺山岳地域には、約 2~3 億年前に形成された古生層と 7,000~9,000 万年前に形成された火成岩が存在している。古生層は、主として頁岩 (粘板岩)、砂岩、チャート、シャールスタイン (塩基性火山岩類)、石灰岩および少量の礫岩などで構成される (田村ら, 1979)。火成岩は鈴鹿山脈南部や田上山周辺に存在する花崗岩、近江八幡や沖島に存在する湖東流紋岩、湖東の北部の山地に存在する玄武岩である。その上部に古琵琶湖層群が存在している。古琵琶湖層群は砂や礫、泥質からなる柔らかい地層であり、約 400 万年前から約 30 数万年前の第 3 紀鮮新世の中頃から第 4 紀更新世中期にかけてその周辺の沖積平野に堆積したものである。厚さは深いところで 1000m にも達する。古琵琶湖層群上部に砂礫層が不整合に堆積している。これらは段丘堆積層と呼ばれる。古琵琶湖層群の最上部に砂礫、粘土、腐食質からなる沖積層が存在する。

試料は琵琶湖南湖の C3 ポイント (北緯 35 度 3 分、東経 135 度 54 分、水深 3.6m) において採取した (Fig. 1)。採泥には KK 式採泥器 (アクリル製、直径 5cm 、長さ 60cm) を用いた。深さ 47cm と 23cm の 2 本のコアを採取したが、分析には、深い部分まで採取できた 47cm の試料 (KAS-11~57) を使用した。湖底泥は表層部 $2\sim 3\text{cm}$ で茶色で、それ以下は青灰色であった。表層部の茶色の層は酸化層である。採取後、鉛直方向に 10cm までは 0.5cm の厚さに、 10cm 以下については 1cm の厚さにスライスして凍結乾燥した。凍結

乾燥前後の重量の減量から含水率を算出した。
乾燥した試料はメノウ乳鉢で粉碎して分析試料とした。

【分析方法】

主成分元素は蛍光 X 線分析法で定量した。主成分元素を測定するに先立って 1,050℃ で加熱し強熱減量を求めた。その後、メノウ乳鉢で再粉碎した試料 0.7g に対し $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 6g の比で混合しガラスビードを作成し、島津走査形蛍光 X 線分析装置を用いて測定した。検量線作成には地質調査所発行の岩石標準試料を用いた。

^{210}Pb (半減期 $22.3 \pm 0.2\text{yr}$)、 ^{214}Pb (半減期 $6.8 \pm 0.9\text{min}$)、 ^{137}Cs (半減期 $30.07 \pm 0.03\text{yr}$) の測定については凍結乾燥後粉碎した試料約 1g をプラスチック試験管に封入し、井戸型 Ge 半導体検出器を用いて放出される γ 線 (^{210}Pb ; $46.539 \pm 0.001\text{KeV}$, ^{214}Pb ; $351.921 \pm 0.008\text{KeV}$, ^{137}Cs ; $661.660 \pm 0.003\text{KeV}$) を測定した。解析にあたってはコーベル法 (橋本・大歳, 1986) を用い値を算出した。堆積年代を推定するにあたっては、大気起源だと考えられる過剰 ^{210}Pb を使用するので、 ^{210}Pb と ^{214}Pb が放射平衡だと仮定し、 ^{210}Pb から ^{214}Pb を差し引くことにより、過剰 ^{210}Pb を算出した。

有機炭素含有量は元素分析計で定量した。試料約 10mg を量りとり、アルミホイルに封入し、元素分析計を用い測定した。検量線の作成には $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (C:41.84%; H:4.68%, N:16.27%, O:18.58%, S:18.62%) を使用した。

有機金属については以下の手順に従い ICP-MS を用い測定した。まず、試料約 1g を遠沈管に量りとり、そこにトルエン・メタノール混合溶媒 (10ml+10ml) を入れ 10 分間超音波振動にかけた。メタノールには、無機元素も一部溶解するが、本研究では、トルエン・メタノール混合溶媒により抽出された金属元素を有機金属とみなす。抽出後 10 分間遠心分離し、上澄みの有機溶媒を梨型フラスコに移した。この抽出を計 4 回行った後、エヴァポレーターを使い溶媒を蒸発させ、溶媒の量を少なくした後、マイクロウェーブ分解装置用テフロン容器に移し完全に蒸発させた。そこに 12%- HNO_3 を 8ml 加え、マイクロウェーブ装置を用いて有機物を分解した。そして、超純水を 8ml 加え 110℃ で 1 時間加熱し金属元素を溶解し、最終的には全量を 24ml とした。この溶液を ICP-MS 分析装置

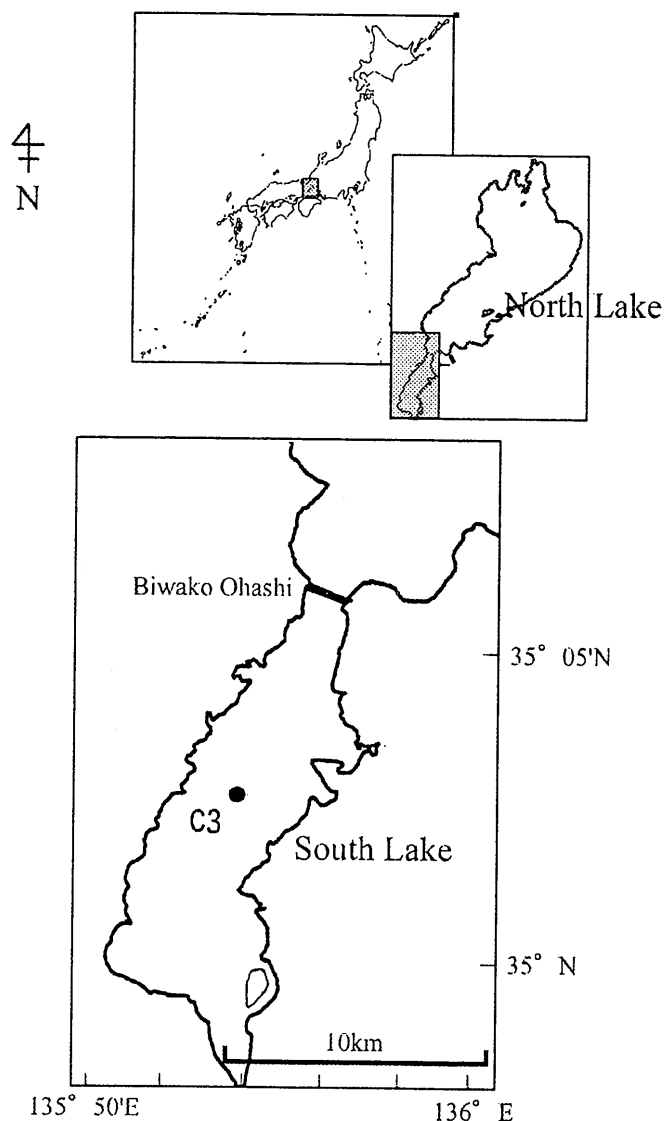


Fig. 1. Location map of Lake Biwa in the central Japan and sampling point, C3.

を用い測定をした。標準溶液は、市販の原子吸光分析用 1000ppm 溶液を 2% 硝酸で希釈し、混合したものを用いた。分析を行った元素は、Mg、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Sn、Hg、Pb の 15 元素である。このうち、Cd、Hg は装置の測定限界以下のシグナル強度しか得られず定量できなかった。

【結果と考察】

1. 堆積年代について

過剰 ^{210}Pb と ^{137}Cs の結果を Fig. 2 に示す。 ^{210}Pb と ^{137}Cs の半減期はそれぞれ 22.3 ± 0.2 yr、 30.07 ± 0.03 yr である。過剰 ^{210}Pb からは堆積年代を求めることはできなかった。湖底表層部の試料の過剰 ^{210}Pb を見るとばらついており、埋没深度に対して減少傾向を示さない。本来、年代順に堆積しているならば、深い層順ほど過剰 ^{210}Pb は減少しているはずである。これは、表層から数 cm では湖底泥が攪乱されているためと考えられる。山崎ら (2002) が行った研究においても、琵琶湖南湖の ^{210}Pb による堆積年代は得られていない。原因としては南湖は水深が浅いため（水深 4m）、波浪の影響や生物活動、船舶の航行により底泥が攪乱されているためであろうと言及している。また、同時に測定した ^{137}Cs においては、ピークを特定することができなかったが、1960 年頃をピークにして減少している傾向は見られた。今回用いた湖底泥に関しては表層部は攪乱されているが、 ^{137}Cs の結果からもそれ以深はほぼ堆積年代に従って成層構造をなすものと考えられる。これまでに琵琶湖における堆積速度としては、 ^{210}Pb から 0.8mm/yr という堆積年代が報告されている（松本, 1975）。また、横田 (1997) によって $30 \sim 200 \text{mg/cm}^2 \text{yr}$ と報告されている。本研究においては $120 \text{mg/cm}^2 \text{yr}$ ($=\omega$) を南湖における堆積速度とみなし、埋没深度と堆積年代の対応

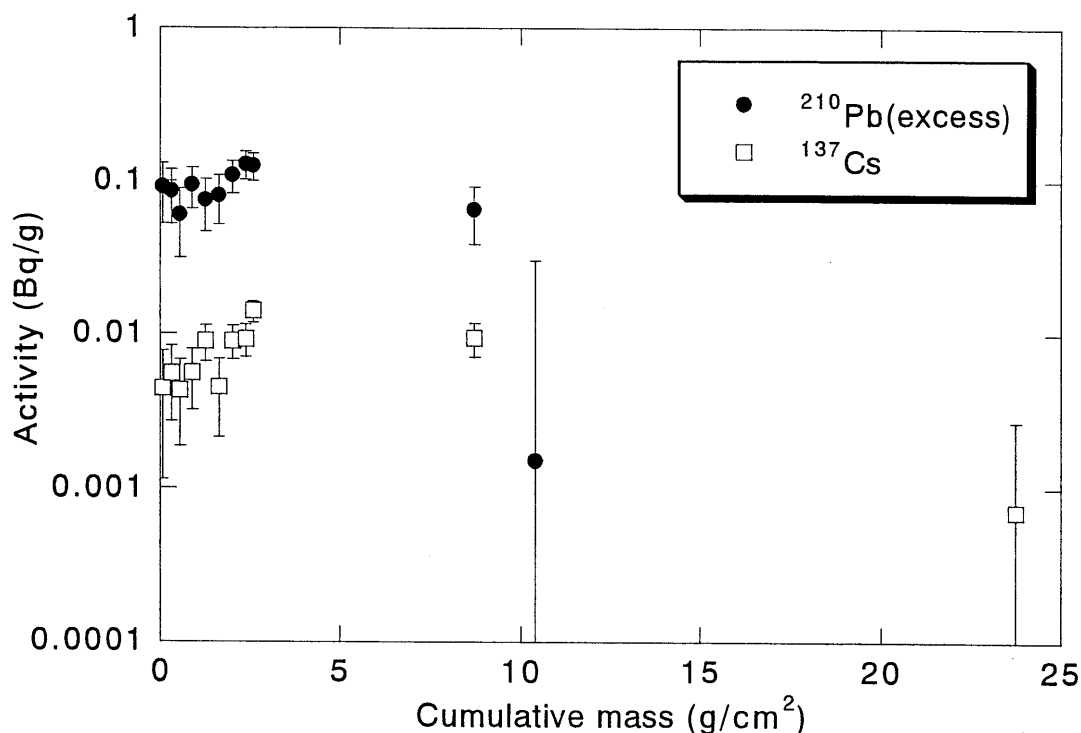


Fig. 2. Plots of $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ and ^{137}Cs activities in Lake Biwa sediments as a function of the burial depth

を行った。積算重量を ω 値で割ればそれだけの泥が何年で堆積したのかを計算できる。サンプル深度 47cm までの積算重量は約 24g/cm^2 であったので、深度 47cm における堆積年代は、現在より 200 年前と推定される。 24g/cm^2 の層順が約 200 年前であるので、 12g/cm^2 つまり 28cm が約 100 年前ということになる。しかし、先ほども述べたように、表層では底泥は攪乱されているので、今後のデータの検討には、攪乱の効果を考慮して進めることにする。

2. 主成分元素について

琵琶湖南湖 C3 ポイント試料の主成分元素組成を Fig. 3 に示した。表層に向かって濃度が上昇する元素は Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 MnO 、 P_2O_5 である。逆に表層において濃度が低い元素は SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O である。 TiO_2 は、深さ 19cm で濃度が 1 番低く、凹型の分布をしている。特に濃度変化が大きい元素は CaO 、 MnO 、 P_2O_5 であった。これらの濃度変化の原因に対しては、次のような原因が考えられる。

2.1 碎屑物の起源

湖底泥は、河川よりもたらされる風化物、湖水中からの生物の死骸などから成っている。試料は貝遺骸等を含まないため、主成分元素組成は主に碎屑成分により規定されと考えられる。底泥が堆積した時代により、琵琶湖に運び込まれる風化物の組成が変われば、底泥の主成分組成も変化する。琵琶湖集水域には、古生層、火成岩 (basalt, rhyolite, granite)、古琵琶湖層群などが分布する。琵琶湖集水域に basalt と granite が分布すること、また、地殻は主に basalt・granite で形成されており、堆積岩もこれらの混合物であると考えられる。

2.2 酸化還元環境

試料を採取した際に、表層 2~3cm で酸化層が確認された。Mn に見られる表層での濃度上昇は、酸化層における Mn の濃縮機構が存在しているためと思われる。この濃縮機構としては堆積物中の Mn が底泥に含まれる有機物により還元され、間隙水を通して酸化層に供給され、そこで再び酸化されて固相を形成すると考えられる (山崎, 2002)。また Mn と同様に、酸化還元により溶解度が大きく変化する Fe も同様の過程により、酸化層に濃縮している可能性がある。しかし、Fe の底泥中の含有量が高いために、その影響が顕著でないと思われる。また、表層から 10cm の底泥では、Fe 含有量はほぼ一定の値を示すが、これは酸化層に濃集した Fe が攪乱により均一化された可能性が考えられる。

2.3 人為的影響

滋賀県の人口は年々増加しており、その影響も無視できない。生活排水や産業排水によって、汚染物質が琵琶湖に流入している。例えば、琵琶湖では富栄養化が問題となっているが、滋賀県琵琶湖の富栄養化の防止に関する条例などにより、一時的に抑制されたとはいえ、湖水中の P 濃度は依然高濃度である (滋賀県環境白書, 2002)。琵琶湖に流入する全 P 量の内、生活排水が 38%、産業排水が 40% と人為起源が 78% を占めている (滋賀県教育委員会・滋賀県生活環境部, 1997) ので、 P_2O_5 が表層部にかけて濃度が高いのは、人為的な汚染の影響のためと考えられる。

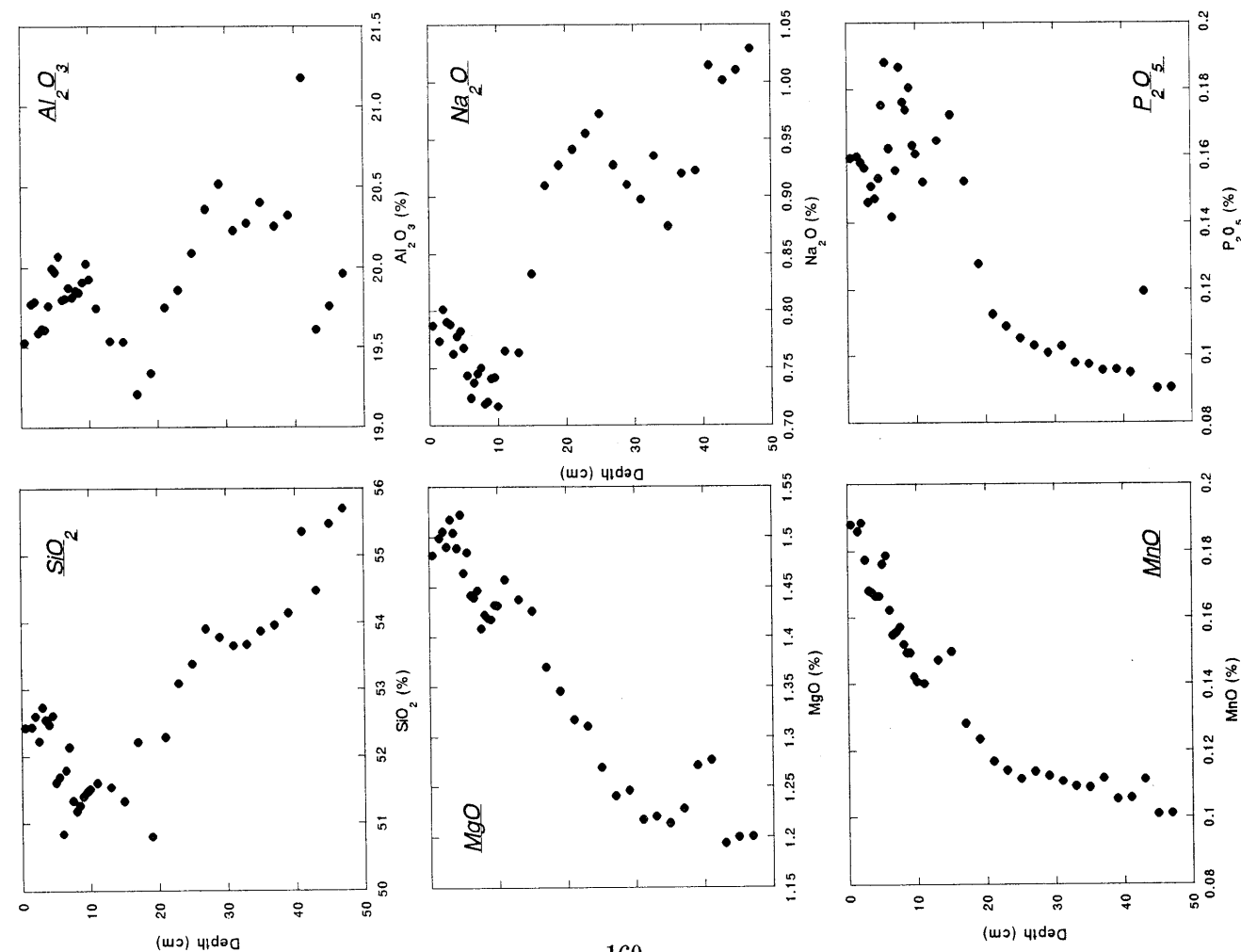


Fig. 3. Trends of major elements of SiO_2 , Al_2O_3 , total- Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO and P_2O_5 in Lake Biwa sediments against the burial depth.

3 有機金属

有機金属の測定結果を Fig. 4 に示した。最も濃度が高い元素は Fe で 2000～8000ppb であった。次いで Mg の濃度が高く 500～1000ppb、Mn、Cu、Zn は数 100ppb であった。それ以外の元素については数 ppb～数 10ppb であった。それぞれの元素の湖底泥の深さに対する濃度変化を見ると、大きく 3 つのグループに分けることができる。

1. 深さに対しての濃度変化が見られない元素 (Mg, Cr, Zn, Sn, Pb)
2. 表層で濃度が高い元素 (Mn, Fe, Ni, Cu)
3. 深さ 20cm 付近で濃度が 1 番高い元素 (Co, As, Se)

これらの深さに対しての濃度変化が何に起因するかを考察する。

3.1 湖底泥の主成分元素・微量成分元素と有機金属の対比

湖底泥中の有機金属の含有量は、湖底泥の bulk 組成の影響を受けている可能性がある。そこでまず、湖底泥中の主成分組成である Mg、Fe、Mn について、bulk に対して有機金属の濃度をプロットし、相関を調べた (Fig. 5)。Mg、Fe では bulk 組成と有機金属濃度との間には相関が見られず、bulk 組成が一定であるのに対して、有機金属濃度は大きな変動を示す。Mg、Fe の bulk 組成は碎屑物により規定されていると考えられる。それに対し、有機態 Mg、Fe は、クロロフィルなどの生合成物質に起源を持つと考えられる。すなわち、碎屑物の組成変化が小さいのに対し、生物起源の有機物含有量が変化したと考えられる。一方、Mn に関しては、2.5～40cm の層順で有機態 Mn 量はほぼ一定であるのに対し、bulk Mn 濃度が大きく変化している。これは酸化・還元反応により、Mn の移動があったためと考えられる。0.5～2cm では、他の層順に対して有機態 Mn の濃度が高い。

次に微量成分元素について、bulk と有機金属の比較を行った。bulk 組成には山崎ら (2002) が同じ地点で微量成分を bulk 測定しているので、その値を用いた。Cr、Ni、Pb では深さに対する bulk 組成の変化は見られなかった。一方、有機金属では、Cr、Pb には濃度変化は見られなかったが、Ni には表層に向かって濃度が上昇するという傾向が見られた。これは、有機態 Ni は何らかの付加を受けているからではないかと考えられる。これが人為的な付加である可能性もある。Cu、Zn、As については、bulk 組成に深さに対しての変化が見られた。そのプロファイルを Fig. 6 に示す。bulk Cu は表層部に近いほど濃度は高く、有機金属の濃度変化と同じような変化を示す。山崎らは、bulk Cu の表層に向かっての上昇は、人為的付加の可能性を示唆している。有機態 Cu の濃度変化は bulk の人為的付加の影響を受けている可能性もある。Bulk Zn は深さ 10cm 付近で濃度が 1 番高い。Zn も Cu と同様に、人為的付加の影響が出ていると考えられている。しかし、有機態 Zn では、深さに対する濃度変化は見られず、有機態 Zn と bulk Zn の濃度変化は一致しない。bulk As は表層～5cm で濃度が高い。有機態 As では、深さ約 20cm で濃度が高い。後に述べるが、As は有機物量の影響を受けているため、このような分布になると考えられる。有機態 As と bulk As の濃度変化は一致しない。

有機金属が、bulk に影響を受けている可能性がある元素は、Cu だけであった。それ以外の元素では、深さに対する濃度変化が異なっている。このことから、有機金属組成は bulk

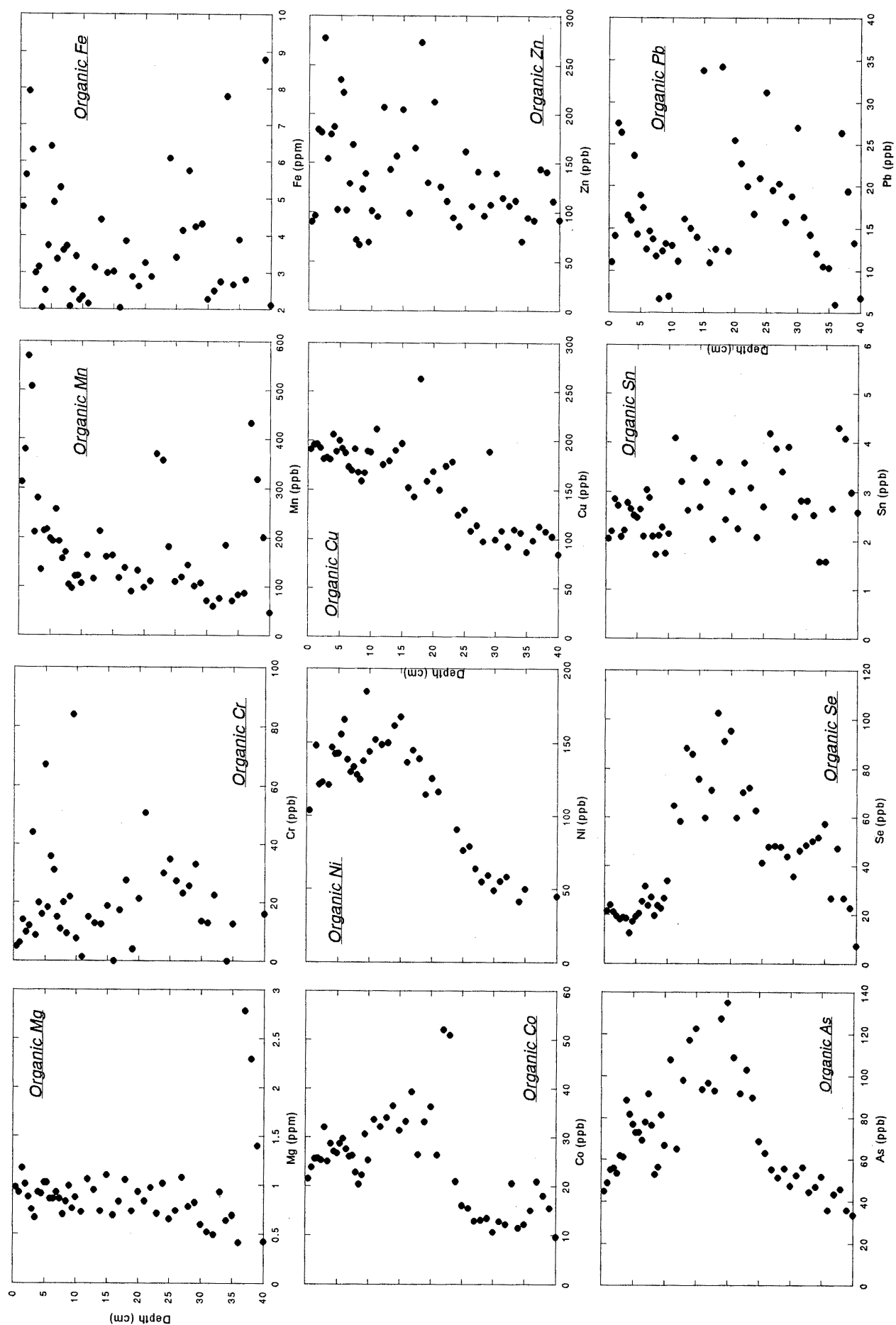


Fig. 4. Trends of organometals of Mg, Cr, Zn, Sn, Pb, Mn, Fe, Ni, Cu, Co, As and in Lake Biwa sediments against burial depth.

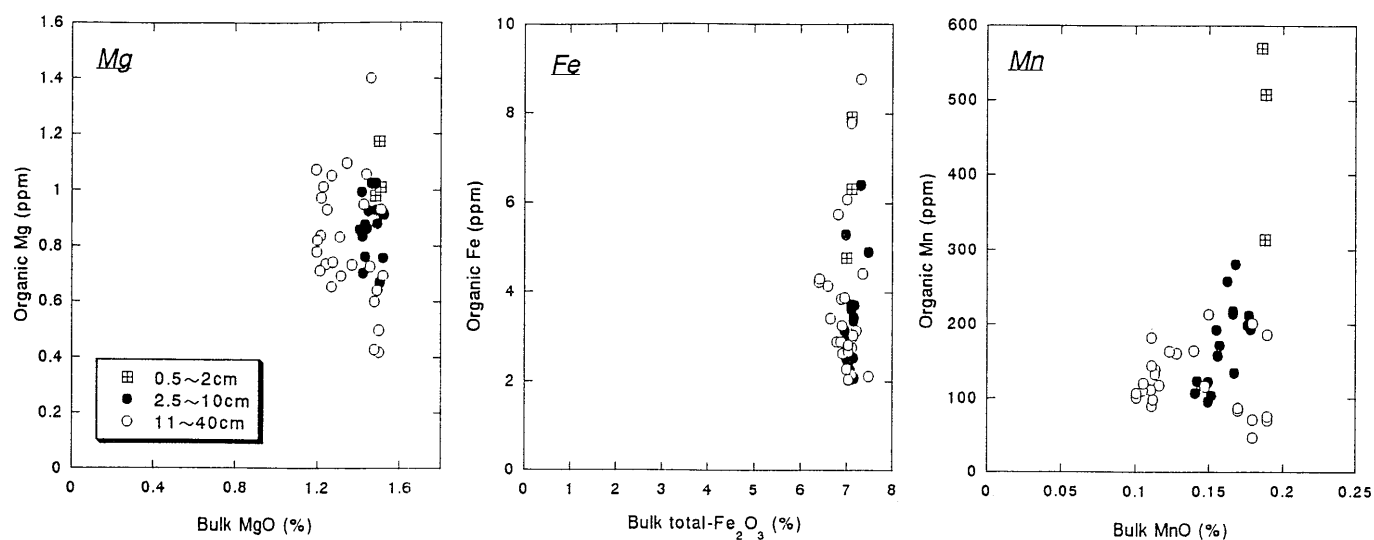


Fig. 5. Correlation between bulk compositions and organometallic compositions in Lake Biwa sediments

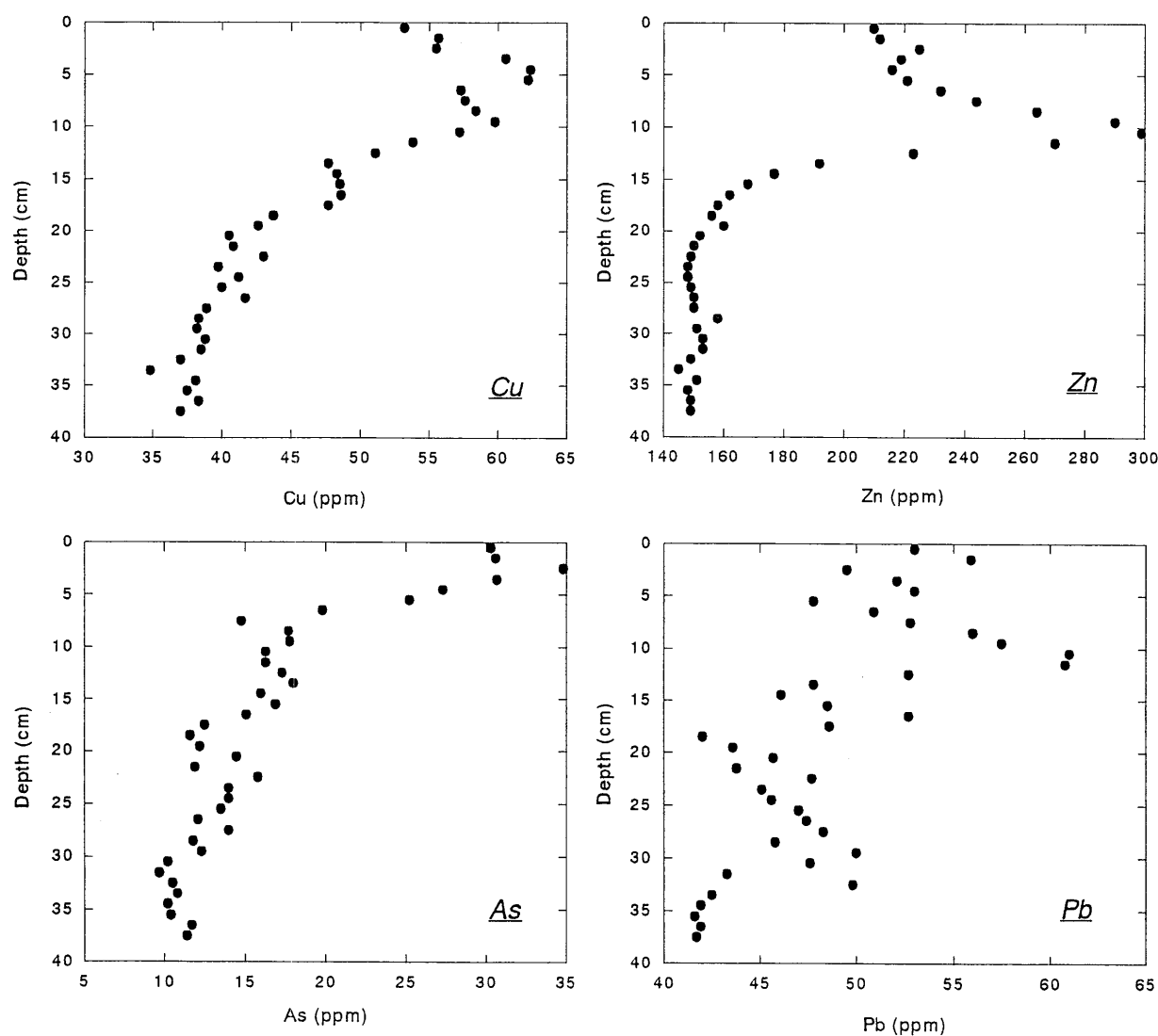


Fig. 6. Trends of Cu, Zn, As and Pb against burial depth from Yamazaki and Ogawa (2002).

組成の影響を受けにくいと考えられる。

3.2 湖底泥の有機炭素と有機金属の対比

有機金属は有機物と金属元素が結合した化合物であるので、湖底泥中の有機金属の含有量は有機物含有量の影響を受ける可能性がある。そこで、底泥中の有機炭素と有機金属の含有量の対比を行う。元素分析計による有機炭素の深さ方向に対する分布を Fig. 7 に示した。有機炭素の深さ方向に対する分布を見ると、深さ約 20cm で含有量が 1 番高く、約 4% である。また、それをはさんで、表層側では約 2% 強、深部側では約 1.5% 弱となっており、表層に近い層順のほうが濃度が高い。

有機炭素と有機金属の深度分布を比較すると、Co、As、Se が似た分布を示す。そこで、Co、As、Se について、有機炭素に対して有機金属をプロットし相関を調べた (Fig. 8)。Co に関しては有機炭素と有機金属の間に正の相関関係が見られる。一方、As については、深さ 11~40cm の層順では、有機炭素と有機金属には正の相関関係が見られるが、深さ 0.5~10cm の層順では、有機炭素に対する有機金属の濃度が低い。Se に関しては As と同様な傾向が見られ、深さ 11~40cm の層順において正の相関関係があった。また、As に比べて、深さ 0.5~10cm の層順で、有機炭素に対する有機金属の濃度が低いのが顕著であった。Co、As、Se いずれも、埋没深度 11~40cm の試料については、有機炭素含有量と有機金属含有の間に正の相関関係を示す。この事実から、1) 有機物が後背地から供給されるのに伴い、これらの元素も供給された、2) 有機物が多い層順での、微生物によるメチル化等の有機化によって、これらの元素が供給された、という可能性が考えられる。

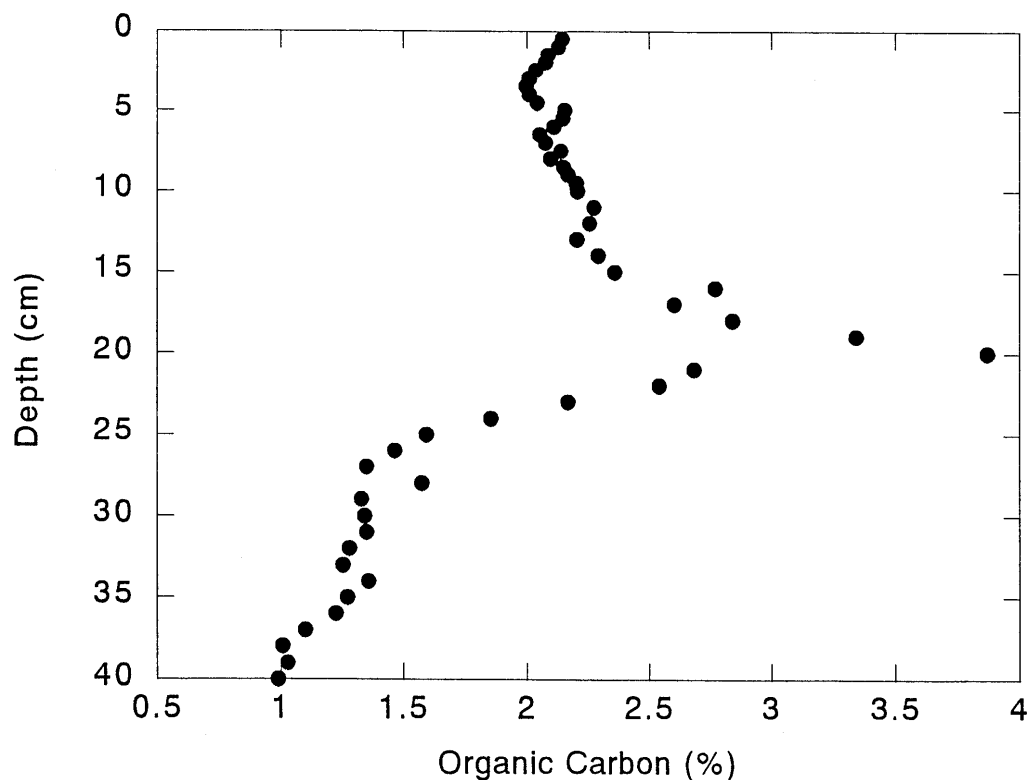


Fig. 7. Trends of organic carbon content in Lake Biwa sediments against the burial depth.

また、Co に関しては、メチル化を担う細菌中の VB_{12} に含まれるため、そこから供給された可能性もある。埋没深度 0.5~10cm の層順で、As、Se の有機炭素に対する有機金属の濃度が低いのは、酸化条件であることが影響しているものと考えられる。酸化層では細菌の存在量が低く、それに伴った有機化が起きにくいと考えられる。また、酸化条件では、As、Se は酸化物となり、溶解度が高くなって拡散する。このため、酸化層においては、As、Se の含有量が少ないと考えられる。底泥試料において、酸化層が確認されたのは、表層 2~3cm であるが、表層から 10cm の層順においては攪乱されているため、深度 10cm まで酸化層の影響が出ている可能性がある。

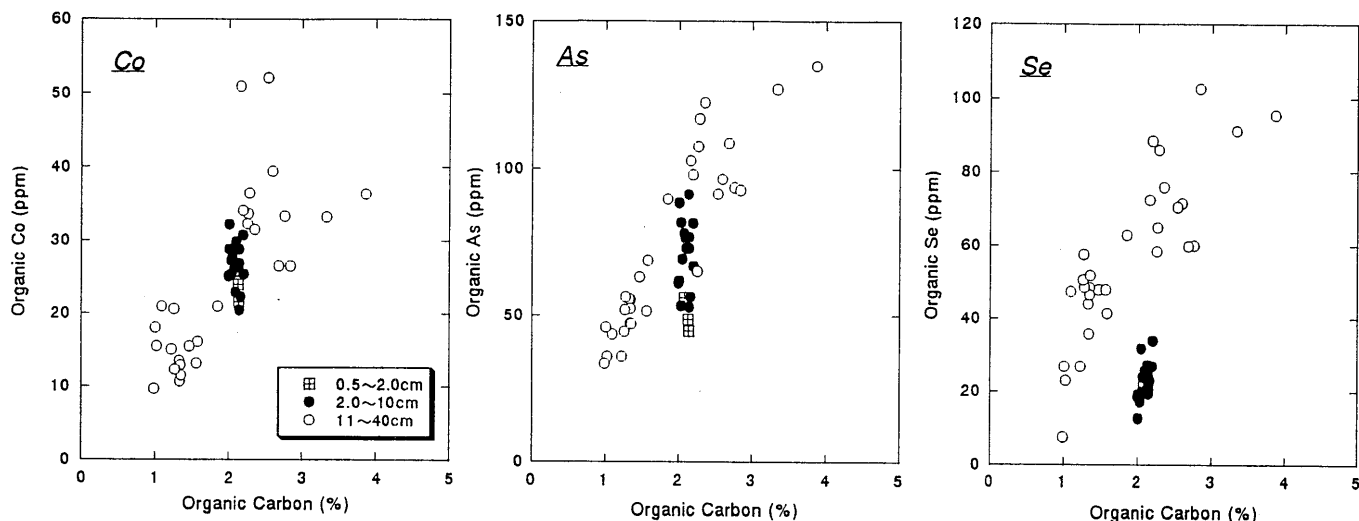


Fig. 8. Correlation between organic carbon and organometals of Co, As and Se in Lake Biwa sediments

3.2 元素間の相関と有機金属の環境評価の指標としての有用性

これまでに、3.1、3.2 で論議してきたことを踏まえ、さらにここでは有機金属の元素間の相関を調べることで、有機金属の環境評価の指標としての有用性を検討する。そこで、深度に対する濃度変化が見られた、グループ 2 と 3 の元素について、それぞれ元素相関を見ていく (Fig. 9)。

まず、グループ 2 の元素について検討する。Fe-Mn プロットを見ると、深度 2.5~40cm の層順では、Mn の濃度変化に比べて、Fe の濃度変化が大きい。これは、Fe が生合成物質に起源をもつためではないかと考えられる。深度 0.5~2cm の層順では、Mn の濃度が Fe の濃度に比べて高くなっている。Fe-Ni・Cu プロットを見ると、深さ 0.5~10cm の層順において、Fe に対しての Ni、Cu の濃度が高い。同様に、Mn-Ni・Cu プロットを見ても、深さ 0.5~10cm の層順において、Mn に対しての Ni、Cu の濃度が高い。これは、有機金属組成がバルク組成の影響を受けにくいことや、Ni、Cu が有機物含有量と相関しないことから、人為的付加の影響によるものではないかと考えられる。また、Cu-Ni プロットには、正の相関関係が見られる。これは、Cu、Ni が同起源である可能性を示唆している。また、深度 0.5~10cm の層順では、高濃度域にプロットされることから、表層部においての人為的付加が大きいと言える。

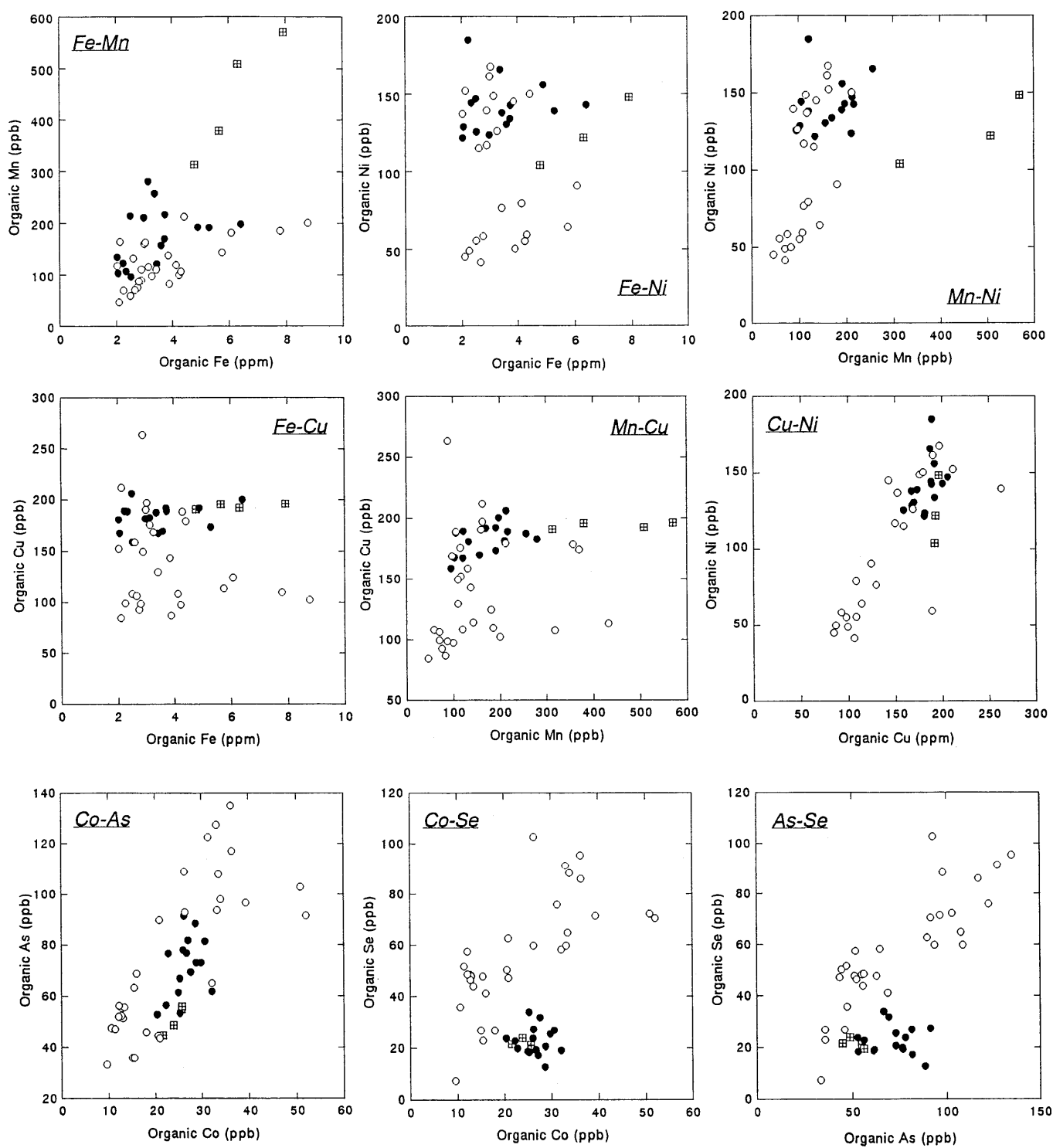


Fig. 9. Correlation among organometallic elements.

次にグループ 2 の元素についてであるが、これらの元素については、深さ 11~40cm の層順において、有機炭素と正の相関関係が見られた。元素間の相関についてみると、深度 10~40cm の層順において、Co、As、Se は正の相関関係を示す。これは、これらの元素が有機炭素と正の相関関係にあるためである。これらの元素の有機金属含有量は、有機物含有量に規定されている可能性が高いがその原因を特定する必要がある、環境汚染の指標としての有用性を検討するにはさらなる調査が必要である。また、深さ 0.5~10cm での層順においては、Co に対して、As、Se の濃度が低く、特に Se において顕著である。先に述べたように、表層においては酸化的環境になっており、それにより、As、Se の含有量が少なくなっていると考えられる。また、As-Se プロットから、Se が最も酸化的環境の影響を受けていると言える。

グループ 1 の元素は、深さに対する濃度変化が見られなかったことから、琵琶湖底泥には、人為的汚染による影響が出ていないと思われる。これは、人為的汚染の量それ自体が少ないために、底泥に濃度変化が見られないという可能性と、人為的汚染はあるが、底泥に蓄積されていないという可能性の 2 つがある。そのため、有機金属の環境汚染の指標としての評価はできない。以上のことから、Ni、Cu に関しては、有機金属の環境評価の指標としての有用性があると考えられる。

3.3 有機金属の視点から見る琵琶湖の環境汚染の実態

有機金属の環境評価の指標としての有用性があると考えられた、Ni、Cu から、琵琶湖の環境汚染について検討を行う。Ni、Cu について深さに対しての濃度変化を見ると、深さ約 30cm から濃度の上昇が見られる。深さ 30cm は約 100 年前に堆積した層順であり、そのころから汚染が始まっていたと考えられる。また、人為汚染の程度を知るために、濃度変化が始まる前の濃度をバックグラウンドとして濃度の変化量を見た。Ni では約 3 倍、Cu では約 2 倍となっており、Ni の方が汚染の程度が激しい。

【まとめ】

本研究では、有機金属の環境汚染の指標としての有用性を検討するために実験を行ったが、その結果から次のことが考えられた。

- ・ 過剰 ^{210}Pb からは堆積年代が求められなかった。表層から 10cm の層順では底泥は攪乱されている。
- ・ 主成分組成は主に碎屑物によって規定されている。また、Mn は酸化環境での濃縮、P は人為的負荷の増大により、表層において濃度が高くなっている。
- ・ 有機金属組成は bulk 組成の影響を受けていない。
- ・ 琵琶湖において、有用性があると考えられる有機金属元素は Ni、Cu であった。Fe、Mn は生物の影響を受けているため、Co、As、Se は有機物量に伴って濃度変動しているため、有用性を検討するにはさらなる調査が必要である。また、Mg、Cr、Zn、Sn、Pb は琵琶湖底泥においては人為的汚染の影響が出ていなかった。

【謝辞】

本研究の琵琶湖湖底泥試料は、滋賀県琵琶湖研究所の実験調査船「はっけん号」に乗船して採取したものである。試料採取、船上作業を通じて多大なる御支援をして頂いた「はっけん号」の乗組員の皆様に深く感謝致します。また、名古屋大学大学院人間情報学研究科の杉谷健一郎博士には、試料の有機炭素量測定をして頂きました。名古屋大学大学院環境学研究科の山田味佳氏には、試料からの有機金属抽出法を教えて頂きました。心より感謝の意を表します。

引用文献

- Astron, M. and Nylund, K. (2000) Impact of historical metalworks on the concentration of major and trace elements in sediments a case study in Finland *Appl. Geochem.*, **15**, 807-817.
- Ergin, M., Kazan, B. and Ediger, V. (1996) Source and depositional controls on heavy metal distribution in marine sediments of the Gulf of Iskenderun, Eastern Mediterranean *Mar Geol.*, **133**, 223-239.
- 橋本芳一・大歳恒彦 (1986) 機器分析実技シリーズ 放射化分析法・PIXE 分析法, 共立出版, 41-99.
- Hornberger, M.I., Luoma, S.N. van Green A., Fuller, C. and Anima R. (1999) Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Mar Chem.*, **64**, 39-55.
- 松本英二 (1975) ^{210}Pb 法による琵琶湖湖底泥の堆積速度. *地質学雑誌*, **81**, 301-306.
- 小野芳朗・西村文武・藤井滋穂 (2000) 琵琶湖の化学, 琵琶湖—その環境と水質形成—, 第4章, 125-186.
- 滋賀県環境白書 (2002)
- 滋賀県教育委員会・滋賀県生活環境部 (1997)
- 田村幹夫・松下修治・伊藤克己・酒井助太郎 (1979) 滋賀県の古生層と中生層, 滋賀県の自然, 分冊 地形地質編, 133-159.
- 山崎秀夫 (2002) 琵琶湖堆積物の堆積年代とそこに記録された重金属汚染の歴史的変遷の解説. 日本学術振興会 平成 12~13 年度科学研究費補助金研究成果報告書, 43-60.
- 山崎秀夫・小川喜弘 (2002) 琵琶湖堆積物の堆積年代とそこに記録された重金属汚染の歴史的変遷の解説. 日本学術振興会 平成 12~13 年度科学研究費補助金研究成果報告書, 5-36.
- 横山卓雄・松岡長一郎・田村幹夫・雨森清 (1979) 古琵琶湖層群, 滋賀県の自然, 分冊 地形地質編, 309-390.
- 横田喜一郎 (1997) 琵琶湖底泥中の水銀蓄積量の推定. *琵琶湖研究所所報*, **14**, 24-29.
- 横田喜一郎・村瀬潤・中山英一郎・山崎秀夫 (2000) 琵琶湖底泥中の水銀蓄積量の推定. *琵琶湖研究所所報*, **18**, 84-91.
- Wright, p. and Mason, C.F. (1999) Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries the Orwell and the Stour, in eastern England *Sci. Total Environ.*, **226**, 139-156.

Evaluation of organometals as an indicator of environmental assessment; case of Lake Biwa sediments

Kunihiko ANDO¹⁾, Masayo MINAMI¹⁾, Hirotaka ODA²⁾, Kiichiro YOKOTA³⁾ and Koshi YAMAMOTO¹⁾

- 1) Department of Earth and Environmental Sciences, Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Furo-cho, chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan
- 2) Center for Chronological Research, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan
- 3) Lake Biwa Research Institute, 1-10, Uchidehama, Otsu, Shiga 520-0806, Japan

The organometal, which consists of organic compound and metal, is regarded to be hardly affected by the geology of the hinterland. Thus, it may be useful as a new indicator of environmental assessment. In this study, organometals in sediments of Biwa Lake are analyzed, and their usefulness as an indicator of environmental assessment is discussed.

The vertical distribution of organometals does not correlate with that of major elements. Since major element compositions are controlled mainly by the geology of hinterland, organometals is hardly affected by major elements. The vertical distribution of these elements are roughly divided into three groups: 1) elements with no clear variation of the content against burial depth such as Fe Mn Ni and Cu; Artificial pollution of these elements are not detected in the bottom sediments in Lake Biwa, 2) elements with higher content in surface layers such as Mn, Fe Ni and Cu; Increase for Fe and Mn may be ascribed to the effect of bacterial accumulation, and increase for Ni and Cu may be due to artificial addition. There is a strong correlation between Ni and Cu, and 3) elements with the highest content near 20cm layer such as Co, As and Se; They are positively correlated with organic carbon, that is, organic matters.

In the case of Lake Biwa, the organometals that could be used as an indicator of anthropogenic pollution are Ni and Cu. Artificial pollution of Ni and Cu have been increased during this 100year.