

三方五湖堆積物中の多環芳香族炭化水素の分布について

—水月湖と菅湖—

門 雅莉・戸部香菜子・西潟耶美・高橋 功治・福島 和夫(信州大学 理学部)

PAHs Distribution in the Sediments from Mikata Five Lakes,
Fukui Prefecture, Japan.-Lakes Suigetsu and Suga-

Men YaLi, K. Tobe, Y. Nishigata, K. Takahashi & K. Fukushima

(Faculty of Science, Shinshu University)

1. 緒言

湖沼堆積物柱状試料には、湖内および湖周辺の過去の歴史が記録されている。堆積物に刻まれた歴史を、時間軸に即して解読するためには、層準の年代、言いかえれば堆積速度を見積もる必要がある。本研究では、過去の一時期に人為的に行われた水路開削にともない、淡水から汽水へと湖沼環境が大きく変化したことが知られている福井県三方五湖のうちの水月湖と菅湖堆積物を用い、近年の芳香族炭化水素(PAHs)汚染の推移と程度を評価することを目的とした。ここで時間軸は、湖に海水が流入し、無酸素水塊が形成されてからの過去約 350 年の平均堆積速度に基づいて算出した。

水が形成されたことは、弱い太陽光と飽和状態の硫化水素という厳しい環境に適応して生息可能な光合成生物、緑色イオウ細菌 *Chlorobiaceae* のバイオマーカーで明確に見て取ることができる。それはバクテリオクロフィル c,d,e の側鎖アルコール farnesol である (Caple et al., 1978)。Farnesol は 3 不飽和の C₁₅ イソプレノイドアルコールであるが、堆積物中で比較的よく保存されることが知られている(上村ほか, 2002; 白木ほか, 2003)。事実この水月湖において、Uemura et al.(1993) は、堆積物のおよそ 30cm 深を境として、それ以深では farnesol が消滅しており、この層準が浦見川開削の時期に相当するとした。本研究において取り扱った堆積物柱状試料においても同様の分析をもとに時間軸を求めることとした。

PAHs は石炭や石油などの化石燃料、薪炭ほか有機物の不完全な燃焼で発生する。また生物起源の化合物から、山火事や野火、さらには堆積物中での続成作用によって生成したと考えられるものも知られている (Simoneit, 1977; Laflamme and Hites, 1979; Wakeham et al., 1980; Tan and Heit, 1981)。しかし、現世堆積物中で量的に多く、また普遍的に認められ、メチル基などの側鎖を持たない、いわゆる Parent PAHs のほとんどは、化石燃料燃焼起源で、排出後大気を経由して運搬されて広汎に分布しているとみなすことができる (Youngblood et al., 1975)。PAHs は、環境中での微生物作用や熱作用に伴う分解速度が遅く、このため柱状堆積物中の濃度

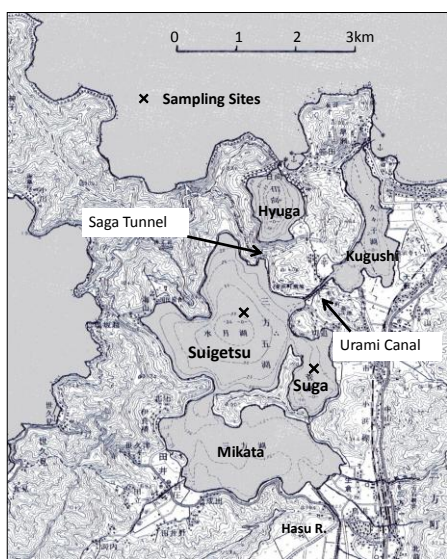


Fig. 1. Mikata Five Lakes and sampling sites

湖沼に海水が入ることによって無酸素底層

は、使用したエネルギー燃料の量と質の推移を如実に反映すると期待される。例えば東京湾では柱状堆積物中の PAH 濃度分布が調べられ、とくに過去 100 年の増大傾向が顕著で、1970 年前後に極大となること、また 1930 年代～1950 年代は石炭の燃焼に由来するベンゾピレンが多く、1960 年代以降はガソリンの燃焼に由来するピレンなどの成分が多かったことが示されている(半田・大田, 1983)。

PAHs は脂溶性で、体脂肪に濃集されやすいことで、人間を含む動物に蓄積し、発ガン性や突然変異誘発性、また植物の生長障害を持つことが報告されている(山根ら, 1980)。PAH やニトロ基がついた NPAH (硝酸化 PAHs) の多くは、発ガン性物質や変異性物質として知られている。最近では、内分泌かく乱作用(環境ホルモン)を持つものも知られている。すでに PAHs は環境中に微量ながら広く分布し、ヒトを含む地球上の動物は大気、水、食品等を通じて PAHs を恒常的に摂取している可能性が高い(松下, 1979; 早川ほか, 2008)。PAHs の動態について解明することは喫緊の課題であり、これまで都市部の沿岸海域や河川底質(例えば Norton, 1986; Yunker et al., 2003a, b 及び引用文献)、大気(例えば Rehwagen et al., 2005; Tzapakis and Stepahnou, 2005 および引用文献)を中心とした環境試料の分析が続けられてきた。しかし、大気を通じた広域汚染は、内陸深くまで到達することが予想されるにも関わらず、汚染源から離れた山岳域の湖沼等での研究はまだ限られている(例えば Fernandez et al., 1999, 2000; Quiroz et al., 2005)。

こうした背景のもとで、筆者らは、近隣に特定の汚染源を持たない湖沼堆積物を用い、PAHs の分布上の特徴を見出す研究を行っている(門ほか, 2008)。

環境中で主な成分として検出される PAHs のうち、benzo[a]pyrene, chrysene, benzo[a]anthracene は明らかな発ガン物質であり、benzo[e]pyrene, pyrene, fluoranthene および benzo[ghi]perylene の 4 種は発ガン促進作用物質であることが知られている。

筆者らは、先の報告で、長野県仁科三湖(青

木湖・中綱湖・木崎湖)の堆積物中に残された PAHs による汚染状況について解析をした(門ほか, 2008)。これによると仁科三湖のうちで、とくに木崎湖は、現在もまた過去においても、最も濃度が高く、その値は諏訪湖(ピーク時 1,600 ng/g; 池中, 2008)、野尻湖(同 1,000 ng/g 以下; 水本, 2007)と比べ、ほぼ 2-3 倍の水準に達することがわかっている。このような湖沼等の堆積物中で検出される PAHs の発生源としては、主に太平洋側に位置する大都市での都市活動(産業・交通・民生)と、東アジア地域からの大気経由の長距離輸送が想定される。

最近、東アジアの沿岸海域(中国黄海(Wu et al., 2001; Luo et al., 2006)、韓国馬山湾(Yim et al., 2005)、また中国内陸湖沼である太湖(Quao et al., 2006)での PAHs の分析結果が報告された。それらの研究によると、濃度レベルは 1,200-4,800 ng/g 乾燥泥であり、これは木崎湖堆積物柱状試料中の最大値と同程度であった。

近隣に格別大きな汚染源を持たない仁科三湖において、汚染が進んでいると見られる東アジアの沿岸海域と大差ない高い測定値が認められたことはどう解釈すべきなのであろうか。本報告では、このことを明らかにするために、アジア大陸からの大気経由の汚染の寄与を想定し、仁科三湖から直線距離にして南西におよそ 200km の地点に位置し、日本海に面した自然湖沼の福井県三方五湖堆積物を対象とした。

2. 試料および実験

2-1. 三方五湖の概要

三方五湖(Fig. 1)のうち、日向湖(ひゅうがこ、水深 39 m)と久々子湖(くぐしこ、水深 2 m)はほぼ海水湖であり、養殖など漁業が行われている。これに対し水月湖・菅湖は、浦見川を通して侵入した海水が下層に滞留することにより、周年循環の起こらない部分循環汽水湖となっている。また三方湖は、浅い(1-2m)淡水湖であり、ヒシなど沈水性の水草が繁茂している。三方五湖周辺は農地として開発されているが、水月湖と菅湖では目立つ

た漁業は行われていない。漁船などの内燃機関は PAHs をはじめ石油炭化水素の汚染源のひとつであり、漁船の往来が多い日向湖と久々子湖は本研究の目的には適当でない。また五湖は相互に細い水路などでつながっているが、水面標高差は小さく水を介しての物質移動は少ないと考えられる。本報告では、2005 年に水月湖と菅湖で採取した堆積物試料の分析結果について述べる。

2-2. 水月湖・菅湖の概要

福井県三方五湖は、今から約 50 万年前に起こった沈降とその後の沿岸流による砂の堆積とで形成された。水月湖は三方五湖の中央に位置し、湖面積 4.16km^2 、最大水深は 34m で五つの湖のうち面積が最大である。また菅湖は面積 0.95km^2 、水深 14m ほどで明確な湖盆をもたず、水月湖に落ち込む形でつながっている。また水月湖は、三方湖(水深 2 m)とも谷を介してつながっており、日向湖、久々子湖とは人工的な嵯峨隧道、浦見川でつながっている。菅湖と三方湖の間にも細く浅い水路が作られている。

水月湖・菅湖はもともと淡水湖であり、菅湖から久々子湖に流出する河川(気仙川)があった。ところが 1662 年の地震で河床が隆起し、水月湖の水位が上がってしまった。このため 1664 年に、水月湖と久々子湖の間に浦見川が開削され、水位低下が図られた。しかし、水面標高差が小さかったために潮位の変化で浦見川を通して海水が浸入し、無酸素底層水を持つ部分循環汽水湖となった。この浦見川開削以降も、水月湖周辺の新田開発や水害防止を目的とした導水路(嵯峨隧道)の開削や浦見川の改修が頻繁に行われている(三方町史編集委員会, 1990)。

2-3. 堆積物試料の採取

本研究で用いた堆積物柱状試料は、2005 年 6 月 5 日に水月湖の平坦部の水深 30m 地点と菅湖から水月湖に傾斜する 13m 地点で採取した。採取には直径 5cm のアクリルパイプを装着した佐竹式重力式柱状採泥器を用いた。水月湖試料はコア長 34 cm であり、

菅湖試料はコア長 24 cm である。

試料採取時の水月湖水温は水深 3m までは 22°C 前後であったが、水深 4m から 9m にかけて躍層があり、水深 10m 以深では 15°C 前後で安定した。また塩分は表層から水深 4m までは約 0.16 %、10 m 以深で約 1.16 % まで増大して一定となった。同じような水温と塩分の深度分布が菅湖についても見られ、水月湖、菅湖では、水深 9m 以深に連結して滞留する海水があると考えられた。標準海水の塩分はおよそ 3.5% であるので、底層水の塩分は海水の 1/3 に相当する。ウインクラ法を用いて溶存酸素の存否を確認したところ、水深 9 m 以深では水月湖・菅湖とも無酸素であることが認められた。

2-4. コア試料の処理

堆積物柱状試料は、採取後ただちに 1 cm 間隔で切断してジップロック付きポリエチレン袋に入れた。冷蔵状態で研究室まで持ち帰り、分析まで -20°C で凍結保存した。凍結した試料はいったん常温で解凍し、水を含む全量を肉厚ガラス瓶に移して秤量後、再び凍結させた。分析に先立ち、試料は凍結乾燥した。この際、乾燥前後の重量差から含水率を求めた。凍結乾燥した試料は乳鉢で均一になるように粉碎・混合した。乾燥試料について、CN 元素組成、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素およびアルコール・ステロール成分を分析した。CN 元素分析に先立っては、試料約 500mg に 6M 塩酸 1ml を加え、およそ 110°C に設定したホットプレート上で乾固させることにより、無機炭酸塩を除去した。

2-5. 脂質成分の分析

炭化水素類は、乾燥泥 0.5-1g からジクロロメタン:メタノール(6:4)で抽出した。抽出物は 0.5M 水酸化カリウム/メタノール中で加熱ケン化後、アルカリ性水/メタノール相から n-ヘキサン/ジエチルエーテル(9:1)で中性成分を溶媒抽出した。中性画分は、第一段階として、5%水を添加して不活性化したシリカゲルカラムにかけ (Malincrodt 社製, 100 メッシュ)、n-ヘキサン:ベンゼン (5:1) で

脂肪族ならびに芳香族炭化水素を一括溶離した。第二段階でこの溶離物を、水を添加していない活性シリカゲルカラムにて n-ヘキサン、次いで n-ヘキサン:ベンゼン(5:1)で溶離することで、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素をそれぞれ分離・精製した。

この二段階のシリカゲルカラムクロマトグラフィによる精製によって、脂肪族炭化水素と3環、4環の低分子量芳香族炭化水素を再現性よく明確に分離することができる。なおカラムクロマトグラフィにおける多環芳香族炭化水素の溶離は、紫外線ランプを照射し、蛍光物質の移動で確認した。

2-6. 分析機器

炭化水素の定量値は、内部標準として n-C₂₄D₅₀ を添加し、FID 付のガスクロマトグラフ HP-5890-II で得られるピーク面積を積算(島津 CR-6A)して求めた。定性には GC-MS (HP 6890GC-5873MSD)を用いた。使用した GCカラムは J & W社の DB-5および DB-5MS である。カラム口径、カラム長、膜厚は、いずれも 0.32mm, 30m, 0.25 μ m である。

3. 結果

本研究で分析した堆積物柱状試料

水月湖 35cm までの堆積物の含水率は 79.5-97.1% で、表層で著しく高く、また有機炭素は、3-8% の範囲で比較的大きな変動を示した。含水率の高い 10cm 以浅の最表層部では、有機炭素濃度は 8% から 3% へと減少傾

向にあり、C/N 原子比も低下する傾向を示した(戸部, 2006)。ただし、後年、2006年に採取された堆積物柱状試料(70cm)では、この最表層の有機炭素濃度の減少は見られていない(武田, 2007)。水月湖の 5cm 以浅の最表層堆積物は含水率が高く、1cm 間隔での均一なサンプリングは容易でない。高い含水率は、塩分の残留により、見かけ上有機炭素量の低下をもたらす。また採取直後より、堆積物内から気体が発泡し、これによって乱れを生じやすいという懸念もある。したがって表層付近の取り扱いとデータの解釈は慎重にする必要がある。後述するように、これまでの研究では柱状試料によって、浦見川の開削時、すなわち淡水-海水境界には、深さ 30-50cm の範囲でかなりのばらつきが認められている。これは流動性の高い表層堆積物のサンプリング技術に大きく依存するためと見ている。

菅湖堆積物の含水率は深さ 23-24cm の 74% から表層 0-1cm の 94% まで、単調に上昇した。菅湖堆積物の有機炭素、窒素含有量はまだ分析していない。

典型的な脂肪族および芳香族炭化水素のガスクロマトグラム(TIC)を Figs. 2 と 3 に示した。

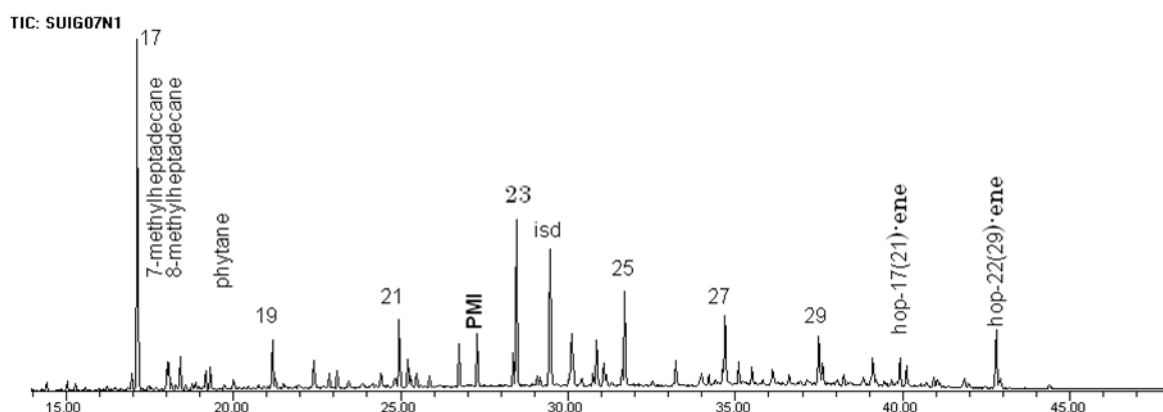


Fig. 2 Aliphatic Hydrocarbons Extracted from 6-7cm Layer of L.Suigetsu Sediment

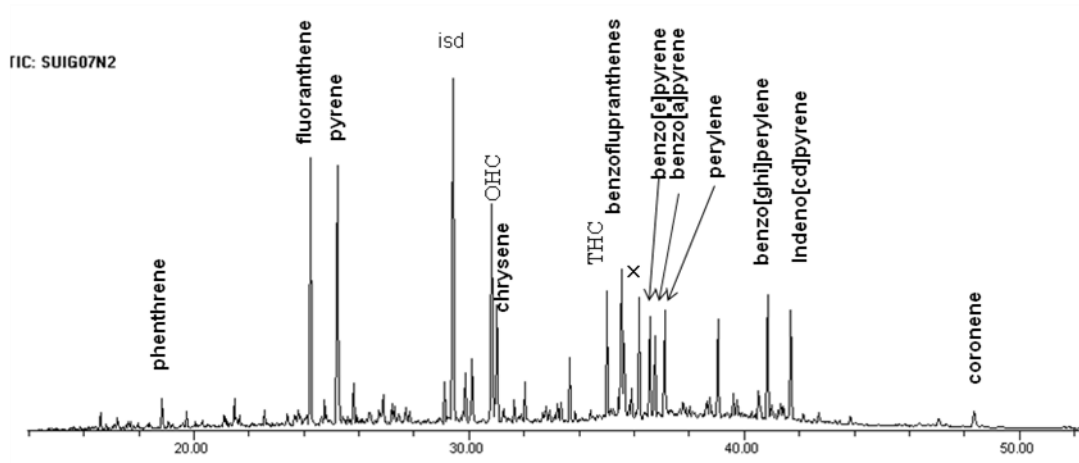


Fig. 3 PAHs extracted from 6-7 cm Layer of L. Suigetsu Sediment

GC-MS では、PAHs 分画に fluorene から coronene まで合計十数個の Parent PAHs とメチル基等の側鎖をもった部分飽和の chrysene が存在することがわかった (Fig. 3 で OHC, THC と略記). 本報告では GC-FID クロマトグラム上で明瞭なピークをもち、PAHs 総量として意味をもった 12 種の Parent PAHs である phenanthrene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo[fluor]anthrenes (この分析条件ではピークの重なる b, j, k の 3 種構造異性体の混合物), benzo(e)pyrene, benzo(a)pyrene, perylene, indeno[cd]pyrene, benzo[ghi]perylene) を定量対象とした. このうちで perylene は自然起源のものが多いことが知られている (例えば Wakeham et al., 1980) ので、以下汚染指標として議論する場合はこれを除外して考察した. なお、3-5 環の PAHs の FID 感度は内部標準として添加した n-C₂₄D₅₀ のそれとほとんど変わらなかったが、6 環の PAHs では最大 1/2 まで下がる. しかし本報告ではあえてこれを補正せず、同じ感度として定量結果を提示した.

Perylene を除く全 PAHs 濃度の水月湖、菅湖堆積物における鉛直分布を Figs. 4 に示した.

水月湖堆積物中の 12 種の Parent PAHs の合

計量は、深さ 25cm 以深はほぼ一定であり、22-24cm と 17-20cm で小さなピークがあるようにも見えるが、12cm ほどまではほぼ一定でバックグラウンドレベルであるとみなせる. その後急上昇して深さ 7-8cm で極大値をもつ. このときの最大濃度は、6,200 ng/g に達した.

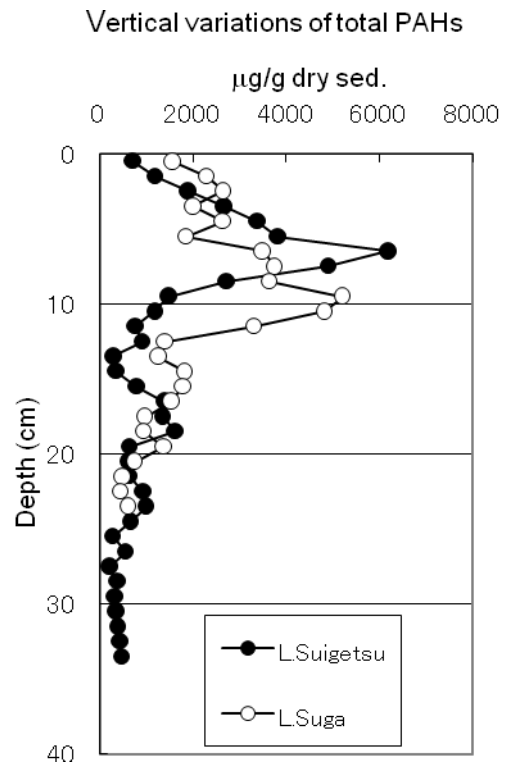


Fig.4 Vertical variations of PAHs (except perylene) in the Lakes Suigetsu and Suga sediments

一方菅湖試料では 24 cm と短いために鮮明とはいえないが、12-13 cm から急上昇が見られ、9-10cm で極大値 5,200 ng/g を記録した。水月湖に比べ菅湖では、3~4cm 深い位置に極大があるように見える。両湖沼ともその後は、最表層まで速やかに低下しているが、最表層でも比較的高い濃度水準 (1,000-1,500 ng/g) にある。PAHs の組成を環数分布で見ると (Fig. 7) ピーク以浅では、非常に類似している。なお両湖において PAHs がピークを形成した時期が同一であると仮定すると、堆積速度は機械的に菅湖では水月湖のおよそ 1.3 倍と推定される。

Fig. 5 には、有力な緑色イオウ細菌のバイオマーカーである farnesol および hexadec-9-

en-1ol が含まれているアルコール分画のガスクロマトグラムを、また Fig.6 にはそれぞれの湖沼堆積物での farnesol の鉛直分布を示した。Farnesol は、表層付近ではクロロフィル、バクテリアクロロフィル a などの側鎖である phytol とほぼ同量の強いピークを持った特徴的なクロマトグラムを与え、水月湖堆積物の深さ 30cm 付近から出現し、これよりも下層では見られない。この結果は、上村ら (1992)、Uemura and Ishiwatari (1993) での報告とほぼ同じである。すなわち、この柱状試料では、深さ 30cm 付近が、海水侵入を引き起こした浦見川開削の 1664 年に相当するとみなせる。菅湖においては、24cm まで GC-MS で検出可能であるが、その量はごく少ない。

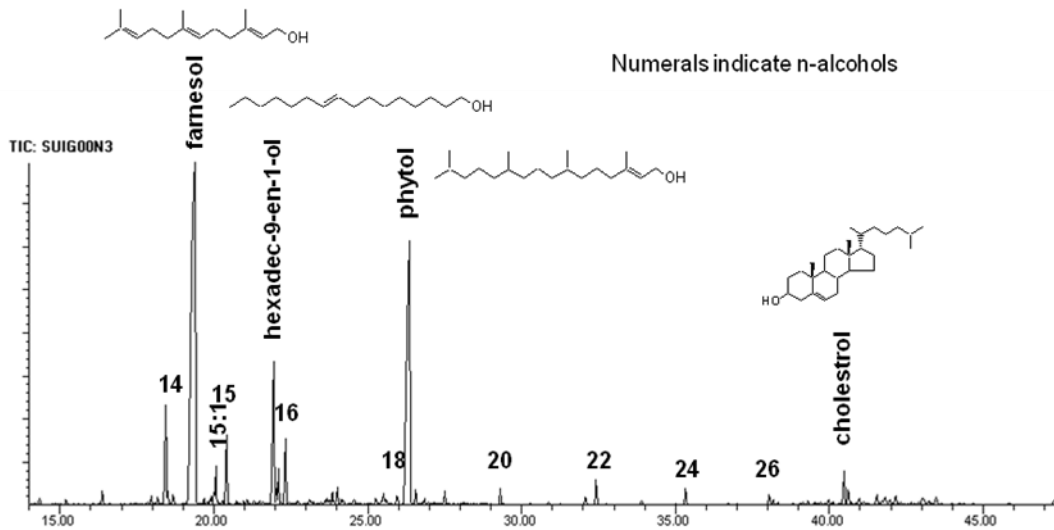


Fig. 5 GC trace of alcohols extracted and separated from 0-1 cm layer of L. Suigetsu sediment.

4. 考察

4-1. 水月湖堆積物に関するこれまでの知見とバイオマーカー分布

福沢ら (1994,1995) によると、三方五湖地域が更新世以降連続的に沈降しており、三方五湖堆積物には後期更新世から完新世の自然環境変動を連続的に記録している可能性が大きい。水月湖に直接流入する大きな河川はなく、周辺からの碎屑物は菅湖や三方湖に堆積して水月湖に直接は流入していない。ま

た福沢 (1995) は、海水が浸入すると黄鉄鉱が、また淡水化すると菱鉄鉱が生じるとして、堆積物中でのそれらの組成変動が、水月湖への海水の出入り、すなわち過去の海水準の上昇、下降を示すと考えた。気候が温暖傾向であると海水面が上がり、菱鉄鉱が減少すること、その逆も然りというように堆積物中の鉱物組成が気候の寒暖を反映するというように考えた。

Masuzawa and Kitano (1982) は、水月湖の湖

心で得たピストンコア試料中のイオウ含有量とケイ藻殻化石の分析より、およそ 50cm 付近に淡水—海水環境の変化点が位置すると見積もった。武田(2007)は、2006年に採取した 71cmの柱状試料について、本研究と同じ分子指標（バイオマーカー）を用いた研究を試み、深さ 40cmにこの境界が見られたとしている。したがって水月湖堆積物では、サンプリングおよびその後の処理作業によって、境界の深さは 30-50cmの範囲で変動するものと見られた。

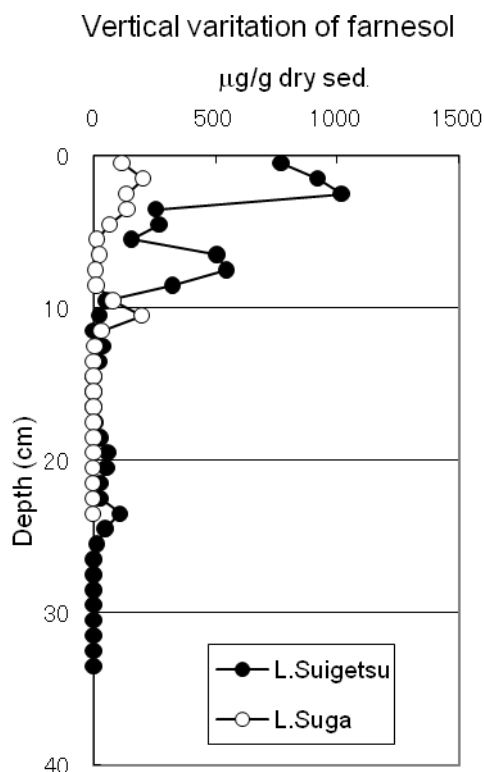


Fig. 6 Vertical variations of farnesol.

無酸素水塊の形成を示すバイオマーカー分子の検出は、海水の流入を示す有力な指標である。Farnesolおよび hexadec-9-en-1-olは、緑色イオウ細菌固有のバクテリオクロフィルに由来するものであり、水月湖 30cm 付近より上部での出現は、浦見川の開削とそれともなう海水の流入を表すと見てよいと考えられた。念のため 2006 年には改めて 70cmの柱状試料を採取して、farnesolの検出を試みたが、確かに相当する層準（この場合

は、およそ 40cm) より下位から見出すことはできなかった(武田, 2007).

なお PAHs の鉛直分布から堆積速度が水月湖よりは速いと推測された菅湖では、15cm 以深ですでに farnesolなどはトレースレベルにまで減少した。これは菅湖の堆積速度は水月湖より大きいという上の記述と一見矛盾しているように見える。しかし菅湖の水深は水月湖のおよそ半分の 14m 足らずであり、無酸素層はこれよりも深い位置までしか広がらなかった、すなわち海水の流入は限定されていて、現在 10m 付近の淡水—海水の境界がより深い位置にあったと推定すれば、これは理解できる。

4-2. 脂肪族炭化水素

Fig. 2 に示した脂肪族炭化水素では、farnesol ほど明瞭な環境変動指標は見出せなかった。これはメタン細菌由来の PMI (2, 6, 10, 15, 19-pentamethylcosane)など、無酸素ないし貧酸素環境を表すバイオマーカーは、堆積物の表層付近で急速に失われるためである(白木ほか, 2003)。水月湖においても、PMI は表層付近で見られるものの急速に失われて 10-11 cm 以深では完全に消滅している(戸部, 2006)。

4-3. 芳香族炭化水素

PAHs と同じように、近年の油汚染を示す指標として、複雑な炭化水素の構造異性体からなる UCM (Unresolved Complex Mixture of Hydrocarbons) がある。UCM はクロマトグラム上で著しいベースラインの上昇として認められるものであるが、PAHs がピークをなした層準 (Fig. 2) においてもごく小さく、水月湖、菅湖ともに高濃度の PAHs をもたらしたのは、油漏出などではなく、専ら大気降下物であると推測できる。PAHs の鉛直分布をみると、水月湖では深度 7-8 cm, 菅湖では 9-10 cm に明らかな極大をもつ。汚染性 PAHs は 1970 年前後にピークをもつ傾向があるという考えから、この部分が 1970 年前後に堆積した堆積物であると想定すると、現在までのおよその平均堆積速度は、水月湖で 2

mm/y, 菅湖で 3 mm/y となる。一方, 水月湖の 30cm 付近が浦見川開削時の 1664 年とするとおよそ 350 年前となるので, 過去 350 年の平均堆積速度は 0.9 mm/y となる。1970 年以降堆積速度が約 2 倍に大きくなったのであろうか。そこで, 含水率が大きく変化することを考慮して, 粒子の累積堆積量を含水率から求めてみると, この 350 年間では年間 0.012g/cm² となる。堆積速度に大きな変化がなかったとすると, 7-8cm のピーク時の年代はおよそ 55-60 年前と見積もられ, 日本の高度経済成長期よりは前の第二次世界大戦末期まで遡ることになる。

Moriwaki et al. (2005) は, ¹³⁷Cs で年代を見積もった大阪城の外堀堆積物の PAHs を分析し, 第二次世界大戦中に相当する層準で PAHs が際立ったピークを示したことが

ら, 大阪では, 空襲とそれに伴う火災によってもたらされた PAHs 汚染が最も著しい記録として残されていると指摘した。すなわち, 日本で PAHs の負荷量が最も多かったのは必ずしも 1970 年とは限らない。

Moriwaki et al. (2005) のデータでは, 大戦時の極大期には, とくに 4 員環の多いことが示されている。Fig. 7 に示した水月湖・菅湖の perylene を除く PAHs の環数組成を見ると, いずれの場合も, ピーク時には 4 環のものが多く, 最表層では, 相対的に 5 環の割合が高くなるという特徴が見られ, 一見整合性があるように見える。ただし, 第二次大戦の空襲の影響が, 関西都市圏からは離れた三方五湖まで現れているのかは, 現時点では判然としない。

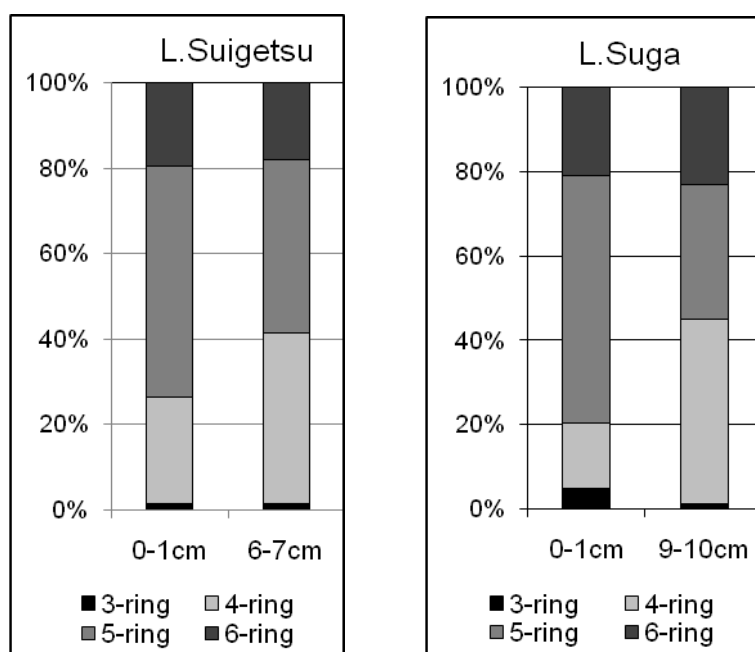


Fig. 7 PAHs Distributions in Lakes Suigetsu and Suga Sediments

冬季の中国では, 暖房に使用する石炭ボイラーから大量の排煙が出る。また中国の自動車の増加はめざましく, 石炭暖房を使用しない夏においても, 粉塵や黄砂などの微細粒子とともに, 日本海を渡って長距離輸送されると予想するに難くない。早川ら(2008)は, 金沢大学輪島観測ステーションで, 1 年間にわ

たって大気粉塵を連続捕集して PAHs を分析し, 中国の石炭暖房の使用期間のみ, 大気中の 3 ~6 環 PAH の濃度が上昇していることを見出した。更に, 中国東北地方の代表的な大都市である瀋陽市と金沢市, 輪島観測ステーションの大気中 PAHs 組成を用いて主成分分析を行ったところ, 輪島観測ステーション

この時期の PAHs 組成は瀋陽市の冬季と類似していた。輪島大気観測ステーションの近くには主要な PAH 発生源がないことから、輪島観測ステーションで濃度が上昇した PAH のほとんどは中国東北部から飛来したと結論付けた。こうした研究から日本の湖沼堆積物中の現在の PAHs のバックグラウンドレベルは、大陸からの大気を介した長距離移動によって保持されていると推定できる。その値は、歴史上の極大値のほぼ 1/5~1/6 である。

4. 結論

三方五湖中の 2 つの湖、水月湖と菅湖堆積物中の極大時の PAHs 濃度は、5000-6000ng/g と高く、仁科三湖のうちの本崎湖とほぼ同程度であった。水月湖・菅湖の堆積物における PAHs の濃度鉛直分布は、仁科三湖ほか多くの水圏堆積物と類似したプロファイルを描

き、近年になって急速に濃度が低下した。これは近年 PAHs 負荷量が大きく減少したことを意味する。

アジア大陸からの発生量および付加量が近年になって減少しているとは考えにくい。したがって極大時の PAHs の主要な供給源は、日本国内の局地的な産業活動などによってもたらされたものであり、広域のアジア大陸からの大気汚染物質は、現在のバックグラウンド汚染を表現しているものと考えられた。

濃度極大深度以浅での PAHs 組成は、四環、五環のものが多という共通の性質を示した。この組成は仁科三湖堆積物での最近の組成の特徴とも一致し、主要な PAHs の汚染源は広域の大気汚染を反映したものと考えられた。

5. 参考文献

- Caple, B.M., Chow, H. and Strouse, C.E. (1978) Photosynthetic pigments of green sulfur bacteria. *Biological Chemistry*, **253**, 6730-6737
- Fernandez, P., Vilanova, R.A. and Grimalt, J.O. (1999) Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3716-3722.
- Fernandez, P., Vilanova, R.M., Martinez, C., Appleby, P. and Grimalt, J.O. (2000) Historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1906-1613.
- 福沢仁之・小泉 格・岡村 真・安田喜憲(1994) 福井県水月湖の完新世堆積物に記録された歴史時代の地震、洪水、人間活動イベント。地学雑誌, **103**, 127-139.
- 福沢仁之・小泉 格・岡村 真・安田喜憲 (1995): 水月湖細粒堆積物に認められる過去 2000 年間の風成塵, 海水準, 降水変動の記録。地学雑誌, **104**, 69-81.
- 半田暢彦・大田啓一 (1983) 東京湾の多環芳香族炭化水素による汚染過程。地球化学 **17**, 60-67.
- 早川和一・唐寧・鳥羽陽・亀田貴之 (2008) 東アジアの有害大気汚染。ふんせき **6**, 278-284.
- 池中 良徳 (2008)水圏における芳香族化合物類の動態と水生生物による新規代謝機構に関する研究 信州大学大学院総合工学系研究科博士論文。
- Laflamme, R.E. and Hites, R.A. (1979) Tetra- and pentacyclic, naturally occurring aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1687-1691.
- Liu, M., Baugh, P.J., Hutchinson, S.M., Yu, L., Xu, S. (2000) Historical record and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediment from the Yangtze Estuary, China. *Environ. Poll.*, **110**, 357-365.
- Luo, Xiao-Jun, Chen, She-Jun, Mai, Bi-Xian Yang, Qing-Shu, Sheng, Guo-Ying, Fu, Jia-Mo (2006) Polycyclic aromatic hydro-

- carbon in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environmental Pollution*, **139**, 9-20.
- Masuzawa T. and Kitano Y. (1982) Sulfate reduction and sulfur fixation in sediment of a historically meromictic lake, Lake Suigetsu, Japan. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **38**, 21-27.
- 松下秀鶴 (1979) 多環芳香族炭化水素の環境分布. 「生活環境と発癌」, 石館守三編, 朝倉書店, p.104.
- 三方町史編集委員会 (1990) 三方町史.
- 水本健 (2007) 野尻湖中における PAHs と微量元素 (Pb) の分布. 信州大学工学系研究科修士論文.
- 門雅莉・水元健・服部美保・福島和夫 (2008) 仁科三湖堆積物中の多環芳香族炭化水素の分布について. 信州大学環境科学年報, **30**, 40-47.
- Moriwaki, H., Katahira, K., Yamamoto, O., Fukuyama, J., Kamiura, T., Yamazaki, H., Yoshikawa, S. (2005) Historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the reservoir sediment core at Osaka. *Atmos. Environ.*, **39**, 1019-1025.
- Norton, S. N. (1986) A review of the chemical record in lake sediment of energy related air pollution and its effects on lakes. *Water, Air and Soil pollution*, **30**, 331-345.
- Quao, M., Wang, C. Huang, S., Wang, D., Wang, Z. (2006) Composition, sources and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environment International*, **32**, 28-33.
- Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O., Ronco, A. (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Sci. Tot. Environ.*, **348**, 199-210.
- Simonei, B.R.T. (1977) Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 463-476.
- 白木雄介・千吉良晶子・福島和夫 (2003) 部分循環汽水湖－鹿児島県貝池－における懸濁物質と堆積物中のバクテリアバイオマーカー. *Res. Org. Geochem.*, **18**, 47-55.
- 武田暁 (2007) 無酸素塩水環境固有のバイオマーカーに関する研究. 信州大学理学部物質循環学科卒業論文.
- Tan, Y. L. and Heit, M. (1981) Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2267-2279.
- 戸部香菜子 (2006) 福井県三方五湖水月湖における有機地球化学的研究. 信州大学理学部卒業論文.
- Tsapakis, M., Stephanou, E.G. (2005) Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution*, **133**, 147-156.
- 上村仁・清水賢一・石渡良志 (1992) 水月湖柱状堆積物中の脂質成分. *Res. Org. Geochem.*, **8**, 79-81.
- Uemura, H. and Ishiwatari, R. (1993) Sedimentary organic matter as environmental indicators: Lipid compounds in a sediment core of Lake Suigetsu, Japan. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **25**, 841-844.
- Wakeham, S.G., Schaffer, C. and Giger, G. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments-II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 415-429.
- Wu Yin, Zhang, J., Mi, Tie-zhu, Li, B. (2001) Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core

- sediments of the Yellow Sea. *Mar. Chem.*, **76**, 1-15.
- 山根靖弘, 高島英伍, 内山充 (1980) 環境汚染物質と毒性有機物質編》南江堂.
- Youngblood, W. W. and Blumer, M. (1975) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 1303-1314.
- Yim, U.H., Hong, S.H., Shim, W.J., Oh, J.R., Chang. M. (2005) Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, **50**, 319-326.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W. (2003a) Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Straight of Georgia, Canada. *Org. Geochem.*, **34**, 1429-1454.
- Yunker, M.B. and Macdonald, R.W. (2003b) Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Straight of Georgia, Canada. *Org. Geochem.*, **34**, 1525-1541.

(原稿受付 2009.3.2)