

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

門 雅莉・水本 健・服部 美保・福島 和夫 (信州大学 理学部)

PAHs Distribution in the Sediments from Nishina Three Lakes,
Nagano Prefecture, Japan.Men, YaLi, Mizumoto, K., Hattori, M. and Fukushima, K.
(Faculty of Science, Shinshu University)Key Words: Nishina Three Lakes, sediments, PAHs, Atmospheric pollutants
: 仁科三湖, 堆積物, 多環芳香族炭化水素, 大気汚染物質

1. はじめに

湖沼堆積物には、湖内と集水域の人間活動を含めた生物活動と、これに影響を与えた環境変化の歴史が記録されている。すなわち、年間堆積速度がおおよそミリメートルである日本の湖沼においては、20~30 cmの表層堆積物質柱状試料に、日本の過去100年ほどの産業近代化がもたらした環境影響の歴史が、人為起源物質の蓄積等として刻まれている。日本では1900年以降工業化が進み、とくに第二次世界大戦後の1950-1970年には急速な経済復興と高度経済成長を記録した。この経済成長のひずみは1960年代末に様々な公害問題として噴出した。この結果、1969年から1971年にかけて、大気汚染防止法、水質汚濁防止法、廃掃法などの法制度の整備と環境庁の創設などの環境対策が相次ぎ、環境保全と廃棄物規制強化による汚染物質低減期へと大きな転換期を迎えた。このことは、湖沼や沿岸海域の堆積物中の汚染物質がおおむね1970年初頭に濃度ピークを形成することで跡付けることができる(たとえば松本・横田, 1979; 尹ほか, 1983)。

人間活動により排水とともに排出された汚染物質は、河川を通じて移動、また大気中に放出された汚染物質は大気とともに移動し、やがて大気粉塵や雨等とともに地表に降下して、湖沼や沿岸海域の堆積物に取りこまれる。本研究で取り上げた内陸の長野県西部の仁科三湖には流入河川がほとんどなく、また集水域の産業活動や居住人口ともにごく限られている (Table 1)。したがって仁科三湖堆積物には、基本的に直接湖面に降下した大気由来の汚染物質が蓄積していると考えられる。その起源は局地的には湖群南部の大町市以南

の産業活動と都市活動であり、広域的には中京、京浜・京葉もしくは関西大都市圏やアジア大陸に由来する長距離移動のバックグラウンド大気汚染である。

本研究では代表的な大気汚染物質のひとつである多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs; 半田・大田, 1983; Yunker and Macdonald, 2003) をとりあげ、仁科三湖堆積物柱状試料中での分布を調べた。本報告では、あわせて脂肪族炭化水素の分析結果についても部分的にふれる。

Table 1 Nishina Three Lakes

	Aoki	Nakatsuna	Kizaki
Surface Area (km ²)	1.86	0.14	1.4
Volume (10 ⁶ m ³)	53.9	0.8	25.06
Max. Depth (m)	58	12	29.5
Mean Depth (m)	29	5.7	17.9
Residence (day)	193	25	186
Altitude (m)	822	815	764
Catchment (km ²)*	7.30	3.57	22.42
Population**	187	217	927

* Catchments of individual Lakes

** Population (capita) in 2000.

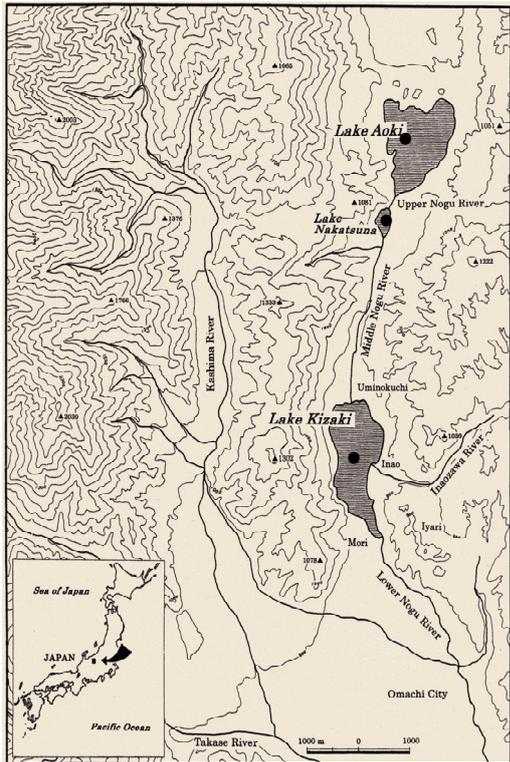


Fig. 1 Nishina Three Lakes and sampling points (modified from Saijo (2001))

2. 方法

2-1. 試料

仁科三湖は長野県の北西部に位置し、糸魚川静岡構造線上に形成された構造湖である。北端の青木湖は、水面標高 822 m、表面積 1.86 km²、最大水深 62 m、湖岸線長 6.15km で三湖のうち最大の面積をもち、栄養型としては貧栄養型に分類される。青木湖堆積物中の PAHs については、先に神吉(2004)の報告がある。しかし神吉の分析した堆積物試料は湖北東部の水深 25 m 前後のところから採取されたものであったため、1954 年以降、冬季発電所取水のために最大 20 m 近くの水位低下があった (Arai, 2001) とされる青木湖の記録を正確に復元するには適当であるとはいえない。そこで本研究では、2004 年 10 月 22 日に青木湖北西部の最深部水深 55 m 付近から新たに得たコア長 29cm の堆積物試料を用いた。

中綱湖は水面標高 815m、表面積 0.14km²、最大水深 12 m、湖岸線長 1.5km で、中栄養型に分類されている(田中, 1992)。中綱湖では 2001 年 6 月 22 日に中央部の水深 10m の地点から、コア長 35cm の堆積物試料を得た。

木崎湖は水面標高 764m、表面積 1.4 km²、最大

水深 29.5 m、湖岸線長 7.0km の中栄養型湖沼である(田中, 1992)。木崎湖では 2005 年 11 月 4 日に木崎湖の湖心やや南寄りの水深 20m 地点で、コア長 40cm の堆積物試料を得た。使用した採泥器は、いずれの場合も佐竹式表面不攪乱型重力採泥器(口径 5 cm)である (Fig.1)。

2-2. 分析方法

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て持ち帰り、分析まで -20 で凍結保存した。分析に先立ち、試料は凍結乾燥した。この際、含水率を乾燥前後の重量差から求めた。凍結乾燥試料について、CN 元素組成、脂肪族炭化水素及び多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons :以下 PAHs)を分析した。CN 元素組成は、4M 塩酸を加え、ホットプレート上で穏やかに加熱乾燥することで炭酸塩を除去後測定した。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、ケン化後、中性画分を分離し、シリカゲルカラムクロマトグラフィにて精製、GC、GC-MS で定量・定性分析した。

ケン化は抽出物を 10ml のアンプルに移し、水 5%を添加した 0.5M 水酸化カリウムのメタノール溶液 3.5ml を加えて封じ、100 に保った電気炉中で 4 時間加熱することで実施した。ケン化後、アンプルの内容物をメタノールおよび n-ヘキサン:ジエチルエーテル(9:1)を用いて 50ml の遠沈管に完全に移し、水 20 ml、n-ヘキサン:ジエチルエーテル(9:1)20ml を加えてはげしく振盪して中性成分を抽出した。この操作は 3 回繰り返した。

溶媒留去ののち、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、n-ヘキサン:ベンゼン (5:1) で溶離、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精製した。これは、通常使用される不活性化したシリカゲルでは 3 環、4 環の炭化水素がしばしば脂肪族炭化水素分画に漏出するためである。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漏出や分離は、紫外線ランプを照射して蛍光をみることで確認した。

なお、堆積物の元素分析には、柳本製作所製 MT-5、GC 分析には HP5890 Series II、また GC-MS

は HP6890GC-5973MSD を使用した . GC , GC-MS の分析カラムは J&W 社の DB-5 および DB-5MS (ともに内径 0.32mm×30m , 膜厚 0.25 μ m) である .

GC-MS では合計十数個の fluorene から coronene までの Parent PAHs とメチル側鎖をもった phenanthrene などの存在が確認されたが , 本報告では 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 (phenanthrene , fluoranthene , pyrene , chrysene , benzofluoranthenes (この分析条件ではピークの重なる b, j, k の 3 種異性体の混合物) , benz(e)pyrene , benz(a)pyrene , perylene , indeno[cd]pyrene , benzo[ghi]perylene) を

3. 結果と考察

3-1. 含水率・有機炭素濃度・堆積速度

仁科三湖(Fig.1)では , 1954 年に発電用水確保のために , 鹿島川から取水し青木湖に落とす青木湖発電所と , 青木湖から導水管を通じて直接大町市の発電所に取水する総合開発が開始された (Arai, 2001). このことによって青木湖では冬季 , 水位が最大で 21m 低下し , 湖岸の植物群落が壊滅するなど , 湖沼環境が一変した .

水位低下は湖岸の崩落を引き起こし , 粗粒な土砂の流入・堆積があったことが知られている . Fig.2 に 3 湖堆積物の含水率の鉛直分布を示した . 本研究で用いた堆積物試料では , 含水率の明瞭な低下が青木湖で深度 8-13 cm の層準で見られた . 同様の含水率の低下は , 中綱湖では 13-16 cm , 木崎湖で 23-27cm の層準で見られる . これが湖水面の著しい上下に伴う浸食 , 土砂の流出という陸上起源の粗い粒子の堆積によるとすると , 同時に有機炭素の減少ならびに , 有機炭素/窒素元素比が上昇することが期待される .

Fig.3 に有機炭素量および有機炭素/窒素比の鉛直分布を示した . 中綱湖と木崎湖では同じ層準で確かに有機炭素量の減少と有機炭素/窒素比の上昇が認められ , 陸起源物質の堆積を示唆した . しかし青木湖堆積物では明らかではない . 後述の花岡(2004)でも青木湖堆積物では , 有機炭素濃度の明確な減少は見られていない . 現時点でこの理由は明らかでないが , 仮に含水率の低下をおよそ 50 年前の青木湖総合開発の開始による粗粒子の一時的な堆積によるものと見なし , このマイナスピ

定量対象とした . このうちで perylene は自然起源のものが多く含まれることが知られているので , 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 . 代表的な脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素の GC クロマトグラムを Figs. 4 および 5 に示した (いずれも木崎湖表層堆積物) .

炭化水素の定量には , 内部標準として添加した n-C₂₄D₅₀ を用い , FID 強度から算出した . 3 環 , 4 環の PAHs の FID 感度は n-C₂₄D₅₀ とほとんど変わらなかったが , 5 環 , 6 環の PAHs では最大 1/2 まで下がることが確認されている . しかし本報告ではあえて補正せず , 同じ感度として定量結果を提示した .

ークの上端から表層部までの平均の堆積速度を求めると , 青木湖の平均堆積速度はおよそ 1.6-1.8 mm/年 , 中綱湖でおよそ 2.6-2.8 mm/年 , 木崎湖でおよそ 5.0-5.2 mm/年となる .

神吉(2004)は , 同じような推論から青木湖の北東部水深 25 m 地点での最近の平均堆積速度を 1.8 mm ~ 2.3 mm/年と見積もった . 粗い粒子が短時間のうちに堆積したという本研究での仮定をそのまま適用すると , この最小値であるおよそ 1.8 mm/年となり , ほぼ一致する . さらに , 花岡 (2004) は , 本研究のサンプリング地点と神吉(2004)のサンプリング地点近くとで 2003 年に採取された 24.5-27.5 cm 長の柱状試料を用い , それぞれ 9-16 cm , 7-12cm に含水率が大きく低下する層を見出し , 1954 年以降の平均堆積速度を 2.5 mm/年 , 3.2 mm/年と見積もった . こうした結果から , 湖底のスロープ部分は別として , 青木湖の表層部分の堆積速度は , おおむね 2-3 mm/年と見なすことができるであろう .

一方 , 中綱湖については , Adhikari and Kumon (2001)が 250-300 cm の長尺試料を用い , 1954 年以前の平均堆積速度を 2 mm/年と見積もった . 1954 年以降の表層部の堆積速度を表面が攪乱されるピストンコアで推定することは容易でないが , 15cm 付近に含水率と有機炭素含有量の大きく低下する層が認められたと指摘されていることから , 厚密のかかっていない表層部での推定値 2.6-2.8 mm/年はこの結果と大きく矛盾するものではない .

木崎湖については , Ogura et al. (1993)が , 堆積

物中の ^{137}Cs を測定し、核兵器使用と実験が始まった 1945 年以降の堆積速度を 6 mm /年と見積もった。水を多く含んだ表層部分の堆積速度を厚さとして正確に求めることは容易でないが、およその

値で、木崎湖が 5-6 mm/年、中綱湖が 3 mm/年、青木湖が 2-3 mm/年で、木崎湖 > 中綱湖 > 青木湖の順であると見てよいであろう。

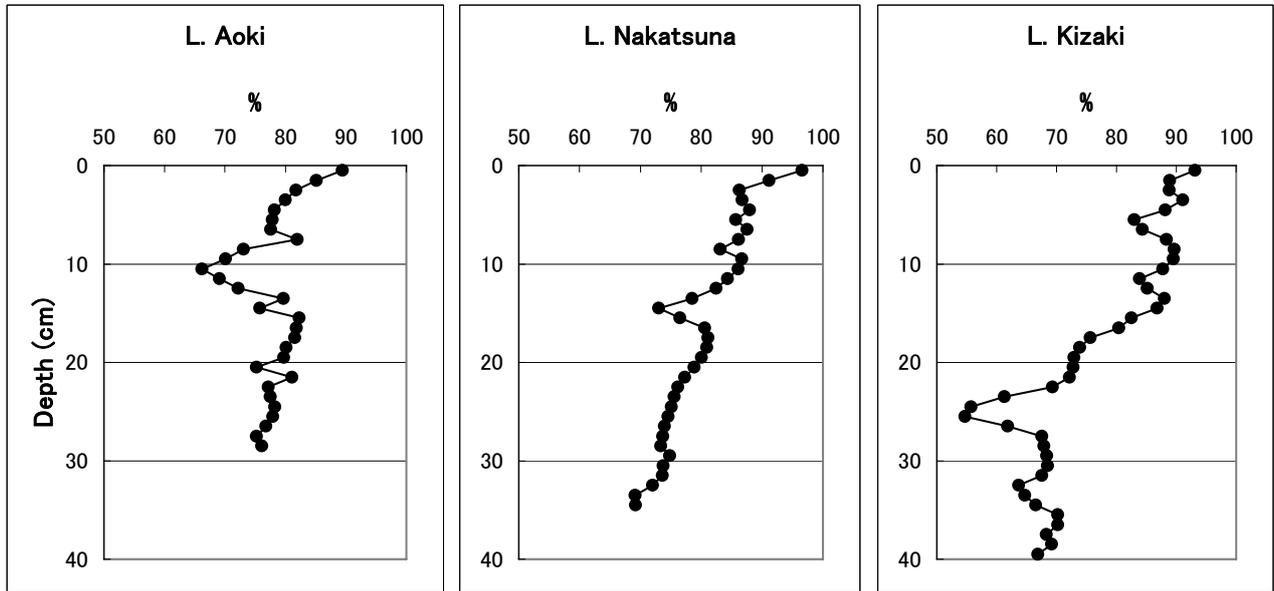


Fig. 2 Water Contents (%) of the sediment cores from Nishina Three Lakes.

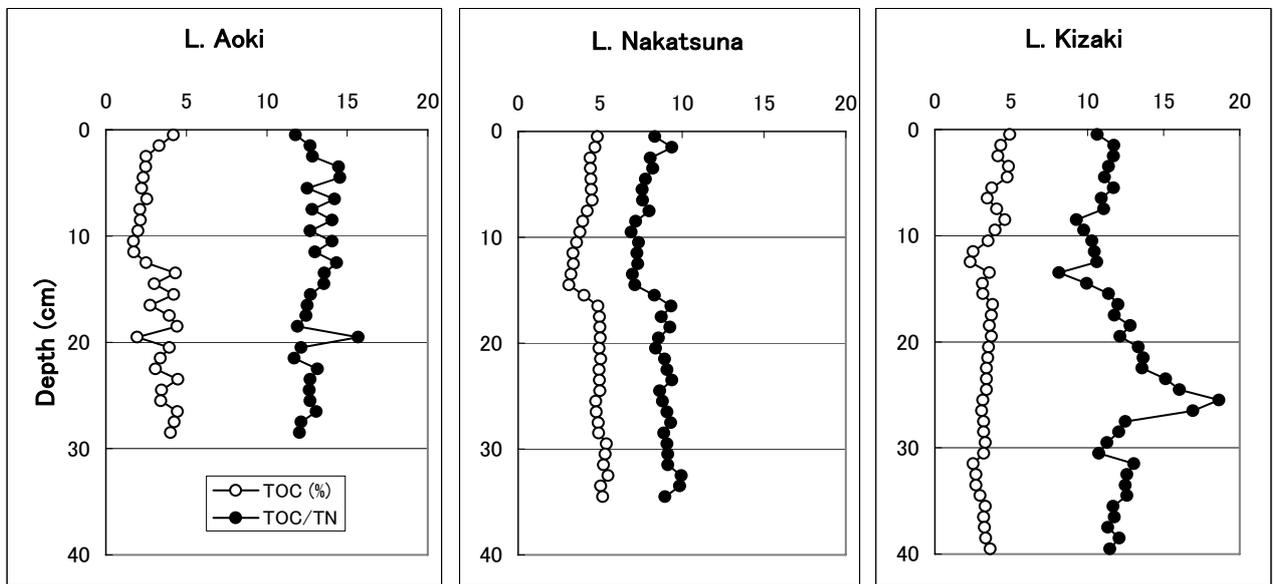


Fig. 3 Vertical variation of total organic carbon (TOC) and TOC/N atomic ratio.

3-2. 堆積物中の炭化水素

Fig. 4, Fig. 5 に脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素の典型的なガスクロマトグラムを示した。試料はいずれも木崎湖で、それぞれ深さ 3-4cm、

14-15 cm から抽出されたものである。表層堆積物の炭化水素類は、組成（クロマトグラム）は基本的にほとんど変化せず、量的にのみ変動が見られた。脂肪族炭化水素では n-alkanes といく

つかの acyclic isoprenoids, steroids, hopanoids の構造をもった炭化水素が検出された。芳香族炭化水素では、代表的な Parent PAHs (メチル側鎖を持たない芳香族炭化水素) と、植物樹脂起源とされる (Laflamme and Hites, 1979; Hites et al., 1980; Wakeham, 1980; Tan and Heit, 1981) 部分飽和の phenanthrene や chrysene (Fig. 5 中では OHC, THC と略記) が検出された。OHC や THC のほかには, perylene のかなりの部分が自然樹起源とされていて, 実際 perylene だけを見ると確かに汚染とは無関係に, たとえば堆積物の下層で濃度増が起こるなどの現象が知られている。

これに対し, 残りの Parent PAHs は, ほとんどが炭素系燃料の不完全燃焼で発生していると考えられており, 沿岸海域や河川, また湖沼堆積物中での分布は, 人為的な汚染の広がりを示す主要な指標のひとつとして扱われて来た (たとえば Müller et al., 1977; 尹ほか, 1983; Norton 1986; Fernandez et al., 2000)。

仁科三湖堆積物中の Perylene を除く 12 種の Parent PAHs の合計量の鉛直分布を Fig.6 に示した。全 PAHs 量は, 木崎湖で深さ 9-17cm の間に 3 つのピーク (9-11cm, 13-14 cm, 16-17 cm), 青木湖では深さ 8-9cm と 15-16cm に明瞭な 2 つのピークが現れた。最大濃度は, 青木湖が深度 8-9cm で 2,050 ng/g, 木崎湖が深度 13-14cm で, 3,800 ng/g を記録した。中綱湖では必ずしも明瞭ではないが, 深度 9-10 cm, 12-13 cm, 17-18 cm

にそれぞれ極大となり, 12-13 cm で 2,770 ng/g の最大濃度を記録している。いずれの湖沼でも, 濃度極大から最表層まで, 比較的高い濃度水準で (800-1,800 ng/g) で推移している。

堆積速度は木崎湖 > 中綱湖 > 青木湖の順であった。したがって, PAHs の最大濃度もこの順であるということは, 堆積物への蓄積速度 (accumulation rate) は, 南部の木崎湖で最も大きく, 北部の青木湖で最小であることを意味する。すなわち, PAHs は, 遠方から運ばれ, よく混合した均質な大気から均質に沈積しているということではなく, 湖沼群南部の局地的な供給源が少なからず寄与していると考えの方が合理的である。

仁科三湖堆積物で求められた濃度, 1,000 ~ 3,000 ng/g という値そのものは, 分析法 (GC, GC-MS, LC など) や堆積物粒子の性状に大きく依存しうる。それでもこれまでの報告例では, 汚染の著しい東京湾でも最大 1,500 ng/g 程度 (尹ほか, 1983) であり, コールタールなどによる著しい汚染を受けたためと考えられる, きわめて高濃度 (8,000 ng/g 以上) の鹿児島県上甕島海鼠 (なまこ) 池 (服部, 2003; 関根, 2005) の堆積物は例外とすると, 決して低い濃度と見なせる濃度ではない。たとえば長野県内で, 仁科三湖とそれほど遠くは離れていない北部の野尻湖では, 1,000 ng/g 以下である (水本ほか, 未発表)。

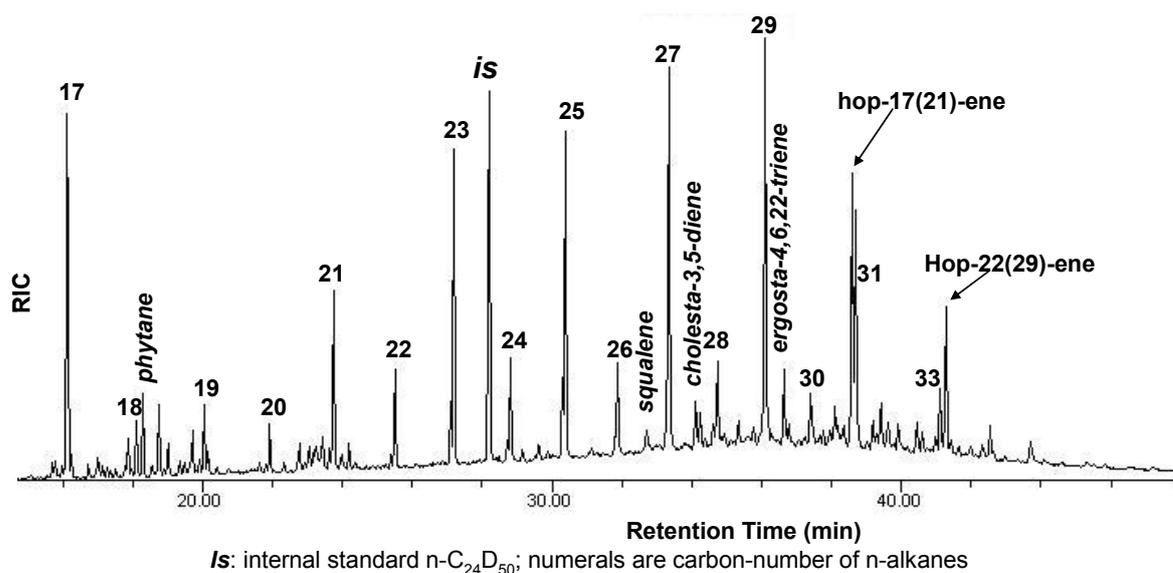
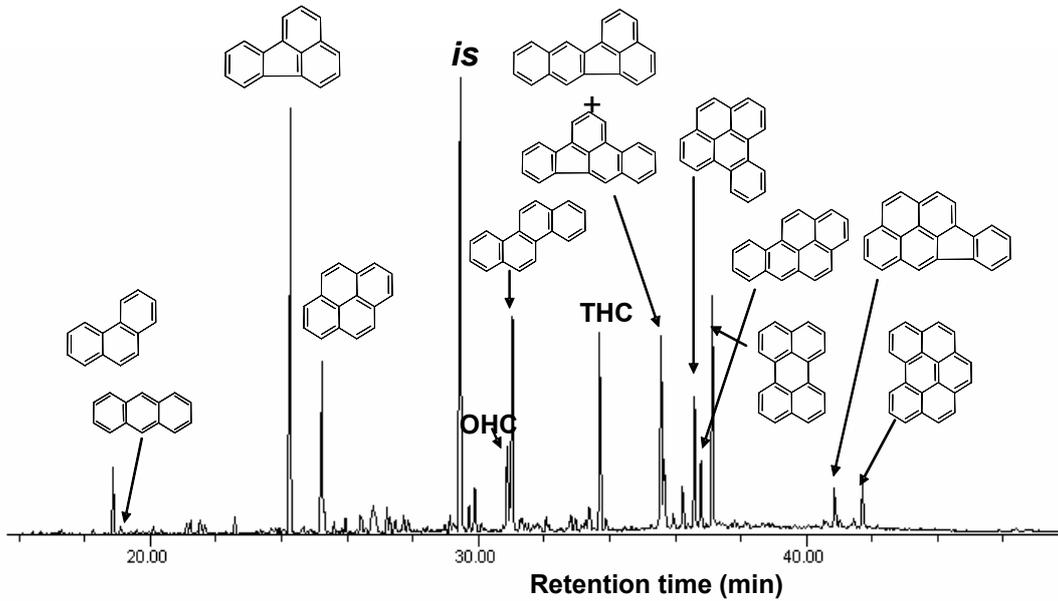


Fig.4 A GC trace of aliphatic hydrocarbons from L.Kizaki sediment (Depth 3-4 cm)

Ferenandez et al. (1999)は、大気バックグラウンド汚染を評価するために、欧州の山岳湖沼の堆積物を分析した。これによると、汚染源から遠いと考えられる山岳湖沼であっても、たとえば東欧では13,000-18,000 ng/gに達するレベルのところもある。このように大気を介して拡散す

るPAHs汚染の動態は決して単純ではなく、比較的汚染度が低いと思われる山岳域の湖沼堆積物であっても、大気由来の汚染物質の場合は、このように顕著な蓄積がみられる場合がある(Fernandez et al., 2000)。



Is: internal standard n-C₂₄D₅₀; OHC and THC are octahydro- and tetrahydrochrysenes

Fig. 5 A GC trace of the aromatic hydrocarbons from Lake Kizaki sediment (13-14 cm)

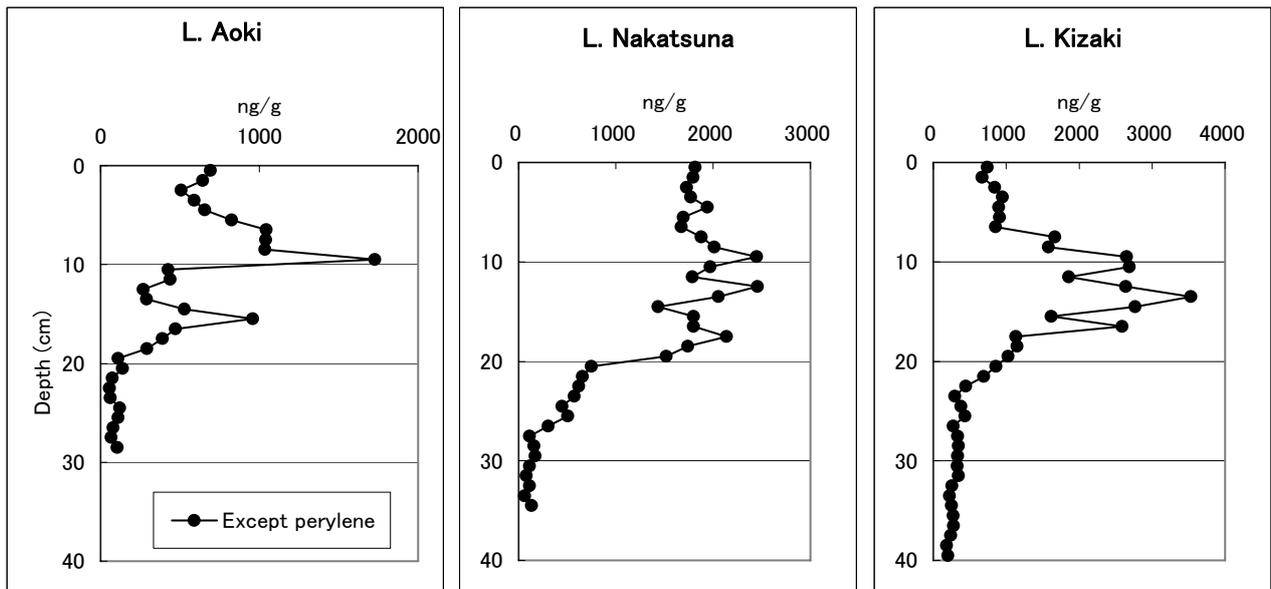


Fig. 6 Vertical variations of the PAHs concentration (except perylene) in the Nishina Three Lake sediments.

もう一点注目すべきことは、PAHs の組成が互いに離れた湖の間であっても、非常に類似していることである (Fig.7). Fig.7 は、縮合ベンゼン環の個数をもとに再表層(0-1cm)と極大を形成した層との組成を示したもので、PAHs 濃度が高くなってからの組成はいずれもよく似ている。これは、広域の大気汚染を想定し、大気中を移動する間に汚染物質は均一に混合し、沈積したためと解釈することもできる (Fernandez et al., 2000) が、そのことは同時に、隣接する湖沼で、PAHs の堆積物への沈積量が大きく異なることを説明しえない。先に述べたように、仁科三湖で

は、PAHs の蓄積速度は明らかに木崎湖 > 中綱湖 > 青木湖の順である。この原因を明らかにすることは次の課題である。

なお、Fig.4 で脂肪族炭化水素分画では、炭素数 25-31 にかけて、山形のベースラインの上昇が見られる。これは鎖状ないし脂環式の複雑な炭化水素の混合物からなるもので、油汚染のもうひとつの指標 UCM (Unresolved Complex Mixture of hydrocarbons) である。UCM は、木崎湖、中綱湖堆積物の最表層部では明瞭であるが、青木湖ではほとんど観察されない。詳しい考察は、別の機会に譲ることとしたい。

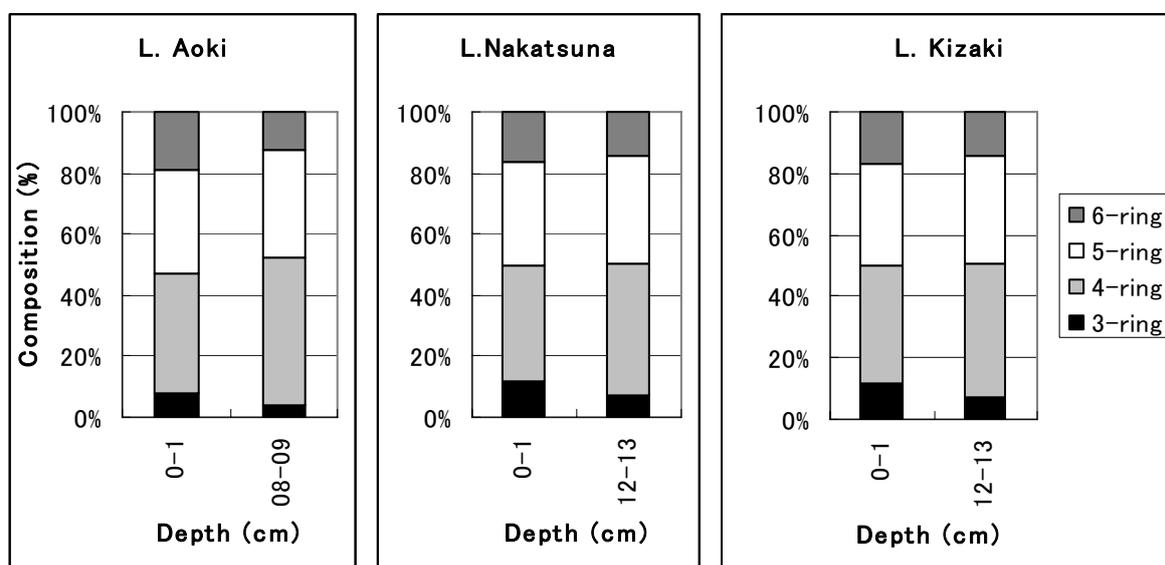


Fig. 7 Ring-number compositions of PAHs in Nishina Three Lake sediments

4. 引用文献

Adhikari, D.P. and Kumon, F. (2001) Climatic changes during the past 1300 years as deduced from the sediments of Lake Nakatsuna, central Japan. *Limnology*, **2**, 157-168.

Arai, T. (2001) In: Lake Kizaki (ed. by Y. Saijo and T. Hayashi), Chapter 4, pp.45-51, Buckhuys. Publ.

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.

花岡優子(2004) 長野県青木湖の湖底堆積物に基づく過去 2500 年間の古環境の復元。信州大学理学部卒業論文。

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.

服部美保(2003) 湖沼堆積物中の多環芳香族炭化水素 - 長野県中綱湖・鹿児島県海鼠池について - 。信州大学理学部卒業論文。

Hites, R.A., Laflamme, R.E. and Windsor Jr., J.G. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in an

- anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, U.S.A) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 873-878.
- 神吉智也 (2004) 青木湖堆積物中の多環芳香族炭化水素の動態 . 信州大学理学部卒業論文 .
- Laflamme, R.E. and Hites, R.A. (1979) Tetra- and pentacyclic, naturally occurring aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1687-1691.
- 松本英二・横田節哉 (1977) 底泥からみた東京湾の汚染の歴史 . *地球化学* **11**, 51-57.
- Müller, G., Grimmer, G. and Böhnke, H. (1977) Sedimentary record of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Constance. *Naturwissenschaften*, **64**, 427-431.
- 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.
- Ogura, K., Inoue, Y., Ochiai, M., Watanabe, Y., Nakamura, T., Tanizaki, Y., Saijo, Y. and Hayashi, H. (1993) History of lake Kizaki, Japan during the past 200 years. Relationship between diatoms and lipid compounds in sediments. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **25**, 1118-1121.
- Saijo, Y. (2001) In: Lake Kizaki (ed. by Y. Saijo and T. Hayashi), Chapter 1, pp.3-11., Buckhuys Publ.
- 関根基己 (2005) 鹿児島県海鼠池における多環芳香族炭化水素の起源と動態 . 信州大学工学系研究科修士論文 .
- Tan, Y.L. and Heit, M. (1981) Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Addirondack lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2267-2279.
- 田中正明(1992) 日本湖沼誌 - プランクトンから見た富栄養化の現状 - . 名古屋大学出版会 .
- Wakeham (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments-II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 415-429.
- 尹順子・石渡良志・塩谷真・松本英二 (1983) 東京湾堆積物中の多環芳香族炭化水素類の分布と特徴 . *地球化学* **17**, 53-59.
- Yunker, M.B. and Macdonald, R.W. (2003) 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.

(原稿受付 2008.3.6)