

千葉県手賀沼の底質に記録された富栄養化と 重金属汚染の時系列解析

濱田 崇臣* 本橋 哲郎**
渡邊 眞紀子*** 伊藤 洋*

Chronosequential Analysis of Eutrophication and Heavy Metal Pollution Recorded in Sediments of Lake Teganuma, Chiba Prefecture, Japan

Takaomi HAMADA*, Tetsuo MOTOHASHI**,
Makiko WATANABE*** and Hiroshi ITO*

Abstract

Records of short-term environmental changes caused by urbanization and industrialization are expected to be preserved in lake sediments. Besides, a consistent, high-resolution baseline record is required to interpret extreme influences of human impact such as heavy metal pollution and eutrophication. In this study, the numerical dates of the core samples taken from Lake Teganuma are determined using the ^{210}Pb and ^{137}Cs dating method. Concentrations of heavy metals are obtained for centrifuged water samples with wet core samples, and for HCl and acetic ammonium extracts with oven-dried core samples, to clarify the existing state and the mobility of metals. Total carbon content, total nitrogen content, and C/N ratio are also obtained for oven-dried core samples to analyze the influence of human impact on water deterioration of Lake Teganuma. According to the analytical results for total carbon, nitrogen, and C/N ratio, the eutrophication in Lake Teganuma started around 1946 and shifted further to a critical condition in the late 1960's. Zn and Cu pollution began around 1955, while serious Cr pollution occurred around 1963. These responsible factors for the water environmental changes in Lake Teganuma represent stresses of population increase and drainage closure due to reclamation.

Key words : lake sediment, eutrophication, heavy metal, ^{210}Pb and ^{137}Cs dating

キーワード : 底質, 富栄養化, 重金属, 鉛 210 法, セシウム 137 法

* (財)電力中央研究所地球工学研究所

** 東京工業大学大学院総合理工学研究科 現所属: 栗田工業株式会社

*** 東京工業大学大学院総合理工学研究科

* Central Research Institute of Electrical Power Industry, Civil Engineering Research Laboratory

** Tokyo Institute of Technology, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering.
Present address: Kurita Water Industries Ltd.

*** Tokyo Institute of Technology, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering

I. はじめに

人間活動の影響を考慮した湖底堆積物の研究は、Thomas (1972) による Ontario 湖、Aston *et al.* (1973) による Windermere 湖、Förstner *et al.* (1974) による Constance 湖など多くの例があり、産業化によるインパクトが堆積物中の重金属として記録されていることを示している。日本においても、松本 (1975) による琵琶湖や寺島ほか (1990) による諏訪湖などの例があり、各種重金属や炭素窒素量の増減が周辺地域における人間活動の変動記録として有効であることが示されている。湖沼堆積物を短い歴史の記録計として注目する場合、信頼性のある記録検出とともに、時間軸の決定が重要な意味をもつ。しかしながら、近年 100 年程度の年代測定については、放射性炭素同位体法や火山灰層序といった通常の湖沼堆積物の年代決定で用いる手法では時間分解能が粗いため適用することができない。松本 (1975; 1979) は、東京湾、大阪湾の堆積物について鉛 210 法を用いて堆積年代を求め、鉛 210 法が近年 100 年程度の湖沼および海洋堆積物の年代測定に有効であるとしている。また、金井ほか (2002) は、鉛 210 法と人工放射性核種をマーカーとするセシウム 137 法を用いて島根・鳥取県中海における堆積速度と堆積環境を詳細に検討している。

一方、中島ほか (1985) は岡山県児島湖において湖底表層堆積物中の重金属とリンの蓄積挙動を調べるため、堆積物を 6 種の薬品で処理し、9 種の重金属とリンの形態別濃度を測定している。この報告は、水圏に放出された各元素の堆積物中での蓄積挙動は元素によってかなり異なることを示し、人間活動により放出された重金属による汚染の評価に際しては、各重金属の堆積物中での形態を把握することが重要であると指摘している。このほかに重金属元素の形態分析を行った研究として大塚 (1981) による愛知県入鹿湖の堆積物に関する研究、中島 (1982) による琵琶湖における重金属形態の鉛直濃度変化を示した研究、Sakata (1985) によるダム貯水池の堆積物における重金

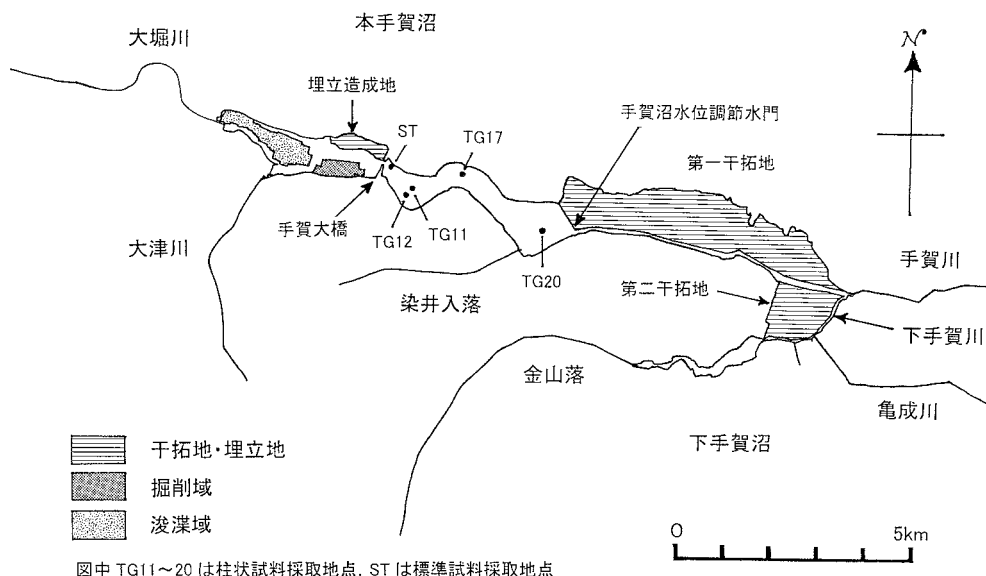
属の存在形態の推定などが行われているが、高精度の記録検出のための重金属分別溶出法については研究者間での統一はまだ見られない。

本研究の研究対象となる千葉県北部の手賀沼の堆積物については、千葉県水質保全研究所の報告 (小林・楠田, 1985) が知られている。ここでは、手賀沼の汚染泥の総堆積量、各元素の堆積物表層分布が示され、さらに厚さ 10 cm ごとの分析を用いて鉛直分布を明らかにしている。しかしながら、堆積物の年代が明らかになっていないため、水質汚染の開始時期については明確に言及していない。手賀沼の集水域は比較的狭い範囲にまともまっているのに加え、都市化や土地利用の急速な変化を受けているため、湖水の水質に急速な変化が生じたと考えられる。湖水の COD で比較した場合、2000 年 (平成 12 年) まで 27 年間連続して、日本で最も水質が悪化した湖沼であった。このことから、手賀沼の底質には人為的な環境変化を示す強いシグナルが記録されていると考えられる。本研究では、手賀沼を対象に、鉛 210 法およびセシウム 137 法による底質の年代測定、そして重金属の形態別濃度を指標とした湖沼堆積物中の重金属堆積挙動解析を踏まえて、富栄養化を含めた手賀沼の水質変化の時系列解析を行うことを目的とした。

II. 研究の方法

1) 試料採取と処理

手賀沼は千葉県北西部に位置し、水面積 6.50 km²、最大水深 3.8 m、平均水深 0.86 m、湛水量 560 万 m³ の浅い小湖沼である。都市近郊にある自然公園として訪れる人も多く、また、農業用水源および漁場としても、貴重である。手賀沼の集水域は 7 市にまたがり、流域面積は 153 km² である。流入河川は本手賀沼に流入する大堀川、大津川、染井入落と南部手賀沼に流入する金山落の 4 河川がある。大堀川と大津川流域は 1950 年代以降急速に都市化 (柏市梅林工業団地、北柏団地、柏市根戸工業団地、豊四季団地、光が丘団地の開発) が進んでいる。染井入落と金山落の流域には沼南工業団地、白井



図中 TG11～20 は柱状試料採取地点，ST は標準試料採取地点

図 1 調査地域および試料採取地点．

Fig. 1 Investigated area and locations of core samples.

第一・第二工業団地がある。手賀沼は 1946 年に開始した干拓事業を経て、現在のように本手賀沼と下手賀沼に分離し、1976 から 1994 年にかけて埋立て、掘削、および浚渫工事が行われてきた（図 1）。本研究では、掘削および浚渫が行われていない本手賀沼手賀大橋以東の 4 地点（TG11，12，17，20）で採取された試料を分析対象とした。採取地点の緯度経度，採取日時，および試料形態は表 1 に示す通りである。試料の採取には不攪乱柱状採泥器（離合社製 HR 2 型）を使用し，採泥器の自重（約 15 kg）によって堆積物表層の軟泥に貫入した直径 11 cm，長さ 29 - 40 cm（TG11：31.2 cm，TG12：29 cm，TG17：31.4 cm，TG20：40.2 cm）の柱状の不攪乱試料を得た。試料は，採取後直ちに船上で 2 cm 厚にスライスした後，速やかに実験室に持ち帰り，遠心分離を行って間隙水を分離し，間隙水成分分析用の試料とした。また，間隙水を除いた堆積物は，温度 60 で 3 日間乾燥させた後，メノウ乳鉢で粉砕し，堆積物分析用の試料とした。なお，間隙

水試料は，TG17 と TG20 の 2 地点のコアについてのみ分析を行った。

2) 分析方法

1. 間隙水の酸化還元電位，pH，電気伝導度

本研究では，間隙水の酸化還元電位，pH と堆積物中の重金属の形態への影響について検討を行うために，簡易酸化還元電位計（東亜電波社製 RM-12P 型）を用いて酸化還元電位を，pH メータ（横河電気社製 PH2 型）を用いて pH を測定した。

溶存化学成分の大まかな目安を求めるために，間隙水の電気伝導度を簡易電気伝導度計（東亜電波社製 CM14-P 型）により測定し，25 における補正值として求めた。

2. 重金属濃度

人間活動によって湖水に増加すると考えられる亜鉛，銅，カドミウム，クロム，鉄，マンガンについて間隙水および堆積物試料についてそれぞれ測定を行った。なお，堆積物試料については，酢酸アンモニウムおよび塩酸によって抽出した溶液

表 1 コア試料 (TG11, TG12, TG17, TG20) の位置, 採取日時, コア長, 色, 粒度, 堆積構造 .

Table 1 Location, date, depth, color, texture, and structure of the core samples: TG11, TG12, TG17, and TG20.

試料番号	採取位置 *	採取日時	コア長 (cm)	色	粒度	堆積構造
TG11	35 ° 51.525N, 140 ° 02.125E	1998 年 6 月 12 日	30.0	黒褐色	シルト質泥	なし
TG12	35 ° 51.370 140 ° 02.160	1998 年 6 月 12 日	28.0	黒褐色	シルト質泥	なし
TG17	35 ° 51.620 140 ° 02.641	1998 年 6 月 27 日	31.4	黒褐色 深度 26cm 以下 茶褐色	シルト質泥 深度 26cm 以下 細粒砂	深度 26cm 付近に貝
TG20	35 ° 51.095 140 ° 03.279	1998 年 6 月 27 日	40.2	黒褐色		なし

* 船上で GPS にて測定

の重金属濃度を測定した。ここで、塩酸によって抽出された重金属は、堆積物中の重金属量の目安と考えた。また、金属の価数の違いによる分別は行わなかった。一方、酢酸アンモニウムによって抽出される重金属は、堆積物の粘土鉱物や有機物、鉄やマンガンの水酸化物または酸化物の表面にゆるく結合した状態のものであると考えられている (中島, 1982)。なお、測定には ICP 発光分析装置 (島津製作所製 ICP-1000) を用いた。本装置の測定下限値 (検出限界) は、Pb については 10 ppb, その他の重金属については 1 ppb である。測定誤差については、今回明らかにしていないが、原子吸光度計を用いた重金属測定の誤差については既往の研究例があり、およその指標にすることができる (Saeki *et al.*, 1993; 松本・横田, 1977; Hoshika and Shiozawa, 1984)。それらによれば、手賀沼および東京湾の底質を硝酸、過塩素酸、フッ酸処理で全溶解処理した溶液について、カドミウム、鉛、亜鉛、銅、マンガン、鉄を測定した例では 10% 以内の、亜鉛、銅、クロム、鉛、マンガンを測定した例では 7% 以内の誤差が見積もられている。また、Hoshika and Shiozawa (1984) は、瀬戸内海の堆積物中の重金属濃度を測定し、鉄の測定誤差を 20% と見積もっている。本研究で使用している ICP の測定精度が原子吸光度法より高いことを考慮す

ると、重金属濃度の測定誤差は、鉄を除く銅、亜鉛、クロム、マンガンについては 10% 以内に収まると判断できる。

以下に抽出方法を示す。

0.1 M 塩酸抽出：ポリプロピレン製の遠沈管に乾燥させた堆積物粉碎試料 0.5 g を入れ、これに 0.1M の塩酸溶液 25 cm³ (pH < 2) を加え、約 24 時間、振とうした。その後、10000 × G/10 min で遠心分離し、上澄みを孔径 0.45 μm のメンブランフィルター (Millipore 社製) でろ過し、ろ液に 0.1 M の塩酸を加えて pH1 に調整し、50 cm³ とした。

1 M 酢酸アンモニウム抽出：ポリプロピレン製の遠沈管に堆積物粉碎試料 0.5 g を入れ、これに pH7 に調整した 1M の酢酸アンモニウム溶液 25 cm³ を加え、約 4 時間振とうした。その後、10000 × G/10 min で遠心分離し、上澄みを孔径 0.45 μm のメンブランフィルター (Millipore 社製) でろ過し、ろ液に濃塩酸 (12N) 2.08 cm³ と精製水を加えて pH1 に調整し、50 cm³ とした。

間隙水抽出：遠心分離によって堆積物から間隙水を抽出し、これを孔径 0.45 μm のメンブランフィルター (Millipore 社製) でろ過し、ろ液に濃塩酸を加えて pH1 に調整した。

3. 全炭素・全窒素量, C/N 比

堆積物中の全炭素, 全窒素の測定は、乾式燃焼

法(住友分析センター製スミグラム N80 を使用)によって行った。本手法による N%, C% の検出限界は、それぞれ 0.003%, 0.001% である。

4. 鉛 210 およびセシウム 137 法による年代測定

本研究では、鉛 210 法、セシウム 137 法により過去数十年間の堆積物の年代を求めた。堆積物中の鉛 210 およびセシウム 137 の濃度は、堆積物の γ 線量を測定することにより求めた。 γ 線の測定は、測定器に併設された専用の遮蔽体内に試料を置き、井戸型ゲルマニウム半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーにより行った。測定は、各試料とも 86400 秒(一日)行った。鉛 210 とセシウム 137 のピークを持たない比較的古い底質試料として図 1 に示す地点において深度の深い底質試料を採取し、この試料を用いた測定値をバックグランド値とし、各計測値からこのバックグランド値(Pb: 2662 カウント, Cs: 285 カウント)を差し引いて、鉛 210 の 46.522KeV のピークとセシウム 137 の 662KeV のピーク、それぞれの面積を求め、これを γ 線量とした。また、堆積物中の鉛 210 の濃度は、濃度が既知の標準試料の γ 線を測定して得られた検量線から求め、これらの値を堆積物における過剰鉛 210 濃度とした。この結果をもとに、縦軸に堆積物の積算重量、横軸に過剰鉛 210 濃度とセシウム 137 濃度を取り、縦軸を対数表示すると測定値は直線上にならび、この直線の傾きは、柱状試料の平均堆積速度を示す。そこで、本研究では、過剰鉛 210 の濃度が半減するのに要する時間が 22.3 年として、1 年間に 1 cm^2 あたりに堆積した重量、すなわち堆積速度($\text{g}/\text{cm}^2/\text{y}$)を求めた。

III. 研究の結果

1) 鉛 210・セシウム 137 法による底質の堆積速度

鉛 210 法によって得られた TG11, 12, 17, 20 の堆積速度は図 2 に示すように、それぞれ $0.19\text{ g}/\text{cm}^2/\text{y}$, $0.36\text{ g}/\text{cm}^2/\text{y}$, $0.10\text{ g}/\text{cm}^2/\text{y}$, $0.18\text{ g}/\text{cm}^2/\text{y}$ であった。また、セシウム 137 は測定した 4 つの試料すべてから検出された。人工放射

性核種であるセシウム 137 は、大気中の核実験によって放出され地表に降下し、降下するセシウム 137 の量は大気圏核実験の回数に比例して増減する(Peirson, 1971; 金井ほか, 1995)。このため、セシウム 137 の降下の記録から検出され始める年を 1954 年、ピークとなる年を 1963 年として目盛りをつけることができる。TG11 についてはセシウム 137 のピークの層準を 1963 年と判断すると、鉛 210 法による堆積速度の測定結果と非常によく一致した(図 2)。しかしながら、TG17, TG20 では、セシウム 137 のピークは、鉛 210 法による堆積速度から推定される 1963 年の層準に一致しなかった(図 2)。堆積速度の大きい TG12 は、セシウム 137 のピーク層準を含まなかった。

2) 間隙水の酸化還元電位, pH, 電気伝導度

図 3 に手賀沼底質の酸化還元電位, pH, 間隙水の電気伝導度の測定結果を示す。一般に自然状態に近い水域における底質表層の酸化還元電位(水素電極に対する電位)は、平均して +200 mV 前後であり、酸化還元電位が +200 mV より低い場合は還元状態、高い場合は酸化状態とすることが多い(日本水産資源保護協会, 1980)。本手賀沼で採取した 4 つの試料のうち、酸化還元電位測定を行った TG17, 20 の 2 試料とも、最下位から深度 10 cm 付近までは +120 ~ 190 mV で、鉛直方向に変化はほとんど認められないが、深度 10 cm から表層に向かって酸化状態に移行していく傾向が見られ、表層では +300 ~ 380 mV となった。また、底質の pH は、2 つの試料(TG17, 20)にはほとんど差異は認められず、鉛直方向にも有意な変化はない。pH 値は 7.4 ~ 7.7 程度で、ほぼ中性である。なお、千葉県(1992)の調査によると、手賀沼の湖水表層 pH は夏場で 8 ~ 10、冬場で 7.5 ~ 8.5 とアルカリ性を示し、これはアオコなど植物プランクトンの活発な光合成作用により CO_2 が消費され、水素イオン濃度が下がるためであるとされている。一方、底質中ではプランクトンによる光合成もほとんどなく、微生物の呼吸により CO_2 が放出されるため、pH 値は湖水の pH よりも低い中性を示すものと考えられる。

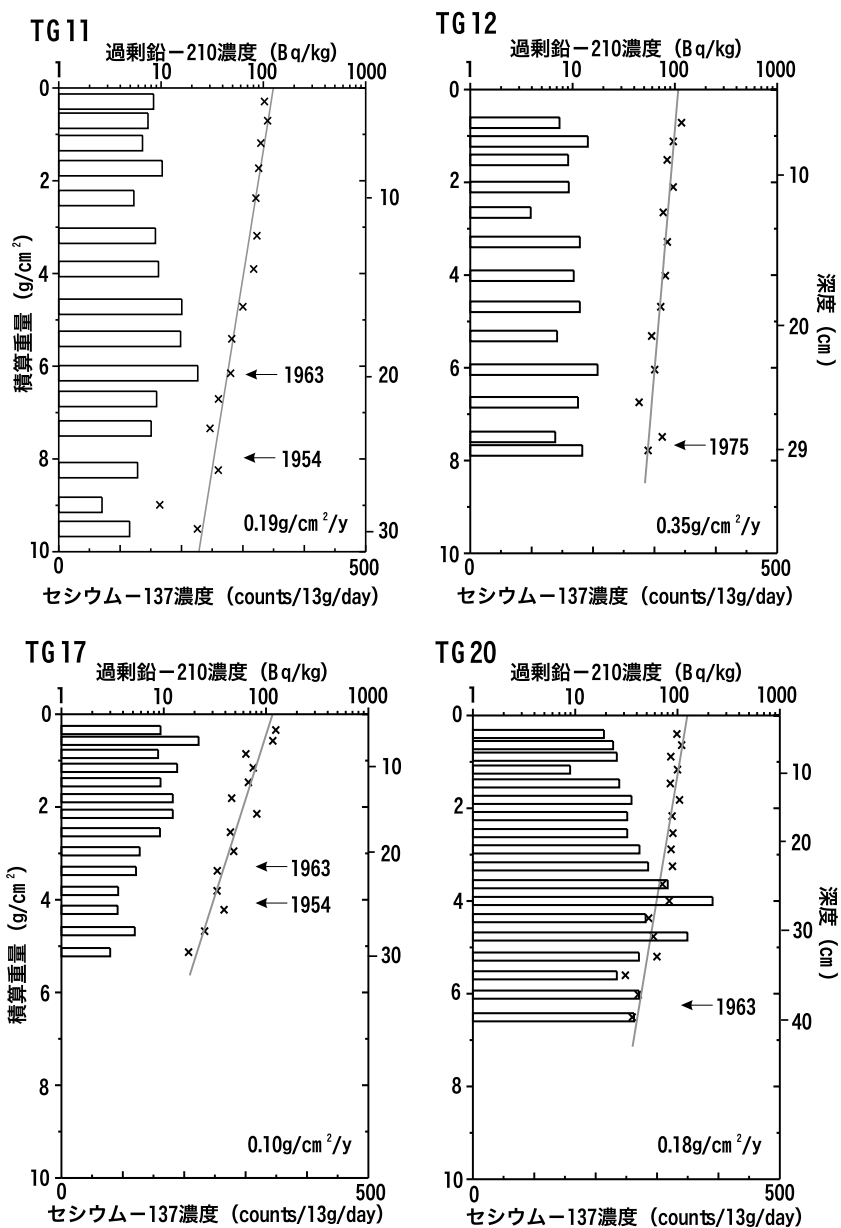


図 2 鉛 210 法とセシウム 137 法による堆積速度の算出。
 棒グラフはセシウム 137 濃度、×印は鉛 210 濃度を示す。
 図中の年代値は、鉛 210 法から求めた年代。

Fig. 2 ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs dating and resulting sedimentation rate of each core.
 Bars: Concentration of ¹³⁷Cs, Cross: Concentration of ²¹⁰Pb.
 The dates estimated by ²¹⁰Pb dating method are noted in each figure.

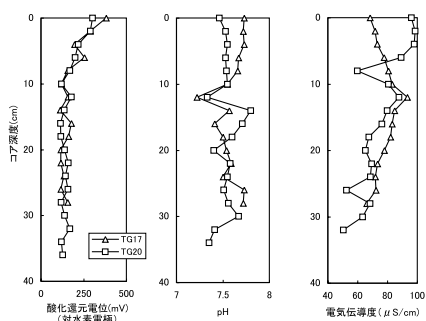


図 3 間隙水中の酸化還元電位, pH と電気伝導度 .

Fig. 3 Oxidation-reduction potential, pH value and electrical conductivity of pore water samples.

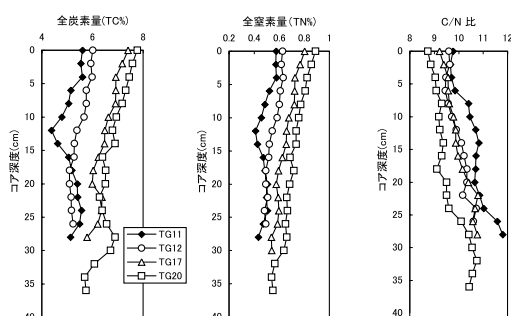


図 4 堆積物中の全炭素量, 全窒素量と C/N 比 .

Fig. 4 Contents of total carbon and total nitrogen and C/N ratios of sediment samples.

2 試料 (TG17, 20) の底質の電気伝導度は 50 ~ 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度であり, コア深度 10 cm まで鉛直上方向に向かって伝導度は大きくなる傾向がある。ただし, 表層部 10 cm の間隙水の挙動は 2 つの試料で異なり, TG20 で間隙水に溶けているイオンの量が多いことが示された。

3) 全炭素・全窒素量, C/N 比の鉛直分布

4 地点の全炭素, 全窒素, C/N 比の鉛直分布を図 4 に示す。全炭素, 全窒素含量は, それぞれ 4.4 ~ 7.8%, 0.41 ~ 0.89% であり, とともに深さ 10 cm より上位の層準で値が高い。C/N 比は, 8.7 から 11.8 で上位層準ほど小さな値を示す。全炭素, 全窒素, C/N 比の挙動は TG11 と 12, TG17 と TG20 においてそれぞれ類似した傾向がみられる。TG17 と TG20 では窒素含量の増加が顕著で

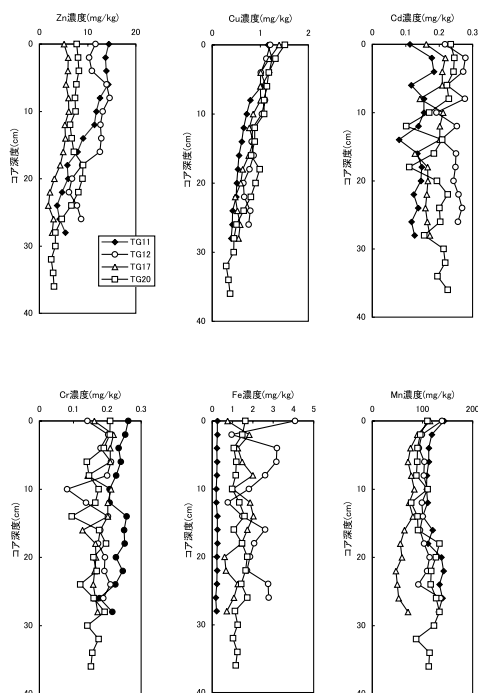


図 5 塩酸抽出による堆積物中の重金属濃度 .

Fig. 5 Concentrations of heavy metals in sediment samples extracted with HCl.

あり, バイオマス N 源であるアオコなどの植物プランクトンの増加, あるいは生活廃水に含まれるアンモニア態窒素の流入の影響が考えられる。

4) 形態別にみた重金属元素の鉛直分布

堆積物から塩酸抽出と酢酸アンモニウムを用いて抽出した重金属の濃度分布を図 5 と 6 に, 間隙水中の重金属の濃度分布を図 7 に示す。

まず, 塩酸抽出についてみると, 鉄 (Fe) が 10500 ~ 17900 mg/kg (ppm) と最も濃度が高く, 次いでマンガン (Mn) が 584 ~ 1800 mg/kg, 亜鉛 (Zn) が 47.2 ~ 228 mg/kg, 銅 (Cu) が 26.1 ~ 49.1 mg/kg, カドミウム (Cd) が 5.8 ~ 10.3 mg/kg, クロム (Cr) は 0.85 から 4.2 mg/kg となった。中島 (1982) によって報告されている琵琶湖のコアサンプルの測定値は, マンガンが

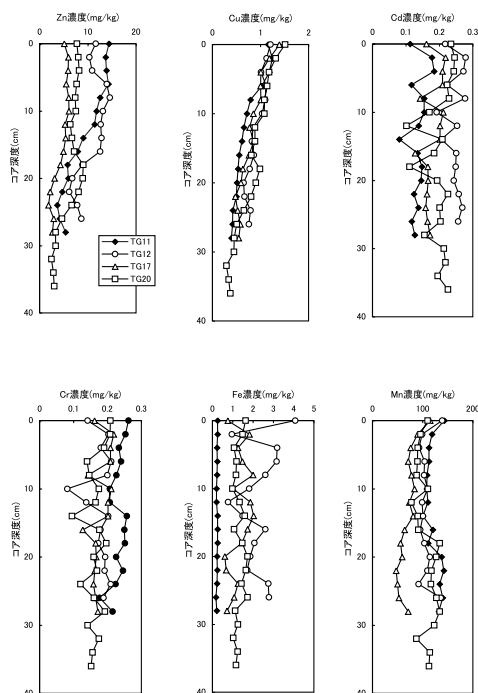


図 6 酢酸アンモニウム抽出による堆積物中の重金属濃度。

Fig. 6 Concentrations of heavy metals in sediment samples extracted with ammonium acetate.

4000 ppm (mg/kg) 前後、鉄が 2 % (20000 mg/kg) 程度、カドミウムが 0.8 ppm (mg/kg) 前後、銅が 40 ppm (mg/kg)、亜鉛が 60 ppm (mg/kg) 前後である。流域規模等の違いはあるが、湖沼堆積物として琵琶湖と手賀沼を比較すると、手賀沼の堆積物の方がマンガンの濃度が低く、鉄もやや低い濃度を示す。亜鉛については、手賀沼の堆積物の方がより高濃度で、カドミウムはやや高濃度で含まれる傾向にある。また、亜鉛とクロムは、上位層準ほど高濃度で存在する傾向が認められる。鉄、マンガン、カドミウムは、TG11 以外のコアについては深度による濃度変化がほとんどみられないが、亜鉛とクロムは、各コアとも明瞭な深度依存性を示しており、これら 2 つの金属は湖沼環境の変遷を記録していると考えられる。

酢酸アンモニウム抽出については、マンガンが

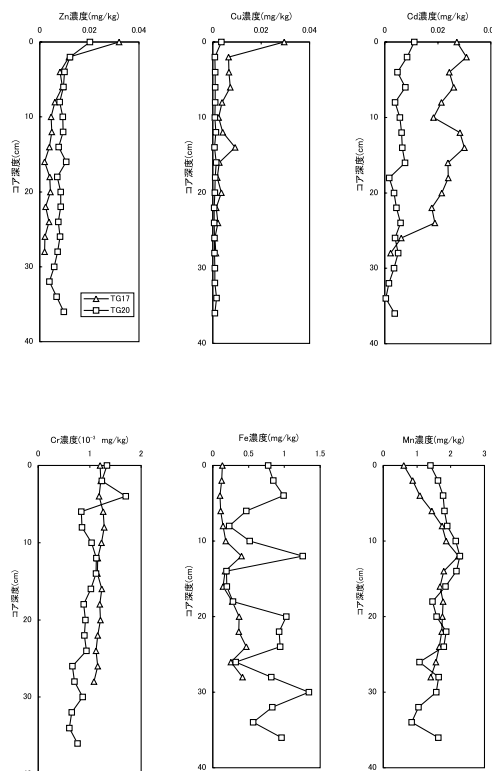


図 7 間隙水中の重金属濃度。

Fig. 7 Concentrations of heavy metals in pore water samples.

47.1 ~ 143 mg/kg、亜鉛が 1.9 から 14.6 mg/kg、鉄が 0.1 ~ 4.1 mg/kg、銅が 0.3 ~ 1.5 mg/kg、カドミウムが 0.08 ~ 0.28 mg/kg、クロムが 0.08 ~ 0.26 mg/kg となった。このうち、銅は上位層準ほど高濃度を示し、亜鉛も不明瞭ながら同様の傾向をもつ。カドミウムとクロムは全層準を通じて検出下限付近の濃度であり、値が分散している。またマンガンと鉄については、分散が大きく、明瞭な深度依存性を読み取ることができない。

間隙水中の重金属濃度は、マンガンが 0.6 ~ 2.3 mg/kg、鉄が 0.1 ~ 1.3 mg/kg を示すが、いずれのコアにも明瞭な深度依存性は認められない。亜鉛、カドミウム、銅、クロムは、定量下限付近あるいはそれを下回る値を示し、変動に有意性がない。ただし、TG17 の表層 2 ~ 3 cm 付

近の間隙水で亜鉛と銅が高い濃度で検出された。鉄、マンガンは、先に述べた塩酸抽出、酢酸アンモニウム抽出と同様に間隙水でも、深度依存性を有していない。このことは、これらの元素が、還元状態の堆積物中で酸化数が変化し、易動性が大きくなるためと考えられる。なお、間隙水中の鉄とマンガンの挙動は電気伝導度 (EC 値) に反映されており、EC 値もまた深度依存性を有していないと判断される。

なお、酢酸アンモニウムの NH_4^+ イオンと交換溶出させることができる鉄やマンガンについては還元状態で Fe(II) イオンおよび Mn(II) イオンとしてコロイド粒子へ吸着した形態よりもむしろ、有機物と結合した懸濁物質中の形態が含まれると考えられる。後者は堆積沈殿後の移動性は小さいと考えられるが、間隙水に含まれる鉄およびマンガンの移動してコロイド粒子に再吸着されていることも考えられる。ここで得られた鉄とマンガンの挙動については、今後の検討を要する。

IV. 考 察

1) 鉛 210・セシウム 137 法による底質の堆積速度

鉛 210 法の結果によれば、採取したコアの下位の部分には、セシウム 137 の降下がない時代 (1954 年以前) のものが含まれる。また、セシウム 137 の降下は、1963 年をピークにその後ほとんど観測されていないことが知られている (Katsuragi, 1983; Katsuragi and Aoyama, 1986)。ところが、今回の分析の結果では、コアの全層準を通じてセシウム 137 が検出されている。堆積物中のセシウム 137 は、数十年程度ではほとんど移動しないと考えられるので (Mahara, 1993)、鉛 210 法による年代値が正しければ、セシウム 137 は、堆積物の攪乱などの物理的な作用によって混入したものと考えるべきでない。

しかしながら、堆積物中の鉛 210 の鉛直変化パターンを見ると、堆積物が著しい攪乱を受けているとは考えにくい。また、不明瞭ながらセシウム 137 の分布のピークが見られることや重金属元素の鉛直方向の濃度変化が認められることなど

も、攪乱が堆積物全体に及ぶような著しいものではないことを示唆する。したがって、セシウム 137 の混入は、軽微な攪乱によるものと推定される。

このような堆積物に対する攪乱は、鉛 210 法と人工放射性核種 (^{55}Fe , ^{137}Cs , ^{239}Pu) による年代値のクロスチェックを行った既往の研究によっても推定されており (Krishnaswami, 1974; Robbins and Edgington, 1975; Edgington and Robbins, 1976)、それらは、ほとんどの場合、各降下核種から求めた短期間の堆積速度の方が、鉛 210 から求めたより長期の堆積速度に比べて大きくなっている。

TG20 では、セシウム 137 の極大値を示す層準は、鉛 210 法から見積もられる 1963 年ごろの層準よりも浅部にあり (図 2)、既往の研究例と同様に、人工降下核種であるセシウム 137 から求めた短期間の堆積速度の方が、鉛 210 から求めたより長期の堆積速度に比べて大きい。仮に、深度 27 cm 付近に存在するセシウム 137 の極大値を 1963 年とみなした場合、表層からこの層準までの内挿による堆積速度は、 $0.10 \text{ g/cm}^2/\text{y}$ 程度となる。この値は、TG20 の下位のデータのみを用いて計算した場合の鉛 210 堆積速度にほぼ相当する。

一方、TG17 では、セシウム 137 の極大値は、コア最上部付近にあり、これを 1963 年とみなすと、これより上位の堆積物がかなりの厚さに渡って削剥されていると考えられる。ただし、TG17 の表層付近に存在するセシウム 137 の極大値は、 γ 線スペクトルのピークが小さく、形状もやや不明瞭であり、1963 年に確実に対比しうるものであるのかについて疑問がある。仮に表層付近のセシウムの極大値が 1963 年のピークではないとすると、このコアには他に 1963 年に対比すべき層準が存在しないことになり、該当層準が攪乱を受けているか欠損しているものと推定される。

一般的に、堆積物の攪乱の原因としては、バイオターベーション、水流などによる堆積物の二次的な削剥・再堆積、試料採取時の攪乱、その他の人為的な攪乱が考えられる。このうちバイオター

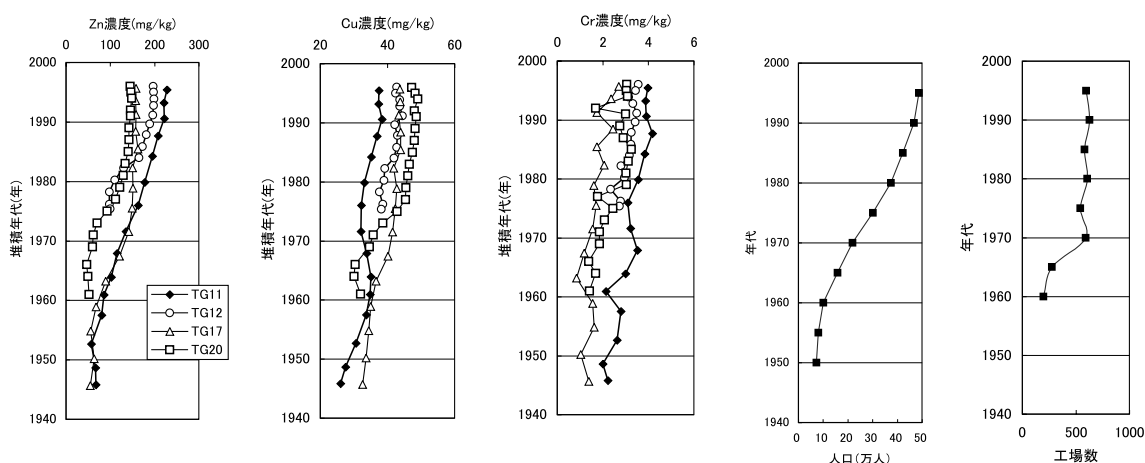


図 8 年代軸で表した本手賀沼堆積物中の重金属濃度と人口・工場数の推移との対応。

Fig. 8 Chronosequential variation of heavy metal concentrations in Hon-Teganuma sediment cores compared to population and number of industrial firms.

ベーションについては、現在、手賀沼湖底にそれを引き起こす底生生物は存在しないと考えられる。したがって、堆積物表層の攪乱については、水流による攪乱の可能性が高いと考えられる。手賀沼は非常に湖水が停滞し、湖底起伏の小さい湖沼であるので（濱田・阿部，1998）、湖底の堆積物に影響を与えるような水流は、台風などの限られた時にのみ生じ、影響を受ける場所も比較的限定されているものと考えられる。また、バイオターベーションは、湖沼の汚染が現在のように著しくなる以前については、その可能性を否定できない。人為的な湖底の攪乱については、試料を採取した範囲に関して直接的な関与はないと考えられる。ただし、かつて行われていた漁業による影響や近年、調査水域の西方で行われている浚渫事業あるいは、埋立て造成等による湖底堆積物の巻上げ、再堆積が生じている可能性が考えられる。

堆積物の攪乱の原因となった現象としては、以上のものが考えられる。残念ながら、具体的にこれらのどの現象が、採取した堆積物にどのくらい影響を与えているのかについては、明らかにできない。しかし、これらの攪乱の影響は、湖底全体に激しくに及ぶようなものではないと考えられる。

そこで、本研究では鉛 210 法とセシウム 137 法で年代値のクロスチェックがなされた TG11 をもっとも信頼性をもって扱うことのできるデータとみなした。ほかの TG12, 17, 20 の鉛 210 年代については、個々の年代値を採用することは難しいものの、ある程度の年代感を得ることができる試料と考えられるので、参考データとして扱うこととした。

2) 各重金属元素の堆積挙動を考慮した重金属汚染の時系列解析

先に述べたように、鉄およびマンガンは堆積物の酸化状態によって間隙水中に溶出し堆積物中を移動すると考えられるため、堆積物中の濃度から堆積当時におけるマンガンの沼への流入量を読みと取ることができない。一方、カドミウムは、堆積物中の濃度が低いという目立った鉛直変化を示さず、人為的影響による流入を検出することはできない。さらに、鉄は、人為的影響による流入以外にも自然状態での流入量が大いものと考えられ、そのために人為的影響による流入量の変動が認識されにくいものと考えられる。このため、亜鉛、銅、クロムの 3 元素について塩酸抽出態濃度の時系列解析を行った。図 8 は先に求めた各コアの堆積年代値から、亜鉛、銅、クロムの濃度変化

を年代軸で表したものである。流域の市町村の人口ならびに製造業事業所数の変化のグラフは、それぞれ各年度の国勢調査報告ならびに工業統計表（市町村編）、千葉県統計年鑑の統計ほかにより作成した。

まず、亜鉛は1946年付近では約70 mg/kgであったが、1955年頃から急激に濃度が上昇し、1990年には1955年当時の3～4倍に増加した。また銅も1955年頃から、クロムは1963年頃から濃度上昇が始まり現在に至っている。

亜鉛と銅の濃度が急激に上昇し始める1955年付近は水質の汚濁はそれほど進んでいなかったと考えられており（星野, 1987）、さらに炭素・窒素の年代変化を見ても、1955年当時における富栄養化は著しくなかったと考えられる。この1955年頃からの亜鉛と銅、1963年からのクロムの底質への蓄積には、各元素の湖水中あるいは底質中での挙動の特徴が影響していると考えられる。千葉県では1975年以降毎年手賀沼の水質検査を行っているが（千葉県環境部水質保全課, 1975～1993）、その結果、各元素の湖水中の濃度は常に亜鉛は0.05 mg/kg以下、銅は0.01 mg/kg以下、クロムは0.02 mg/kg以下とそれぞれ飲料水基準（亜鉛1.0 mg/kg以下、銅1.0 mg/kg以下、クロム0.05 mg/kg以下）を大幅に下回っており、人間活動により沼に排出された重金属元素は湖水におけるそれらの濃度の変化として現れていないことがわかる。重金属が堆積する際に水中に滞留する時間については、松本（1989）による東京湾での例によれば、銅については0.051年（19日）と見積もられている。また、河川水中の重金属が河床堆積物へと取り込まれていく際、粘土粒子、有機物、水酸化コロイドなどが吸着媒体として作用するものとされている（Hungspreugs *et al.*, 1990）。重金属の形態分布を交換吸着相、炭酸塩相、鉄・マンガン水和酸化物相、有機物/硫化物相および残留物相とに分離した欧陽ほか（1992）によれば、銅は有機物/硫化物相、亜鉛は鉄・マンガン水和酸化物相の占める割合が抽出相全体の中で最も高い。亜鉛、銅、クロムが堆積物の間隙水中にほとんど含まれ

ていないことも含めて考えると、沼に流入したこの3元素は底質を構成する有機・無機質コロイドに吸着され、速やかに湖底堆積物に沈殿したと考えられる。このように3元素による底質の汚染は比較的早くから進んでいたと推定される。なお、1955年は干拓が開始された時期であり、沼の閉鎖性が増し、流入した各重金属元素が堆積しやすくなったことも要因の一つとして考えられる。亜鉛と銅は生活廃水に多く含まれているため（小林・楠田, 1985）、底質の亜鉛・銅による汚染は周辺地域の都市化とそれに伴う人口増加が主原因であると考えられる。1990年以降は濃度上昇に頭打ちの傾向がみられた。これには、1989年の大堀川浄化施設の完成や、下水道整備事業の推進などの、手賀沼浄化政策がわずかであるが寄与しているものと考えられる。

クロムは1963年頃から濃度上昇は始まり、人口の経年変化とはずれが見られた。またクロムは家庭廃水にはほとんど含まれないことから（小林・楠田, 1985）、1962年以降に大堀川流域に立地を開始した各工場団地の工場廃水の影響が強いものと考えられる。

3) 炭素・窒素濃度とC/N比を指標とした富栄養化の時系列的解析

全炭素、全窒素およびC/N比の濃度変化を年代軸で表したのが図9である。図10に本研究の結果から考えられる手賀沼の汚染と関連する周辺環境の変遷を示す。

TG11の全炭素・全窒素量はともに1946年付近から1955年付近までは穏やかに上昇するが、1955年付近から1975年付近までやや減少傾向を示す。そして1975年から1990年まで濃度は上昇し、1990年以降は濃度上昇に頭打ちの傾向が見られた。TG12、17、20のコアの全炭素・全窒素量も、値の変化する年代は異なるものの、概ね下位の層準に比べて上位の層準の値が大きくなる傾向を示す。C/N比は各コアでほぼ同様の経年変化を示し、1940年代に11前後であった値がそれ以降は徐々に減少し、現在では9前後となっている。

底質中の全炭素・全窒素量の増加が始まったと

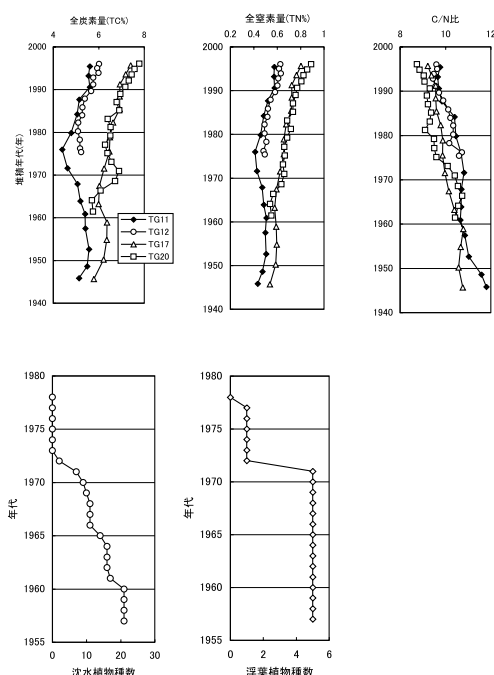


図 9 年代軸で表した本手賀沼堆積物中の全炭素量、全窒素量、C/N 比および沈水植物・浮葉植物種数の推移．
沈水植物・浮葉植物種数は沼田（1985）より作成．

Fig. 9 Chronosequential variation of total carbon content, total nitrogen content, and C/N ratio in Hon-Teganuma sediment cores and the number of submerged plant species, as well as those of floating leaf plants in Lake Teganuma. Number of plant species taken from Numata (1985).

みられる 1946 年付近から 1955 年付近については、当時の水質データを得ることができない。しかしながら、1955 年には手賀沼に開設された柏町営水泳場において生活廃水の影響によって多量の大腸菌が検出され、以後水泳場が廃止されたことが記録されている（柏市史編さん委員会、1981）。おそらく、すでに 1940 年代前半から周辺地域の人口増加により手賀沼の富栄養化は徐々に進行していたものと推察される。

ところで、TG11 では 1955 年付近から 1975 年付近まで全炭素・全窒素量は減少する傾向が認

められる。このような減少傾向は、年代がややずれるものの TG17 と TG20 にも認められる。しかし、この時期にも周辺地域の人口は漸増しており、流入汚濁廃水量が減少し貧栄養化することは考えにくい。一方、手賀沼では 1955 年から 1968 年にかけて大規模な干拓工事が行われており（相原、1981；浅間、1989）、全炭素・窒素量の減少時期と一致している。この時期には干拓により工事に伴う外来性の碎屑性粒子の供給量の増加あるいは湖水の停滞性の進行に伴う細粒粒子の堆積量が増加して、有機物含量が希釈されたことによるものではないかと考えられる。また、相原（1981）によると、手賀沼では 1970 年前後まで農業用の掘り抜き井戸があり、自噴していたことや、現在の手賀大橋付近に湧水があったことが記録されている。手賀大橋に近い TG11 は、手賀沼にかつて存在した湧水点に近いことから、TG11 では 1975 年付近まで湧水により局地的に富栄養化の進行が抑制され、全炭素・全窒素濃度も低かったのではないかと考えられる。

さらに、底質中の全炭素・窒素量は TG11 では 1975 年付近から増加傾向を示し、この増加傾向は TG17、20 にも認められる。手賀沼の水質、底質の富栄養化はこの時期あたりから急激に進行したと考えられる。浅間（1989）は、手賀沼の水生植物の推移について考察し、この中で 1960 年頃に沈水植物や抽水植物が減少し始め、1971～1972 年にかけて激減したと報告しており、この原因として急激な水質の悪化を指摘している。千葉県公害対策局が 1969 年以降の手賀沼の水質検査を行っている。これによると 1969 年当時にはすでに COD が 10.2 mg/l と環境基準（5 mg/l）を超えており、1971 年から 1972 年にかけて COD が 10.1 から 22.6 mg/l へと急上昇した。さらに、濱田（1998）は底質を用いた珪藻遺骸群集分析を行った結果、1965 年前後から手賀沼の水質汚濁が進み、汚濁に耐性のある種の急激な増加と耐性の無い種の急激な減少があったことを明らかにしている。これらの各報告は、富栄養化の指標として見た底質中の全炭素・窒素量の時系列変化と非常に調和的である。

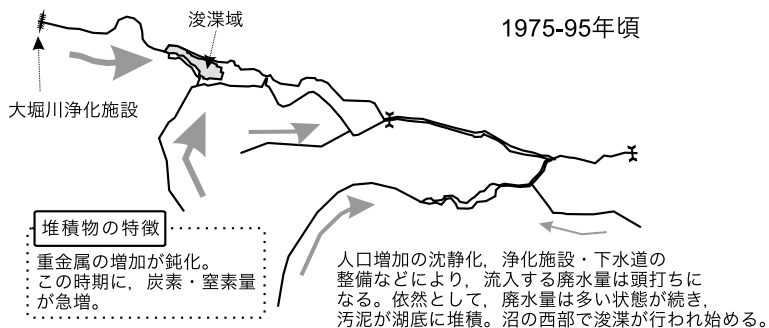
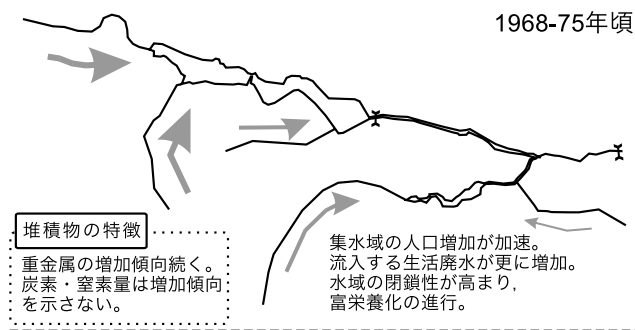
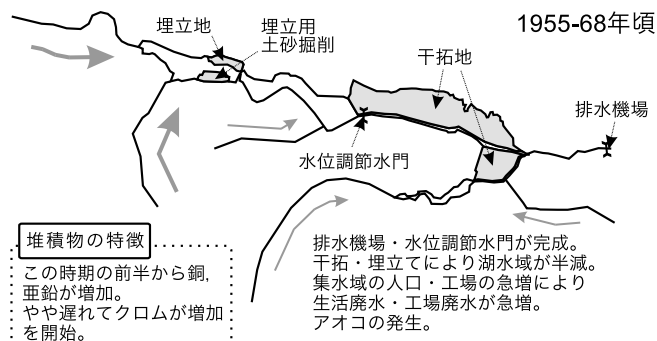
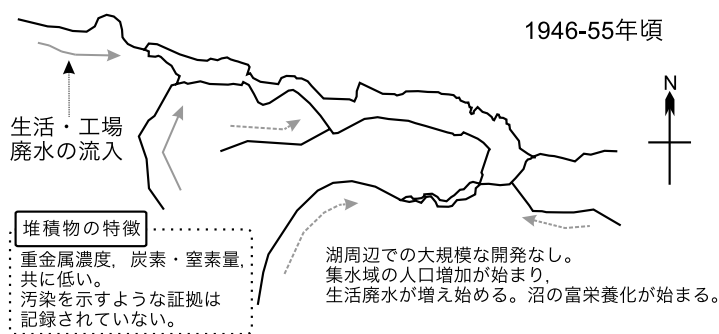


図 10 手賀沼の汚染の経年変化と周辺環境の変遷。

Fig. 10 Chronosequential pollution of Lake Teganuma and environmental changes to its surrounding area.

また、C/N 比は TG11 で 1975 年付近から減少傾向を示しており、同様の傾向はやや時期を前後して TG17, 20 にも認められる。これは手賀沼において陸生の植物 (C/N 比: 15 以上; 亀井ほか, 1997) に比べて C/N 比の低い植物プランクトン (C/N 比: 6 ~ 7) が増えたこと、汚濁廃水などから栄養塩として窒素化合物が過剰に流入しはじめたことなどが考えられる。これらのことから、手賀沼では 1960 年頃から沼の富栄養化が始まり、1971 年から 1972 年にかけて急激に汚濁が進み、試料を採取した当時までは汚濁が続いていたと推定される。

この 1960 年代後半から 1970 年代前半の手賀沼における急激な富栄養化の原因としては、1968 年に終了した干拓により沼が閉鎖性を増し、湖水の平均滞留時間が長くなったことや、湛水量の減少により流入汚濁物質が希釈されなくなったことが考えられる。これ以外には 1963 年以降に行われた柏市豊四季団地、手賀沼の浚渫土を用いて造成した我孫子市若松地区の住宅団地などの大規模な宅地造成などによる人口増加と、それによる手賀沼に流入する汚濁廃水の増加、さらに大堀川を工場廃水の放出先として立地する食品加工や繊維工場の進出に加え、柏市第一し尿処理場の操業開始および根戸地区における工場団地の造成と操業などの影響が考えられる。しかし、千葉県公害対策局 (1973) によれば、手賀沼の有機汚濁の主原因は特定工場の廃水ではなく生活廃水系が約 80% (産業系約 4%) を占めていること、また手賀沼の集水域の人口変化と全炭素・窒素量の濃度変化がよく対応することから、沼の有機汚濁は沼の集水域の人口や市街化の影響をとくに強く受けているものと考えられる。

V. おわりに

本研究では、4 つの底質試料を用いて手賀沼の重金属および富栄養化に関する情報を解読することを試みた。TG11 以外の 3 試料については、十分な時間軸の精度とタイムレンジを有していないために、コア間の変動パターンの対比を行うのに耐えうるデータを得られなかった。おそらく、試

料自体の問題と年代測定法の精度上の問題が指摘される。しかしながら、年代測定において、鉛 210 法とセシウム 137 法の両方でクロスチェックされた TG11 の試料は、観測資料が存在しない時代の手賀沼の重金属汚染と富栄養化に関する信頼性ある記録といえる。

謝 辞

本研究を進める上で電力中央研究所井上大榮博士には、多大なご助言とご協力を頂きました。京都大学の馬原保典教授ならびに北海道大学の五十嵐敏文助教授には、電力中央研究所在職当時、それぞれ鉛 210・セシウム 137 のガンマ線測定、ICP による重金属濃度測定に関して、多くのご教示頂くとともにご便宜を計っていただきました。また、査読者の方には、原稿の修正の過程で、多くの有益な指摘をいただき、本稿の内容は大幅に改善されました。ここに記して感謝いたします。

文 献

- 相原正義 編 (1981) 柏の風土記, 64-78, 斎書房。
浅間 茂 (1989) 手賀沼の生態学, 2-117, 斎書房。
Aston, S.R., Bruty D., Chester, R. and Padgham R. C. (1973) Mercury in lake sediments: A possible indicator of technological growth. *Nature*, **246**: 450-451.
千葉県 (1992) 公共用水質測定結果及び地下水の水質測定結果・千葉県環境部水質保全課 (1975 ~ 1993) 公共用水域測定結果及び地下水の水質測定結果・千葉県公害対策局 (1973) 水質調査報告書 (江戸川, 印旛・手賀沼, 内海, 流入河川)。
Edgington, D.N. and Robbins, J.A. (1976) Pattern of deposition of natural and fall-out radionuclides in the sediments of Lake Michigan and their relation to Limnological processes. In: J. O. Nriagu (ed.) *Environmental Biogeochemistry*, Vol.2, Ann Arbor Science, MI.
Förstner, U., Müller, G. and Wagner, G. (1974) Schwer metalle in den Sedimenten des Bodensees. *Naturwissenschaften*, **61**, 270-272.
濱田崇臣 (1998) 湖沼堆積物を用いた手賀沼の環境変遷の検討 (その 2) —鉛 210 法・セシウム 137 法による堆積物の年代測定と珪藻化石による手賀沼の環境変化—電力中央研究所報告 U98016, 1-28.
濱田崇臣・阿部信太郎 (1998) 湖沼堆積物を用いた手賀沼の環境変遷の検討 (その 1) —手賀沼の特徴とその変遷および音波探査による地質構造—電力中央研究所報告 U98015, 1-21.
Hoshika, A. and Shiozawa, T. (1984) Sedimentation rates and heavy metal pollution of sediments in the Seto Inland Sea. *J. Oceanogr. Soc Jpn.*, **40**, 115

- 123.
- 星野七郎(1987)手賀沼の今昔, 179-199, 嵩書房.
- Hungspreugs, M., Dharmvanji, S., Utoomprukporn, W. and Windom, H.L. (1990) A comparative study of the trace metal fluxes of the Bang Pakong and the Mae Klong rivers, Thailand. *Sci. Total Envir.*, 97/98, 89-102.
- 亀井建史・徳岡隆夫・三瓶良和・石原廣和(1997)松江平野の完新世堆積物の堆積環境と地盤工学的性質, 応用地質, **38**, 280-295.
- 金井 豊・井内美郎・片山 肇・斎藤文紀(1995) ^{210}Pb , ^{137}Cs 法による長野県諏訪湖底質の堆積速度の見積り. 地質調査所月報, **46**, 225-238.
- 金井 豊・山室真澄・井内美郎・徳岡隆夫(2002) 島根・鳥取県中海における堆積速度と堆積環境, 地球化学, **36**, 4, 161-178.
- 柏市史編さん委員会(1981)(続) 柏のむかし, 142-145, 柏市教育委員会.
- Katsuragi, Y. (1983) A study of ^{90}Sr fallout in Japan. *Pap. Met. Geophys.*, **33**, 277-291.
- Katsuragi, Y. and Aoyama, M. (1986) Seasonal variation of Sr-90 fallout in Japan through the end of 1983. *Pap. Met. Geography*, **11**, 407-414.
- Krishnaswami, S. (1974) Man-made plutonium in freshwater and marine environments. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **80**, 116-123.
- 小林節子・楠田 隆(1985) 手賀沼における汚染泥の堆積と性状. 千葉県水保研年報, **27**, 1, 1-20.
- Mahara, Y. (1993) Storage and migration of fallout Strontium-90 and Cesium-137 for over 40 years in the surface soil of Nagasaki. *J. Environ. Qual.*, **22**, 722-730.
- 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.
- 松本英二(1979) 底質からみた沿岸海域汚染の変遷. 地質ニュース, **293**, 27-33.
- 松本英二(1989) 底質の重金属汚染. 水質汚濁研究, **12**, 274-278.
- 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.
- 中島 進(1982) 琵琶湖柱状堆積物中の重金属元素(マンガン, 鉄, ヒ素, カドミウム, 鉛, 銅, 亜鉛, コバルト, ニッケル)の形態分別. *Jap. J. Limnol.*, **43**, 67-80.
- 中島 進・八木正一・青山 勲(1985) 児島湖湖底堆積物中の重金属元素(鉄, マンガン, カドミウム, 鉛, 銅, 亜鉛, コバルト, ニッケル, ヒ素)及びリンの形態分析. 農学研究, **60**, 157-169.
- 日本水産資源保護協会編(1980) 新編 水質汚濁調査指針. 恒星社.
- 沼田 真(1985) 房総の生物, 河出書房新社.
- 大塚治子(1981) 人造湖における新生沈殿物中重金属元素の存在形態. *Jap. J. Limnol.*, **42**, 28-39.
- 欧 陽通・岡崎正規・小倉紀雄(1992) 多摩川中流域における河川水および堆積物中の微量重金属濃度と形態. 環境と人間, **18**, 52-60.
- Peirson, D.H. (1971) Worldwide deposition of long-lived fission products from nuclear explosions. *Nature*, **234**, 79-80.
- Robbins, J.A. and Edgington, D.N. (1975) Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 285-304.
- Saeki, K., Okazaki, M. and Matsumoto, S. (1993) The chemical phase changes in heavy metals with drying and oxidation of the lake sediments. *Wat. Res.*, **27**, 1243-1251.
- Sakata, M. (1985) Diagenetic remobilization of manganese, iron, copper and lead in anoxic sediment of freshwater pond. *Wat. Res.*, **19**, 1033-1038.
- 寺島 滋・井内美郎・中尾征三・米谷 宏(1990) 諏訪湖底質中の重金属, 有機炭素, 硫黄, リン等 14 元素の地球化学的研究, 地質調査所月報, **41**, 147-172.
- Thomas, R.L. (1972) The distribution of mercury in the sediments of Lake Ontario. *Can. J. Earth Sci.*, **9**, 636
- (2005年5月25日受付, 2005年12月21日受理)