

3C01

(Keynote)

フューチャーアースと多項目水質マップ作り ：水圏・土壌圏環境地球化学の基盤形成

○中野孝教¹、陀安一郎¹
(¹ 総合地球環境学研究所)

1. フューチャーアースと水-土壌圏の環境地球化学

20 世紀後半より気候変動や水循環、生物多様性などの国際的な地球環境研究プログラムが実施されてきた。それらの多くは今後、フューチャーアース (FE) という研究枠組みに統合され各種プロジェクトが実施される。FE では未来可能性ある地球社会への転換につながる実践的研究が求められており、(1)地球環境を構成する各圏の相互作用環の実態解明に加えて、(2)それらと食や健康など人間や社会、生活との連環、(3)さらに社会との協働や能力開発を図る試みが重視されている。水圏や土壌圏は農水産物の生産母体であると共に、大気圏と地圏および人間圏のインターフェースとして重要な機能があり、様々な地球化学的手法の適用が期待される対象である。その一方で、水も土も生物と同じ様に地域性が強く、人々の生活基盤である地域の環境をグローバルな視点で理解するには、環境要素全体がもたらす恩恵とリスクを可視化し環境管理に活かす試みも、今後の水-土壌環境研究の重要な課題といえる。総合地球環境学研究所 (地球研) は FE と同じミッションをもって設立され、アジアの FE 拠点として活動することになっており、大学共同利用機関として大学と地域社会をつなぐ研究教育のネットワーク的な役割が求められている。

2. 環境地球化学研究のボトルネック

環境地球化学の FE への貢献を考える時、いくつかのボトルネックが存在する。一つは、①地球環境研究はビッグデータとそれを用いた未来予測モデルを基本とするが、それに資する各種地球化学データの共有と利活用の仕組みが構築されていない。また②環境モニタリングは重要であるにもかかわらず、実施項目が固定されているため新しい技術や分析法の適用が難しい。その一方で、大学等ではモニタリング試料の持続的な分析が難しく、モニタリングやサンプルを共有する仕組み構築が求められる。さらに③環境診断や環境評価には自然と人間社会の連環を明示するツール開発が不可欠であるにもかかわらず、同位体など環境圏間や圏内の連環に有用な情報を獲得できる共有施設がない。

3. 多項目水質マップづくり

上記の観点から、地球研では水と生物を中心に各種の元素組成と安定同位体比を測定できる実験環境を整備すると共に、①②への展開を意図し、環境診断の基盤情報として環境水の多項目マップ作りを「同位体環境学共同研究事業」などを通して実施している。多項目水質マップ作成は、水を構成する水素・酸素同位体に加えて、51 元素の組成と Sr や S をはじめとする安定同位体比の分布を、土地利用や地質、地形、降水量などと重ね合わせて解析することで、環境要素の連環の解明とその理解の促進を目的としている。

各地大学の卒業研究課題として実施する過程で、水質の地域性が明らかになっている。河川水の水質に見られる共通点の一つは、Sr や S、Nd 同位体比が流域地質と良い一致を示すことである。Sr と相関の高い元素も含め、化学風化は水質形成に大きな役割を果たしている。しかし、多くの水質成分は地質と良い対応関係を示さない。水と堆積物の解析によれば、陽イオン成分は主にイオン交換反応に支配されている。平野の水は上流の山地森林域に比べて、一般に陽陰両イオンが高濃度になる。S-Sr 同位体比と合わせた検討によれば、人間活動に伴い発生する炭酸や硫酸、硝酸などが、土壌や基盤岩の化学風化を促進するモデルが考えられる。いっぽう、降水の重金属元素は表層水に比べて 100 倍程度高く、鉛同位体による解析は土壌交換性サイトは大気由来重金属で飽和していることを示唆する。Sr-Nd 同位体比からは、土壌中での火山灰や黄砂に由来する鉱物が存在しており、屋久島では A 層への黄砂鉱物の寄与は 40% に達する例も見られる。欧米に比べて酸性雨影響が日本の森林土壌や山地湖沼で顕著でないのは、微細粒子からなる土壌のイオン交換が高く、酸緩衝能が大きいためと考えられる。水循環においても、降水と河川水の H-O 同位体比較から、小雨地域では水利用の寄与が明瞭に見られる。これら多項目水質マップデータは、農産物や食の産地偽証や地域認証の指標になる。日本の農産物の Sr 同位体比は西南日本で高く東北日本で低く、中国などの外国産だけでなく国内産農水産物の産地判別にも有効である。東北日本では、水質マップから付加体堆積物の違いも検出されており、地球化学データが少ない堆積岩の後背地研究にも貢献が期待できる。これら水質情報のデータベース化は、動物の生活史や行動履歴の解明のほか、海洋生態系の陸域指標として利用でき、考古学などの諸分野の基盤情報となる。マップデータは環境施策にも反映されている。良質な淡水資源の保全に向けて、日本では水循環基本法が昨年策定され、地下水を地表水と同じ様に公水として捉える仕組み作りが喫緊の課題になっている。四国の水都市である愛媛県西条市では、市民の協力により得た 1000 地点の地下水と、研究者が得た 300 地点の地表水の分析結果を重ね合わせることで、休廃止鉱山に由来する Sb 汚染、農業肥料による窒素汚染、沿岸塩水化の実態、地下水の涵養域や流動範囲が明確になり、地下水条例づくりに利用されている。さらにマップを基に鍵となる地点で地域社会と連携モニタリングを実施することで、地下水流速や人為影響予測、流域の大気水循環などの新知見が得られており、それを基に地域ドクターの養成も計画されている。研究と教育を連動させ、地域と協働して得られる水質マップデータの集積は、水-土壌を中心とする地球生態系のダイナミクスに新たな発見をもたらす一方で、行政モニタリングとの連携や市民や小学生などの参加も可能であり、FE のスコープに合致している。水分析は各種分析の基本であり、GIS 手法と合わせて大学の環境教育の一環としてマップ作成を実施すれば、環境地球化学の基礎トレーニングになるので、多くの地球化学会会員の同位体事業への参画を募っている。

Future Earth and creation of water quality map of multi-elements and isotopes::toward base-building of environmental research for hydrosphere and pedosphere.

*T Nakano¹, T. Tayasu, I¹ (¹Research Institute for Humanity and Nature)

3C02

ヒマラヤのエーヤワディ川流域の化学風化量の再評価： 炭素循環にどのような役割を果たすのか

○眞中卓也¹、大谷壮矢¹、稲村明彦²、鈴木淳²、Thura Aung³、
Raywadee Roachanakanan⁴、石輪健樹¹、川幡穂高^{1,2}

(¹ 東京大学、² 産業技術総合研究所、³ Myanmar Engineering Society, Myanmar、⁴ Mahidol University, Thailand)

ケイ酸塩の化学風化は大気中の CO₂ を賞味で消費し、炭素循環や過去の気候変動においても重要な役割を果たしていた。例えば Raymo and Ruddiman (1992) は Sr の同位体比に着目し、特にヒマラヤで活発に起きたケイ酸塩の風化が、新生代後期の全球的な寒冷化につながったという議論をしている。ここでミャンマーのエーヤワディ川流域は、ヒマラヤの河川の中でも特異的にケ

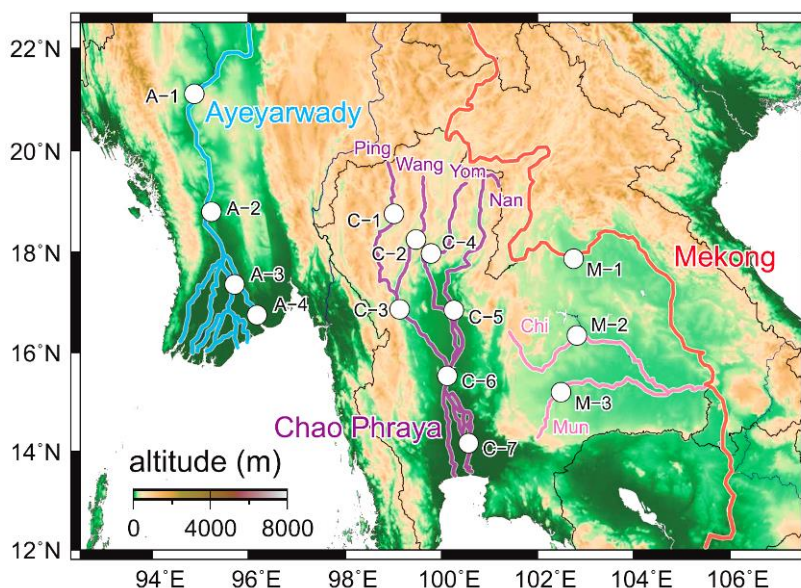


図 1 調査河川および採水地点

イ酸塩風化が卓越しているとされていた。Gaillardet et al. (1999) によると、この流域だけでヒマラヤのケイ酸塩風化に伴う CO₂ 消費量の 40% 以上を担うと考えられてきた。しかしこの河川の採水データは非常に古く、信憑性に乏しいのが実情である。私たちはヒマラヤおよび全球の炭素循環を理解するため、この河川および周囲のメコン・チャオプラヤ川で採水調査を行い (図 1)、河川水の主要イオン分析から風化岩石の復元を行った。

私たちの分析によると、エーヤワディ川流域のケイ酸塩風化に伴う CO₂ 消費量は $63\text{--}145 \times 10^9 \text{ mol yr}^{-1}$ と計算された。これは従来の見積もりの 10% 程度に過ぎない。またこれにより、ヒマラヤ全体のケイ酸塩風化に伴う CO₂ 消費量も全球の 10% 程度と再計算され、ヒマラヤ全体のケイ酸塩風化量が過大評価されていた可能性を指摘することができた。今後は風化量の時系列変動などについても着目し、ヒマラヤが炭素循環や過去の気候変動に果たした役割についても考察していきたい。

Reevaluation of chemical weathering in the Ayeyarwady river basin in the Himalayas and its impact on the global carbon cycle

*T. Manaka¹, S. Otani¹, A. Inamura², A. Suzuki², T. Aung³, R. Roachanakanan⁴, T. Ishiwa¹, and H. Kawahata^{1,2} (¹The University of Tokyo, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ³Myanmar Engineering Society, Myanmar, ⁴Mahidol University, Thailand)

バングラデシュのガンジス-ブラマプトラ-メグナ川水系の河川水と地下水における $\delta^{88}\text{Sr}$ ・ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 組成

○吉村寿紘^{1,2}、若木重行³、川幡穂高¹、真中卓也¹、鈴木淳⁴、Zakir Hossain⁵、黒田潤一郎²、石川剛志³、大河内直彦²

(¹ 東京大学・大海研、² 海洋研究開発機構・生物地球化学、³ 海洋研究開発機構・高知コア、⁴ 産業技術総合研究所・地質情報、⁵ ジョシヨール科学技術大学)

ガンジス、ブラマプトラ川はヒマラヤ・チベット高原（HTP）を源流とする世界でも屈指の大規模河川で、HTP の変成岩・変堆積岩に由来する非常に高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 組成（下流部のバングラデシュで $\sim 0.72\text{--}0.73$ ）をもつ。さらにベンガル平野の地下水からも、河川水と同程度の高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が報告されている。これらの特徴から本地域の陸水は新生代における海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の増加に寄与しているとされ、海洋への溶存 Sr 供給源として最も重要な地域のひとつである。近年、Rb 放射壊変の影響を受けない Sr 安定同位体比（ $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の千分率偏差, $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ）と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の両者を組み合わせることで、地質時代を通じた海洋の炭酸塩埋没/溶解収支の復元が提唱されているが、海洋への Sr インプットの大半を占める陸域の化学風化過程における Sr 安定同位体分別や地下水の $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 組成は十分に制約されていない。本発表ではガンジス川・ブラマプトラ川・メグナ川の河川水ならびにベンガル平野で採取した地下水の $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ・ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 組成の季節変化と面変化を報告する。試料は 2012 年の乾期と雨期（2 月・9 月）に実施した採水調査によって得られたものを用い、Sr 同位体比は JAMSTEC・高知コア研究所にてダブルスパイク法を用いた表面電離型質量分析計によって測定した。地下水は河川水と比較して高い Sr 濃度を示す。河川水ならびに地下水試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -1/Sr プロットでは、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = \sim 0.73$ で高 Sr 濃度をもつ端成分と、ベンガル平野を主な集水域にもつメグナ川と同程度の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比（ ~ 0.715 ）の混合で説明される。ガンジス、ブラマプトラ、メグナ川の $\delta^{88/86}\text{Sr}$ はそれぞれ 0.27、0.32、0.28‰で季節変化は認められなかった。また、河川の合流においても概ね保存性の挙動を示し、三河川の合流後は 0.308‰であった。地下水は 0.184 $\sim$ 0.365‰の値を取り大きな変動を示した。Sr 濃度で加重平均をとった地下水の $\delta^{88/86}\text{Sr}$ は 0.31‰で、三河川の合流後の河川水の値とほぼ一致した。このことは河川水と地下水がもつ $\delta^{88/86}\text{Sr}$ フラックスは大きく変わらないという従来の仮定を支持する結果である。

$\delta^{88/86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compositions of river- and ground-waters from Ganges-Brahmaputra-Meghna river system in Bangladesh

*T. Yoshimura^{1,2}, S. Wakaki³, H. Kawahata¹, T. Manaka¹, A. Suzuki⁴, Z. Hossain⁴, J. Kuroda², T. Ishikawa³ and N. Ohkouchi² (¹AORI・Univ. Tokyo, ²Biogeochem・JAMSTEC, ²KCC・JAMSTEC, ⁴GSJ・AIST, ⁴Jessore Sci. Tech. Univ.)

3C04

陸上微生物が形成する炭酸カルシウムの炭素・酸素同位体比変動

○ 野田典広¹

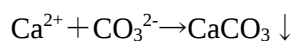
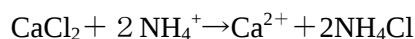
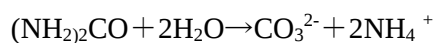
(¹ 基礎地盤コンサルタンツ株式会社)

1. はじめに

有孔虫や円石藻のように陸上の微生物にも炭酸カルシウムを生成する種が知られている。例えば、*pasteurii* や NO-A10 と呼ばれるものたちである。これらの生成する炭素・酸素安定同位体比を分析した事例は今のところない。

2. 炭酸カルシウム生成メカニズム

本技術で使用するウレアーゼ産生微生物は、(一社) 宅地防災技術協会のもつ特許第 5509471 号の発明品 (NO-A10 株) であり、尿素を加水分解することによって、アンモニアと二酸化炭素を生成する。生成した二酸化炭素は、アルカリ側で炭酸イオン (CO_3^{2-}) になる。その条件下で生成される CO_3^{2-} は加えた Ca^{2+} や Mg^{2+} と反応して炭酸塩鉱物を生成する。NO-A10 菌と尿素の反応は次の式で表される。



3. X 線回折分析結果

初期沈殿物にはカルサイトのピークがわずかにあったが、中間物、後沈殿物には、ピークが見られなかった。ほとんどがアモルファスな炭酸カルシウムであった。

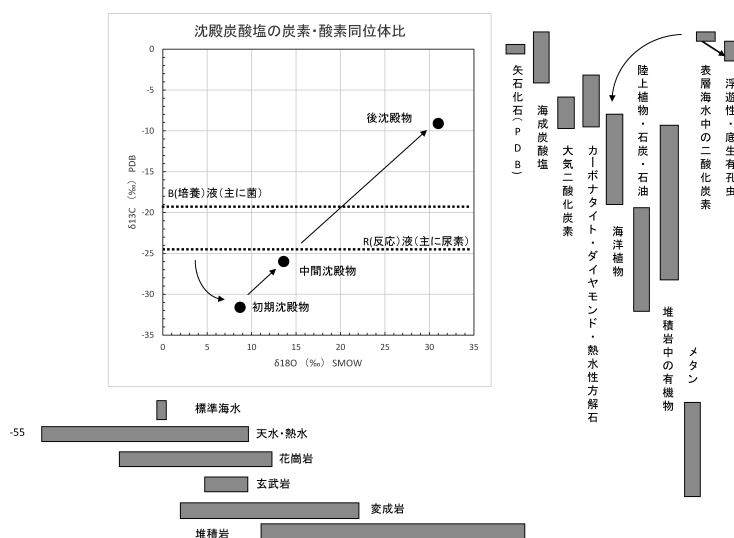
4. 安定同位体比分析

培養液と反応液を混ぜて 1 日後に沈殿した炭酸カルシウムを初期沈殿物、これらを取り除いて 2 週間後を中間沈殿物、同様に 1 ヶ月後に沈殿した炭酸カルシウムを後沈殿物とした。また、元になる尿素、NO-A10 菌も固化し、炭素同位体比も測定した。結果は、尿素の $\delta^{13}\text{C}$ は植物起源とされる数値を示した。沈殿物は、初期に軽い炭素、酸素を取り込み、その後残った重い炭素、酸素を取り込むように一直線に並んだ。これは閉じられた空間で起きている代表的な例と思われる。

NO-A10 微生物は、炭酸カルシウムを生成する反応は、光合成で有機物を生成するメカニズムに近いのではないかと可能性がある。まだデータ数が少なく、生理学上からの検知が必要である。しかしながらはっきりしていることは、閉じられた系での同位体分別が、炭素にも酸素にもはっきりと起こっており、軽質量数の同位体を優先的に取り込む性質があることである。これらは、レイリー蒸留の原理に基づくと考えられる。

Carbon and oxygen isotope composition of calcium carbonate which a land microbe forms.

*Norihiro Noda (Kiso-Jiban Consultants co., ltd.)



【目的】近年、河川において淡水魚の大量死が数多く報告されている。その原因の一つに棲息環境の劇的な変化があげられる。中でも pH 変化は水棲生物にとって重要な要因である。通常の一般的な淡水河川の pH は 5.8～8.6 程度の範囲である。しかし、夏季に採水した天野川の試料は pH が 10 近くまで達し、塩基性化していることがわかった。これまで河川の塩基性化に関する研究例は少なく、メカニズムも解明されていない。そこで本研究では、天野川において 2013、2014 年に 24 時間連続観測を実施し、夏季の河川水の pH 変化を観察するとともに、溶存酸素、栄養塩、アルカリ度、溶存態微量金属および蛍光性有機化合物 (FDOM) の変動について調査し、河川の塩基性化が環境に与える影響について考察を行った。

【方法】採水方法はポリエチレンバケツを用いて、河川表層水を採取した。気温、水温、pH、溶存酸素 (DO) は採水後ただちに簡易的に測定した。試料は測定用途によってろ過を行い、持ち帰った。栄養塩類 (硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、リン酸、ケイ酸) は吸光光度法、アルカリ度は滴定法、微量重金属類は ICP-AES 法および ICP-MS 法、蛍光性有機化合物 (FDOM) は 3 次元励起蛍光スペクトル分析法を用いて、それぞれ分析を行った。

【結果】2013、2014 年の天野川における調査のうち塩基性化が認められたのは 2013 年で pH は最大 9.65 を示した。塩基性化は高水温時に認められ、同時に DO も高濃度となった。また 2014 年に比べ 2013 年の栄養塩濃度が低かったことより、塩基性化の原因としては棲息藻類による二酸化炭素消費による光合成が考えられた。水中の pH 変化は微量重金属の溶存状態にも影響すると考え、pH と重金属濃度の関係を調査した。D-Al、D-Cr、D-Cu については pH との間に正の相関関係が認められ、pH 値の上昇により溶存種の濃度が増加する傾向を示した。D-Ni、D-Zn については負の相関関係が認められ、pH 値の上昇に伴い溶存種の濃度が減少する傾向を示した。この結果より、今回観測された pH 範囲では、ほとんどの元素が水酸化物として沈殿除掃され则认为られるが、溶存を可能とする分子種として存在することが分かった。また、蛍光性溶存有機物の分析では、IHSS のフルボ酸との比較結果から河川フルボ酸の存在が認められた。フルボ酸の蛍光強度は日射量の多い日中は低く、夜になると増加する傾向が認められた。

Studies on basification of the Amano River

Y. Nakaguchi¹, *Y. Ikeda², S. Hamaya¹, T. Asakura¹ (¹School of Science and Engineering, Kinki Univ., ²Graduate School of Engineering Sciences, Kinki Univ.)

Emilie EVEN¹, Harue MASUDA¹, Takahiro SHIBATA¹, Hitoshi CHIBA², Takafumi HIRATA³

(¹Osaka City University, ²Okayama University, ³Kyoto University)

From 2011 to 2014, 150 waters and 40 riverbed sediments were sampled and studied in small rivers of the Hokusetsu area of Osaka Prefecture where As concentrations exceed the WHO standard (10 ppb) for drinking water. As concentration of waters varied from <1 up to 38 ppb, and that of sediments ranged from < 2.5 up to 56 ppm. Distributions of As in riverwaters and riverbed sediments are concordant with each other and according to the local geology, with higher concentrations in the Paleozoic/Mesozoic sedimentary formations in contact with intrusive rocks of the Ibaraki Granitic complex.

Pyrite in the sedimentary formation concentrated As, and was presumed to be a source of As in the riverwaters (Ito et al., 2003). Data of $\delta^{34}\text{S}$ of the pyrite (-8.8 to +1.4 ‰_{CDT}) in the sedimentary rocks near these granitoids fall in the typical range of the isotopic ratios of granitic rocks and sulfide ore minerals of plutonic origin in the Sanyo belt, suggesting that the sedimentary rocks were disseminated with sulfides in association with the magmatic activities.

Results from LA-ICP-MS imaging confirmed that the sulfides in the disseminated rocks contains the elements (Cu, Fe, As, Zn, Au) that are commonly found in sulfide ore minerals such as chalcopyrite, cassiterite, sphalerite in hydrothermal ore bodies deposited associating with intruding magma during the Late Cretaceous in the study area.

Combining the above results, the As-rich pyrite as a contaminant source of riverwaters would be formed via hydrothermal activities during contact metamorphism, in which the magmatic body intruded into the sedimentary formation. This study documents that local magmatic and the associated hydrothermal activities are important process to concentrate As in the sedimentary formation.

Sulfide origin of arsenic and associated elements in rivers of the Hokusetsu area, Osaka prefecture, Japan.

Emilie EVEN¹, Harue MASUDA¹, Takahiro SHIBATA¹, Aki NOJIMA¹, Hitoshi CHIBA², Takafumi HIRATA³ (¹Osaka City University, ²Okayama University, ³Kyoto University)

○新谷毅、益田晴恵、三田村宗樹、根本達也、岡崎香生里
(大市大院理)

大阪平野は厚さ 1500m に達する堆積物からなる構造盆地である。大阪層群と呼ばれるこの堆積物には豊富な地下水が賦存している。私たちは大阪府域の地下水の水質の 3 次元可視化を目的として研究を進めてきた。その結果、大阪平野中央部の大阪層群最下層から基盤岩にかけて高塩濃度地下水が多く分布することが明らかになりつつある。本報告ではその高塩濃度地下水の起源について検討した。

大阪平野に帯水する高塩濃度地下水のうち、大阪層群上半部の海成粘土層を含む地層中に帯水するものは、明らかに海水と天水の混合線上にプロットされる。一方で、平野の下半部の淡水成層からなる地層の下部から基盤岩中に出現する高塩濃度塩水の水素・酸素安定同位体比の関係は一見海水と天水の混合線を示す。明らかな酸素同位体比シフトは観察されない。しかし、海水との混合では説明できない程度に、酸素と水素の同位体比が、塩濃度に比して小さい。例えば、水素同位体比は、塩濃度が 5000mg/L より低い場合には -60‰ ～ -35‰ の範囲で変動するが、塩濃度が 15000mg/L まで増加するにしたがって -45‰ あたりに収束する。このとき、酸素同位体比は -6‰ ～ -7‰ である。このような塩水は、生駒山地に近い内陸部の活断層に近い場所にも出現することもある。このことは、活断層を経路として海進時に海水が堆積盆の深部にまで流入した可能性を示唆している。同位体比が小さくなることは、水-岩石比が小さい条件下で、海水が基盤岩（花崗岩）と反応したことを示しているのかもしれない。

大阪府南部や北部の山間には、二酸化炭素を含む塩水が湧出することが以前から知られており、有馬温泉の高濃度塩水との共通性が指摘されてきた。また、上町台地より西の大阪平野深部の高塩濃度地下水のヘリウム同位体比が、有馬温泉に近い値を持つことが知られている (Morikawa et al., 2008)。しかし、現時点では、大阪平野深部の高塩濃度地下水と有馬型塩水との関係は不明である。

Sources of saline groundwater in the deep part of Osaka Basin

*T. Shintani, H. Masuda, M. Mitamura, T. Nemoto, and K. Okazaki
(Graduate school of science, Osaka city Univ.)

*萩原直樹¹、千賀康弘¹
(¹ 東海大海洋)

はじめに

フィリピン海プレートによるユーラシアプレートへの衝突エネルギーによりマグマ活動が活発化してできた富士山は、約 10 万年前から噴火活動が行われ、風化し粘土化した古富士層の上に約 1 万年前から新富士層を形成した溶岩層が重なっている。この溶岩層は玄武岩質で流動性が高く裾野面積を大きくするだけでなく水を大量に含むことが多いため水蒸気や火山性ガスにより発砲しやすくそれらの抜けた後は溶岩表面がガサガサのクリンカー状になり富士山の高所に降った雪や雨水を通し長い年月をかけて伏流水として地下水脈を流れて湧き出してくる。これら多くの湧水の栄養塩特性の把握を試みた。

方法

富士山周辺には東から反時計回りに、柿田川湧水群、御殿場湧水群、忍野八海、猪之頭湧水群、白糸の滝、富士宮湧水群が存在する。これらの湧水をサンプリングし、ケイ酸塩やリン酸塩をモリブデン法で比色定量した。

結果

講演要旨では湧水データの多いケイ酸塩を中心に結果を報告する。

1. 東部地区：約 1 万年前に山頂から大量の溶岩が流れて厚さ 30 m の三島溶岩層を形成した。溶岩層のクリンカー状の透水層を通して湧き出したものを高い所から並べると御殿場周辺のケイ酸塩は 420～490 μM で、少し下った裾野周辺では 500～520 μM 、もっとも下った柿田川では 620～660 μM となっていた。
2. 忍野八海：最大容積と湧水量を持つ涌池は 650 μM 、最小面積でバイカモの美しいお釜池は 680 μM 、ショウブ（サトイモ科）とキショウブ（アヤメ科）が美しい菖蒲池は 690 μM 、底抜池は 625 μM 、濁池は 660 μM 、鏡池は 660 μM 、銚子池は 690 μM 、最大面積を持ち一つだけ離れた場所にある出口池は 565 μM であった。
3. 富士宮湧水群：猪之頭湧水群では 500～550 μM 、古富士泥流層の上を流れてきて 3 層の玄武岩溶岩が重なっている白糸ノ滝では 630～650 μM 、大中里のよしま池では 680～700 μM 、大宮溶岩 7 層から湧き出す涌玉池では 670～690 μM であった。

Theme title

Nutrient characteristics of spring waters around Fuji Volcano

*N. Hagiwara¹, Y. Senga¹ (¹Fac. of Marine Science and Technology, Tokai Univ.,)

3C09

富栄養湖沼千葉県手賀沼におけるメタン収支

○時枝隆之¹、谷口雄哉^{1,2}、葛西真由子¹、伊波はるな¹、
小菅瞭吾¹、中山典子³

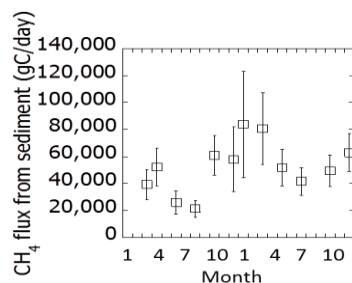
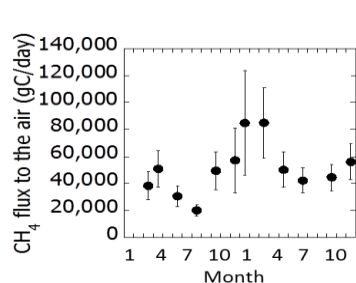
(¹気象大学校、²名瀬測候所、³東大大気海洋研)

富栄養化した湖沼では生物生産性が高まり、湖底、ときには湖水中で還元的環境が発達する。還元的環境で生成したメタンが湖水中メタン濃度を上げ、大気へと大量のメタンを放出することが期待される。陸水域から大気へのメタンや二酸化炭素といった温室効果気体の放出は、陸域が大気から吸収する二酸化炭素を帳消しにすることになるので、その量の把握は重要である (Desai et al. 2015)。本講演では日本を代表する富栄養湖沼、千葉県手賀沼内に 20 の観測点を設けメタン観測を実施し得られた大気へのメタン放出量とその変動要因について報告する。

表面湖水中の溶存メタン濃度は、どの時期、どの観測点においても大気メタンに対し過飽和状態 (400–87,000%) にあり、大気へのメタン放出源となっていた。メタン放出速度は秋季、冬季に増加し、年平均では 12.7 ± 1.4 (mgC-CH₄/m²/day) と見積もられた。この値は、Bastviken et al. (2011)が見積もった世界の湖沼からのメタン放出速度の 2 倍に相当する。

湖水中では無酸素水は見いだされなかったもので、湖水のメタンの供給源としては、流入河川と湖底堆積物、また、除去源としては流出河川と大気、それに湖水中でのメタン酸化細菌による生物学的酸化がある。手賀沼湖水の高濃度メタンの要因を知るために 1 ボックスモデルを適用した。得られた結果は以下の通りである。

- ・富栄養湖沼の特徴を反映して、湖水に存在するメタンの多くは湖底堆積物から溶出したものである。
- ・湖水に供給されたメタンの多くは、速やかに大気へと放出されている。(湖水でのメタンの平均滞留時間は 1 日程度)
- ・湖水中での生物学的メタンの酸化除去は夏季から秋季にかけて増加し、全供給量の 2 割程度を水中から除去する時期もある。



左図：大気へのメタン放出速度

右図：湖底堆積物から湖水への
メタン溶出速度

Methane budget in eutrophic lake, Lake Tega

*T. Tokieda¹, Y. Taniguchi^{1,2}, M. Kasai¹, H. Inami¹, R. Kosuge¹ and N. Nakayama³

(¹Meteorological College, JMA, ²Naze Weather Station, JMA, ³AORI, Univ. Tokyo)

○菊地哲郎¹、藤井 学¹、吉村千洋¹(¹ 東京工大院理工学研究科)

水圏における微量金属の反応性、生物利用性および移動性は、溶存有機物(DOM)との錯形成に強く支配されることが知られている。近年の研究で、DOM 分子中の芳香族構造およびその近傍に位置する配位子が、微量金属(Fe, Cu, Zn 等)との錯形成に強く関与することが示されている。^{1,2)} しかし、これらの研究では化学的に抽出した DOM を用い、環境条件(pH, イオン強度, 水温等)が一定の下で実験を行っており、得られた知見が実環境にそのまま適用可能かどうかについては疑問が残る。そこで本研究では、相模川流域(神奈川県, 山梨県)を対象に、自然水(河川水, ダム湖水)および下水処理水中の微量金属の溶解性と DOM の分子特性との関係について明らかにすることを目的として、モニタリング調査を行った。

2013 年 12 月～2014 年 11 月の 1 年間、相模川水系の河川水(12 地点)およびダム湖水(2 地点)、ならびに流域内の 2 ヶ所の下水処理場において処理水を 2 ヶ月毎に採取した。フィルターろ過(< 0.45 μm)した試料について、溶存態微量金属濃度([Me]_T; Me: Fe, Cu, Zn)および溶存有機態炭素濃度([DOC])を、ICP-MS および TOC 計によりそれぞれ定量した。また、試料の吸光スペクトルを紫外可視分光光度計により測定し、SUVA₂₅₄ (DOM の芳香族性[DOM 構成炭素に占める芳香族炭素の割合]の指標)および S₂₇₅₋₂₉₅ (DOM 分子量の指標)を算出した。さらに、FI (DOM の起源[陸域由来, 水圏での生物生産由来]に関する指標)を分光蛍光光度計により測定・算出した。

採取・分析した全ての試料を対象に、[DOC]で標準化した[Me]_T ([Me]_T/[DOC])と各 DOM 指標との関係を調べた結果、Cu と Fe については SUVA₂₅₄ および S₂₇₅₋₂₉₅ と有意な相関が認められ、特に SUVA₂₅₄ との間に強い正の相関が見られた。化学平衡スペシエーションモデルによる計算の結果、多くの試料において、これらの金属の大部分は DOM 錯体として存在していると推定された。以上のことから、環境条件が異なる様々な自然水および処理水において、単位量の DOM と錯形成する微量金属(Cu, Fe)の量は、DOM の芳香族性により一義的に規定されることが明らかとなった。

引用文献

1) Baken et al. (2011), *Environ. Sci. Technol.*, **45**(7), 2584-2590. 2) Fujii et al. (2014), *Environ. Sci. Technol.*, **48**(8), 4414-4424.

Effect of molecular properties of dissolved organic matter on trace metal solubility in natural waters and wastewater effluents

*T. Kikuchi¹, M. Fujii¹, C. Yoshimura¹ (¹Graduate School Eng., Tokyo Inst. Technol.)

○橋本洋平¹, 古屋光啓¹, 山口紀子²

(¹東京農工大学, ²農業環境技術研究所)

微量ではあるが土壌に普遍的に存在しているカドミウム (Cd) は、イネに吸収されやすくコメに蓄積することから、日本を含めて世界的にコメの消費量が多い地域では問題となっている。土壌からイネへの Cd の移行には、土壌中での Cd の化学形態が密接に関係しており、土壌の還元に伴う硫化カドミウム (CdS) の生成によってイネへの吸収が抑制されることが、1970 年代から日本の研究者らによって指摘されている。既往の研究では、土壌溶液中の Cd の化学種を熱力学平衡計算によって推定することによって、Cd の溶解性ならびにイネへの潜在的な移行特性が検討されていた。しかし、土壌の酸化還元電位が理論的に CdS を生成し得る条件であっても、実際の土壌中に CdS が存在しない場合があることが、放射光を光源とする X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析によって明らかにされた (古屋ら 2015)。また、土壌の還元が進行することによって、CdS の生成は促進されるが、その割合は多くても全 Cd の 50% 程度であり、他の Cd は土壌の粘土鉱物に吸着して存在していることも確認された (Hashimoto and Yamaguchi, 2013)。このように、XAFS 法の普及によって土壌中の Cd を直接分析することが可能になり、水田土壌中の Cd の化学形態に関する知見が蓄積されつつある。これまでの研究において、土壌の酸化還元電位 (Eh) の経時的な低下あるいは上昇に伴う CdS の生成変化、ならびに土壌の硫黄 (S) の化学種との関係性についての検討はなされていない。この知見は、イネの栽培期間 (湛水, 還元) ならびに収穫後の排水期間 (酸化) に CdS の連続的な変化を追跡することによって、イネの栽培期間ならびに次の栽培作物への Cd の潜在的な利用性を評価するうえで重要になる。また、既往の研究の多くは、イネが存在しない土壌を対象としているため、イネ根圏土壌における Cd の化学形態と地上部組織への吸収挙動を明らかにすることも重要な課題として挙げられる。これらの未解明な点を明らかにすることを目的として、土壌中の Cd を XAFS 法および X 線蛍光マッピング (μ -XRF) 法を適用した研究を紹介する。

分類が同じで S 濃度が異なる土壌、および分類が異なる水田土壌 (黒ボク土, 灰色低地土) に、Cd を添加して模擬汚染土壌を調製し、土壌を湛水して還元状態を維持した (29 日間)。その後土壌から排水し、21 日間酸化状態で培養した。CdS の生成に関わる土壌の Eh を継続して測定した。培養中は定期的に土壌を採取し、0.1M HCl 溶出試験 (Cd 溶解性の評価) と、土壌中の Cd ならびに S の化学種を XAFS 法によって測定した (BL01B1 at SPring-8, and BL11B at Photon Factory)。イネを栽培した条件でも類似の実験を実施し、イネの栽培期間終了後に根を含む土壌の薄片を作成し、根圏の微小領域にお

ける Cd の化学形態と根の位置関係について検討した (BL37XU at SPring-8).

土壌の S 濃度が異なる場合、S 濃度が高い土壌の方が、還元培養期間を通じて Cd の溶出量が小さく、CdS の存在割合が高いことが XAFS 分析によって確認された。S 濃度が高い土壌では、還元培養後に酸化数の小さい S の化学種の占める割合が大きいことが判明し、CdS の生成量と関係していることが示唆された。

分類が異なる土壌について培養後の CdS の生成を比較したところ、灰色低地土は湛水培養終了時 (29 日目) に CdS の割合が、土壌に存在する Cd の約 90% に達していた。しかし、黒ボク土では CdS の生成割合が 50% 程度であった。CdS の生成割合の違いは、土壌の Eh 値が還元領域 ($< 0 \text{ mV}$) を遷移した期間の長さに起因すると考えられる。その後の落水培養 (酸化過程) においても、CdS の溶解は土壌 Eh の上昇と調和的な挙動が見られた。土壌から排水し酸化が進んだ環境では (50 日)、黒ボク土において CdS は同定されなかったが、灰色低地土では全体の 30% が CdS として残存していた。土壌溶液中に溶存している S の濃度は、期間全体を通じて灰色低地土が高く推移したことが、CdS の生成を促した要因であると推測されるが、他の要因を排除するものではない。これらの結果から、土壌の CdS の生成は、酸化還元電位が最も重要な規定要因であること、ならびに S の化学種がより還元的である方が促進されることが明らかにされた。

イネを栽培した土壌の Cd は、根の周囲に集積していることが $\mu\text{-XRF}$ 分析によって確認された。イネの根は通気組織があり、地上部組織から酸素が送り込まれるため、根圏土壌は微視的にみると酸化的环境であることが考えられる。しかし、土壌の水分状態に関わらず、CdS がイネの栽培期間を通じて根圏土壌で確認された。土壌から水を排除し含水率を低下させた酸化的环境な土壌であっても、土壌の還元時に生成した CdS が残存しつづけていることも確認された。ただし、残存していたのは CdS の他に、土壌中における亜鉛 (Zn) と Cd の固溶体 (e.g., $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$) である可能性も考えられる。

参考文献 : Hashimoto, Y., and N. Yamaguchi. 2013. Soil Sci Soc Am J 77:1189-1198. 古屋ら (2015) 土壌肥料学雑誌, 86:139-146

Chemical speciation of cadmium in relation to the redox state of paddy soils

*Y. Hashimoto¹, M. Furuya¹, N. Yamaguchi² (¹Tokyo University of Agriculture and Technology,

²National Institute for Agro-Environmental Sciences)

○ 大森 禎子¹、岩崎 真理²(¹元東邦大学、²足利工業大学附属高校)

化石燃料の燃焼による二酸化炭素の増加で地球温暖化が進行しているが、二酸化炭素の排出量に比例して硫黄酸化物も排出している。化石燃料は産業革命で使用され始め、アイスランドの 1785 年のアイスコアから硫酸イオンが測定され¹⁾、それ以来世界中で化石燃料は燃焼を続けている。硫酸は雨や雪に溶解して落ちない限り、鯉のぼりは風がある限り泳いでいるように大気中に蓄積される。硫酸は、偏西風や極渦の通過道の樹木には風の通過量に比例して付着し、雨で根元に落とされて土壌の金属成分を溶解性金属硫酸塩にする。雨で溶出した金属イオンは樹木に吸収されて、樹木の中のリン酸化合物からリン酸を奪い不溶性の金属リン酸塩になる^{2,3)}。その結果、樹木はリン酸不足と同じ現象に成る。樹木は、光合成でアデノシン三リン酸の働きで二酸化炭素を糖に変換して生長するが、リン酸が金属イオンに奪われれば衰退する。また、樹木に含まれるタンニンは、金属イオンと化合力が強く、化合すると防虫効果を失い、虫は進入し易くなり大発生して樹木は枯れる。

樹木は二酸化炭素を吸収して成長し、廃材を炭化して炭にすると、炭は燃焼しない限り、二酸化炭素にならない。樹木は生長のために必要で吸収した Na, K, Ca, Mg 等は炭酸塩となって炭の中に残り、雨水がかかると水酸化物イオンを溶出して、酸性土壌を中和し、金属イオンは金属水酸化物になり樹木が吸収できなくなり、マツ枯れやナラ枯れは救われる。

樹木の立ち枯れは、北半球では大陸の汚染地を通過した偏西風により、日本海沿岸から北海道の針葉樹や広葉樹を枯らしながら、太平洋を越えてカナダのブリテッシュコロンビア州の針葉樹を枯らし始めている(2009)⁴⁾。アメリカでは五大湖からニューヨークの間のアデロンダック地方のバルサモミは 80%枯れている(1999.8)。南半球では、南極周囲を吹く極渦の通過するアルゼンチン・フェゴ島の南極ブナは、風の通過道は全滅で、40 年前の山火事跡(300 m×8 km)は草がない(1999.12)。焼き畑農業は樹木の灰の成分や腐葉土が養分となって成り立つが、大気汚染物の影響が続く限り、破壊された土壌は自然再生が不可能である。ニュージーランド南島の南北に延びる山脈の西側は南極に近いほど樹木は全滅状態で、枯れ木からぶら下がりて生育しているサルオガセの水による溶出液の硫酸イオン濃度は、林縁は原生林内のものより 65 倍高く、硝酸イオン濃度は 0 で、pH が低いことから、立ち枯れの原因は風送される硫酸によると考えられる(2001.12)。

樹木は日光以外のエネルギーを使用しないで二酸化炭素を吸収して削減できるが、その樹木は、樹種に関係なく世界中で枯れが進んでいる。硫黄酸化物削減の国際的条約が必要である。

文献: 1) 渡邊興亜, 山本秀明, 牛尾収輝, 森本真司 (2003) 遺伝, 別冊 17 号, p.58-68.;

2) 大森禎子, 岩崎真理 (2010) 木質炭化学会誌, 7, 3-11.

3) 大森禎子 (2013) 日本奥山学会誌, 1, p.3-18.

4) 環境異変 (2009) 共同通信社発行.

The relation of withering of global warming and trees

T.Oomori¹, M.Iwasaki² (¹Department of Science, Toho University (former), ²A Comprehensive School affiliated with Ashikaga Institute of Technology)

マーシャル諸島マジュロ環礁の
土壌中の元素の鉛直分布○ 伊藤理彩¹、高橋嘉夫¹、為則雄祐²、山口徹³(¹ 東京大学、² 高輝度光科学研究センター、³ 慶應義塾大学)

[はじめに]

環礁は標高が低く、自然災害などの影響を受けやすいことから、人類の居住には厳しい環境だと考えられてきたが、マーシャル諸島マジュロ環礁では、2000 年以上も前から人類の居住が確認されている(Yamaguchi et al., 2009)。しかしその人間活動に結びつく土壌の発達の詳細な過程については不明な点が多い。そこで本研究では、人が移り住んだことが、土壌発達の過程にどのような影響をもたらしたのかを明らかにするため、土壌中の主成分元素および微量元素の鉛直分布を調査し、その詳細な化学形態についても分析を行った。

[試料・測定方法]

マジュロ環礁で最大の面積をもつローラ島、その北方に位置するジェルト島、またその東に位置するカラリン島の中心部にそれぞれトレンチを掘り、試料はその壁面より採取した。各島において特に3層以上から、炭化物などの人の居住の痕跡を示す遺物が見つかっている。土壌中の主要元素および微量元素の鉛直分布は、蛍光 X 線分計(XRF)および誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)で測定した。また、土壌粒子中の元素分布は、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、土壌中のリン化学種の特定のために SPring-8 BL27XU で μ -XRF-XAFS の測定を行った。

[結果と考察]

XRF の結果から、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、リン(P)は深度と共に減少することがわかった。対照的に堆積物の主要構成物である有孔虫に含まれる Mg は増加傾向にあった。また、上層から検出された P は、SEM 観察から粒子の内部に点状に分布していることが分かった。下層では有孔虫そのものに含まれる P の割合が大きいのに対し、上層では風化した有孔虫の空隙に P などの他の元素が混入し、相対的に Mg の割合が減少したことが示唆された。 μ -XAFS 解析により、土壌中の P はアパタイト以外に有機リンとして存在していることがわかった。ICP-MS による微量元素分析の結果、人為的影響が大きいと考えられる上層において、亜鉛(Zn)などの微量元素の濃度が高い傾向が見られた。本発表では、これらの元素の鉛直分布、各元素の地殻存在度に対する濃縮率を示す Enrichment Factor(EF)の傾向、各元素の起源について考察すると共に、これらが人間活動の指標として利用できる可能性について議論する予定である。

Vertical Distribution of Elements in Soil in Majuro Atoll, Marshall Islands

*L. Ito¹, Y. Takahashi¹, Y. Tamenori², T. Yamaguchi³ (¹Graduate School of Science, The University of Tokyo, ²JASRI/SPring-8, ³Keio University)

廃電気・電子製品野焼き土壌におけるダイオキシン類縁化合物と重金属類の相互作用

○藤森崇¹、板井啓明²、後藤哲智²、Asante Kwado A³、大塚将成²、高橋真²、田辺信介²

(¹京都大学、²愛媛大学、³CSIR Water Research Institute)

【はじめに】近年、先進国から途上国への廃電気・電子製品（E-waste）の移動に伴い、途上国での非管理型の E-waste リサイクル由来の環境汚染が問題視されている。リサイクル活動の中でも、銅等の有価金属回収や減容化などの目的で行われている E-waste 野焼きは、ダイオキシン類縁化合物（DRCs）および重金属類の高濃度排出源となっている。野焼きによる DRCs の生成は、E-waste に使用されるポリ塩化ビニル（PVC）、臭素化難燃剤（BFRs）等の熱・光分解で生じていると考えられるが、これ以外にも重金属の触媒様作用により DRCs の生成が促進されている可能性がある。本研究では、E-waste 野焼き土壌に対して DRCs および重金属類を定量し、また、重金属類の化学形態を同定することで、DRCs と重金属類の相互作用を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】2010 年 8 月にガーナの Agbogbloshie において E-waste 野焼き土壌を採取した。1 m² 中 5 地点の表層土壌（0-2 cm）を混合したものを 1 試料とした。同一試料に関する重金属類（Cu, Pb, Zn 等）の既報値[1]に基づき、10 試料を選定した（E1-E10）。DRCs として、塩素化ダイオキシン類（PCDD/Fs, DL-PCBs）、臭素化ダイオキシン類（PBDD/Fs）、および一臭素化・ポリ塩素化ダイオキシン類（MoB-PCDD/Fs）を GC-HRMS により定量した。Cu, Pb, Zn の X 線吸収微細近傍構造（XANES）は、フォトンファクトリー（つくば）の BL9C および 12C で測定した。

【結果と考察】10 種類の E-waste 野焼き土壌全てにおいて DRCs および重金属類による重篤な汚染が確認された。濃度パターンを用いたクラスター分析、主成分分析の結果、Cu および Pb が DRCs と同一グループに属することが分かった。相関分析の結果、特に Cu はフラン類（PCDFs, PBDFs, MoB-PCDFs）の生成に関与している可能性が高いことが明らかとなった。XANES スペクトルの線形重ね合せにより、Cu, Pb, Zn の化学形態を同定した結果、主に塩化物（CuCl₂, CuCl, Cu₂(OH)₃Cl; PbCl₂; ZnCl₂）として存在していると考えられた。これは、ケーブル被膜に使用される PVC 等の塩素含有物の熱分解で生成する塩化水素によるものと推測された。また、CuCl が複数の DRCs と有意な正の相関を示したことから、Cu の触媒様機構 [2,3]による DRCs 生成が示唆された。

【参考文献】[1] Itai et al. (2014) *Sci. Tot. Environ.* 470-471, 707. [2] Takaoka et al. (2005) *Environ. Sci. Technol.* 39, 5878. [3] Fujimori and Takaoka (2009) *Environ. Sci. Technol.* 43, 8053.

【謝辞】本研究は、科研費・若手（A）（26701012）等により実施された。

Interplay of Dioxin-Related Compounds and Heavy Metals in E-Waste Open Burning Soil

*T. Fujimori¹, T. Itai¹, A. Goto², K. A. Asante², M. Otsuka², S. Takahashi² and S. Tanabe²
(¹Kyoto Univ., ²Ehime Univ., ³CSIR Water Research Institute)