

報 文

## 石川県旧銅鉱山下の河川における付着珪藻群集の分布と 化学種分析からみた重金属汚染状態

山田 隆史<sup>1</sup>, 墨田 迪彰<sup>2</sup>, 中西 良明<sup>1</sup>, 本浄 高治<sup>®1</sup>

Heavy-metal pollution and its state in the diatom distribution along  
with heavy-metal speciation in rivers at the feet of  
old copper mines, Ishikawa prefecture

Takashi YAMADA<sup>1</sup>, Michiaki SUMITA<sup>2</sup>, Yoshiaki NAKANISHI<sup>1</sup> and Takaharu HONJO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

<sup>2</sup> 86, Kamimotoori-machi, Komatsu-shi, Ishikawa 923-0955

(Received 18 March 2004, Accepted 4 June 2004)

In this study, we tried to solve heavy-metal pollution and its state in rivers from both chemical and biological viewpoints. The sediment (sediment on the river bed and attached substances, etc.) was taken in rivers at the feet of old copper mines, Ishikawa prefecture. Its wet ashing and sequential extraction were performed. The total copper content and the copper contents of all fractions containing the types of associations between copper and the sediment were determined. The diatom taxa, growing in attached substances on psephite, were also identified. As a result, the correlation between the ratio of the exchangeable fraction (*e.g.* ion-exchangeable chemical species and carbonate) to the total contents of copper and the relative abundance (as the ratio of the number of each taxon to the total number of diatom) of *Achnanthes minutissima*, which is specified as an indicator diatom of heavy-metal pollution, was observed. The exchangeable fraction contained toxic species of copper. It seems that they have an effect on biota containing diatom in rivers.

**Keywords** : heavy-metal pollution; chemical species; sequential extraction; diatom.

### 1 緒 言

堆積物は、無機汚染や有機汚染の原因となる重金属、ポリ塩素化ビフェニル (PCB)、農薬、大腸菌、ウイルス等を含み、水系における汚染物質の輸送源や起源として認識されている<sup>1)</sup>。

この中で、重金属汚染は、金属鉱業における鉱山廃水が主な原因として挙げられている。また、他の一般産業公害と異なり、事業活動が終了した後でも坑口からの排水、集

積場からの浸透水に含まれる重金属が流出することがある。この状況を見れば、重金属汚染された河川中で生育する魚やその土壌で収穫される農作物に重金属が蓄積され、漁業被害や農作物被害を引き起こし、食物連鎖により、これらを摂取することで人の健康被害も生じ、深刻な社会問題になる恐れがある。したがって、この鉱毒被害を未然に防ぐために、汚染の度合いや生態系への影響といった重金属汚染状態を詳細に解明することは重要である。

本研究では、河川における重金属汚染状態を化学的視点と生物学的視点から解明することを目的として、石川県内にある旧鉱山下の河川において採取した堆積物 (河床泥と礫石上の付着物等) 中の重金属と、礫石上の付着物中の珪

<sup>1</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科: 920-1192 石川県金沢市角間町

<sup>2</sup> 923-0955 石川県小松市上本折町 86

藻群集を調べた。ここで、付着藻類中の珪藻は、特殊な環境に適応又は耐性を有する種が多く、一定の環境を示す指標生物として知られている。*Achnanthes minutissima* は、有機汚濁や無機汚濁が生じている河川で群生しており、多くの汚濁は有機汚濁であり、無機汚濁は鉱山廃水や温泉に限られている<sup>2)3)</sup>。この *Achnanthes minutissima* を重金属汚染の指標として用い、珪藻群集の種が全珪藻の中で占める割合と重金属汚染の度合いの関係を検討した。

以前の研究で、中西ら<sup>4)</sup>は、河川水、堆積物中の各重金属（銅、亜鉛、鉛及びカドミウム等）の全含有量と *Achnanthes minutissima* の生育状態との相互関係を調べ、重金属汚染状態を検討した。また、*Achnanthes minutissima* の細胞表面の蛍光 X 線分析を行った結果、細胞表面に重金属が存在していたので、この珪藻種が重金属の取り込みに関与していることを確認した。

しかし、堆積物中の重金属汚染による生態毒性や危険性を評価するためには、重金属と堆積物との結合形（各金属の化学形）を調べる必要がある<sup>1)</sup>。

本研究では、連続抽出法<sup>5)~9)</sup>を用いて、銅と堆積物との様々な結合形を抽出し、定量を行った。この方法では、指標珪藻種 *Achnanthes minutissima* に有毒な炭酸塩等の銅イオンの交換成分を効果的に抽出できるので、河川における重金属汚染を化学的視点と生物学的視点から解明することを試みた。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

河川水の pH 値と電気伝導度を測定するために、pH 計（堀場製 B-212）と電気伝導度計（堀場製 B-173）を用いた。試料の前処理等に、遠心分離機（トミー精工製 LC-100）と電気乾燥機（ヤマト科学製 DH-41）を用いた。試料のひょう量に、電子てんびん（SARTORIUS 製 1207 MP2-8）を用いた。堆積物を全分解するために、迅速試料分解装置（三菱化成製 QD-01）を用いた。分解後、残渣から金属を浸出させるために超音波洗浄器（本多電子製 W-103T）を用いた。連続抽出操作において、レシプロ式シェーカー（タイテック製 SR-2）を用いた。加熱の際には、ウォーターバス（東洋製作所製 WH-12）を用いた。試料溶液中の銅濃度を測定するために、ゼーマン補正装置を備え付けたフレイム原子吸光光度計（FAAS、日立製 Z-6100）を用いた。

### 2.2 試 薬

堆積物を全分解するために、硝酸（精密分析用）と過塩素酸（有害金属測定用）を用いた。SM&T 連続抽出法に用いる試薬は以下のように調製した<sup>5)~9)</sup>。

0.11 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 酢酸（特級）6.3 ml を 1 l の水で希

釈した。

0.1 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ : 塩酸ヒドロキシルアミン（特級）6.95 g を約 900 ml の水に溶かし、pH 2.0 になるまで硝酸を加え、1 l の水で希釈した。この溶液は、常に抽出を行うときに調製する。

8.8 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 30% 過酸化水素水（特級）を用いた。

1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ : 酢酸アンモニウム 77.08 g を約 800 ml の水に溶解し、pH 2.0 になるまで硝酸を加え、1 l の水で希釈した。

銅濃度を測定する際に用いる検量溶液を、銅標準液（原子吸光分析用、1 mg/ml）を 0.1 M  $\text{HNO}_3$  で適当に希釈することで調製した。すべての希釈及び実験操作には、蒸留し、イオン交換樹脂（Barnstead NANOpure システム）に通した水を使用した。珪藻を同定するための永久プレパラートの作製に過マンガン酸カリウム（1 級）、硫酸（1 級）、標本用封入剤（キシレン含有量 45%）を用いた。

### 2.3 試 料

試料採取は、天候の良い日に石川県内の 6 つの旧鉱山（尾小屋、遊泉寺、金平、鍋戸、中島、阿手）周辺の河川で行った（Fig. 1）。この 6 つ旧鉱山はすべて銅山であった。試料は、以前に報告されている手順に従って処理した<sup>10)~13)</sup>。

付着物：水深 30~40 cm にあり、水面とほぼ平行な礫石を数個採取して、その表面に付着している物質をナイロンブラシでこすり取った。研究室に持ち帰り、この付着物を化学分析用と珪藻同定用に分けた。この付着物は、藻類（珪藻、藍藻、緑藻等）、他の微生物（バクテリア等）、シルト（粒径：約 10  $\mu\text{m}$ ）から成っている。

河床泥：水深 30~40 cm の河川中の堆積物を水と一緒にポリエチレン容器に取り、浮遊している細かい粒子だけを採取した。

化学分析を行うために、河床泥と付着物を電気乾燥機で乾燥させた（50℃、1~2 日）。乾燥後、試料を均一化し、保存した。

### 2.4 分析手順

**2.4.1 全分解** 重金属の全含有量を測定するための全分解の手順は次のように行った。約 10~20 mg の乾燥試料を量り取り、試験管に入れた。硝酸 1 ml を加えて、試験管を迅速試料分解装置中にセットし、出力 50%（350 W）で 30 分間マイクロ波照射を行った。その後、混酸（硝酸：過塩素酸 = 3 : 1 v/v）を 1 ml 加え、出力 50% で 30 分間、引き続き出力 100%（700 W）で 30 分間マイクロ波照射を行った。この時点で分解していない試料には再度混酸を加えて、出力 100% で 30 分間マイクロ波照射を行った。試料が完全に分解されるまでこの操作を繰り返す。

た。試験管を放冷した後、残渣に 2 M の硝酸 1 ml を少量加えて超音波処理を行うことにより、重金属を溶出させた。ケイ酸質の白色結晶を除去するために、その懸濁液をセルロースメンブランフィルター (MILLIPORE 製 0.45 μm HA) に通して減圧濾過した。濾液をメスフラスコに入れ、0.1 M 硝酸溶液になるように、適量の硝酸を加えて定容とした。

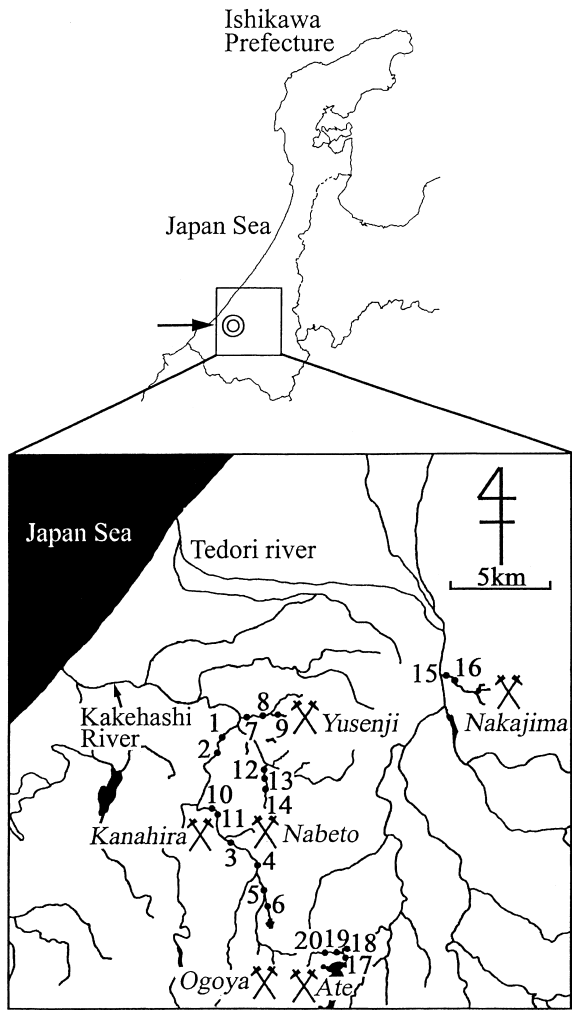


Fig. 1 Sampling sites  
 X : old mine, ● : site number

**2.4.2 連続抽出** 堆積物と様々な形で結合している重金属をそれぞれ定量するために、SM&T (standards, measurement and testing programme) 連続抽出スキームや他の文献を参考に、連続抽出を行った (Table 1)<sup>5)~9)</sup>。手順の概要を以下に示す。

(1) 第 1 段階 (交換性成分を抽出): 約 0.2~0.5 g の乾燥試料を量り取り、遠心管に移した。0.11 M CH<sub>3</sub>COOH 20 ml を加え、16 時間室温で振とうした。その後、3000 rpm で 20 分間遠心分離した。上澄み部分を取り、メスフラスコに加えた。洗浄のために、残渣に蒸留脱イオン水 5 ml を加え、再度遠心分離した。上澄み部分を同じメスフラスコに加えて、定容にした。

(2) 第 2 段階 (還元性成分を抽出): 第 1 段階の残渣に 0.1 M NH<sub>2</sub>OH·HCl 20 ml を加え、第 1 段階と同様に抽出を行った。

(3) 第 3 段階 (酸化性成分を抽出): 第 2 段階の残渣に 8.8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 ml を加え、ゆるく栓をして 1 時間放置した。このとき、粒子を懸濁させるために時折手で振った。続いて、ウォーターバス中で加熱した (85℃, 1 時間)。管の栓を取り除き、更に加熱して、体積を減少させた。再度 8.8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 ml を加え、加熱した (85℃, 1 時間)。その後、乾燥近くまで試料溶液を加熱した。室温まで冷却後、1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 25 ml を加え、第 1 段階と同様に抽出を行った。

**2.4.3 金属の定量** 試料の全分解及び連続抽出を行った後、すべての試料溶液中の銅濃度をフレイム原子吸光度計で測定した。銅標準液を用いて、蒸留脱イオン水の空試験を含む 5 点で検量線を作成した。この検量線から試料溶液中の銅濃度を求め、計算により試料中の銅含有量を求めた。また、残渣性成分中の銅含有量を、全含有量から、連続抽出法を用いて抽出された交換性、還元性、酸化性成分中の銅含有量を差し引くことで算出した。

**2.5 付着珪藻種の同定**

珪藻群集を調べるために、硫酸と過マンガン酸カリウムによる処理によって、付着物中の珪藻以外の藻類や有機物を分解させた後よく水洗し、標本用封入剤を用いて永久ブ

Table 1 Operating condition for SM&T sequential extraction scheme

Stage	Fraction	Reagent	Operating conditions
1	Exchangeable (e.g. carbonates)	0.11 M HOAc 20 ml	25℃ for 16 h
2	Reducible (e.g. Fe, Mn oxides)	0.1 M NH <sub>2</sub> OH·HCl 20 ml	25℃ for 16 h
3	Oxidizable (e.g. organic matter)	8.8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 ml (evaporation)	25℃ for 1 h
		8.8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 ml (evaporation)	85℃ for 1 h
		1.0 M NH <sub>4</sub> OAc 25 ml	25℃ for 16 h
	Residual (e.g. Al-Si minerals)	Total - (Stage 1 + 2 + 3)	

Table 2 First and second grade taxa in the attached diatom assemblages and the total contents of copper in the attached substances and the sediment on the river bed

Site	Mine	1st grade		2nd grade		Attached substances/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu Sediment on the river bed/ $\mu\text{g g}^{-1}$
		Taxa	R.A., % <sup>a)</sup>	Taxa	R.A., % <sup>a)</sup>		
1	Ogoya	<i>Surirella ovata</i> var. <i>pinnata</i>	40.9	<i>Achnanthes minutissima</i>	35.8	1300	1100
2	Ogoya	<i>Achnanthes minutissima</i>	56.4	<i>Surirella ovata</i> var. <i>pinnata</i>	21.4	1500	1000
3	Ogoya	<i>Achnanthes minutissima</i>	83.0	<i>Ceratoneis arcus</i> var. <i>recta</i>	2.8	12000	3000
4	Ogoya	<i>Achnanthes minutissima</i>	87.5	<i>Achnanthes japonica</i>	3.5	17000	2500
5	Ogoya	<i>Achnanthes minutissima</i>	97.1	<i>Achnanthes japonica</i>	1.6	38000	3600
6	Ogoya	<i>Achnanthes minutissima</i>	100.0			20000	1700
7	Yusenji	<i>Surirella ovata</i> var. <i>pinnata</i>	46.4	<i>Achnanthes minutissima</i>	32.8	1100	1100
8	Yusenji	<i>Surirella ovata</i> var. <i>pinnata</i>	38.4	<i>Achnanthes minutissima</i>	29.6	1700	1200
9	Yusenji	<i>Achnanthes minutissima</i>	91.7	<i>Surirella angusta</i>	6.5	14000	11000
10	Kanahira	<i>Achnanthes minutissima</i>	68.9	<i>Surirella angusta</i>	24.2	4900	1700
11	Kanahira	<i>Achnanthes minutissima</i>	67.3	<i>Surirella angusta</i>	20.9	2900	1700
12	Nabeto	<i>Achnanthes minutissima</i>	70.3	<i>Surirella angusta</i>	23.1	1500	3300
13	Nabeto	<i>Achnanthes minutissima</i>	77.3	<i>Surirella angusta</i>	21.1	3000	2800
14	Nabeto	<i>Achnanthes minutissima</i>	76.9	<i>Surirella angusta</i>	21.8	5700	4300
15	Nakazima	<i>Achnanthes minutissima</i>	90.0	<i>Surirella angusta</i>	6.5	960	780
16	Nakazima	<i>Achnanthes minutissima</i>	86.8	<i>Surirella angusta</i>	13.2	2100	400
17	Unpolluted	<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>lineata</i>	44.1	<i>Cymbella minuta</i>	8.6	83	250
18	Ate	<i>Achnanthes minutissima</i>	42.5	<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>lineata</i>	16.4	350	1000
19	Ate	<i>Achnanthes minutissima</i>	85.6	<i>Surirella angusta</i>	10.3	6200	3500
20	Ate	<i>Achnanthes minutissima</i>	98.8	<i>Melosira varians</i>	0.5	8200	6800

a) R.A.: relative abundance; b) N.D.: not detected



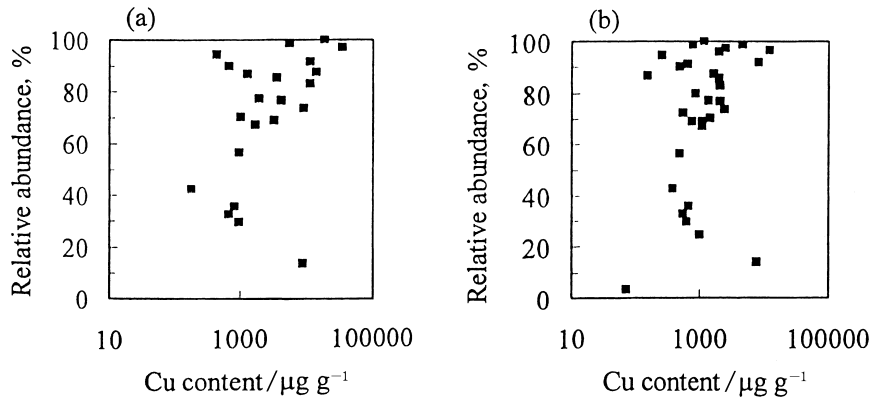


Fig. 2 Correlation between copper content in exchangeable fraction and the relative abundance of *Achnanthes minutissima* in the samples  
(a) attached substance; (b) sediment on the river bed

レパートを作製した。出現した種をすべて 1500 倍の顕微鏡写真によって観察し、珪藻の文献<sup>14)~22)</sup>を参照し、珪藻群集の種の同定を行い、珪藻種ごとの個体数を計数した。各珪藻群集を構成している種の相対優占度は、総個体数に対する各珪藻種の個体数が占める割合として算出した。

$$\text{相対優占度 (\%)} = \frac{\text{各珪藻種の個体数}}{\text{総個体数}} \times 100$$

### 3 結果と考察

すべての地点における珪藻種の同定結果と全銅含有量の結果を Table 2 に示す。鉾山廃水が流入していない非汚染地点 17 を除いて、全珪藻の中で *Achnanthes minutissima* の相対優占度が一番目あるいは二番目に高い値であった。一方、非汚染地点では、汚染地点では観察されなかった珪藻種が多数観察されたため、*Achnanthes minutissima* の相対優占度は低い値であった。また、その結果を鉾山ごとに見てみると、汚染源に近い上流になるにつれて全銅含有量が多くなり、*Achnanthes minutissima* の相対優占度も高くなった。これらの結果は以前の研究<sup>4)</sup>と同様なものであった。本研究では、*Achnanthes minutissima* の相対優占度と連続抽出法により分けた各成分中の銅との相互関係を検討する。

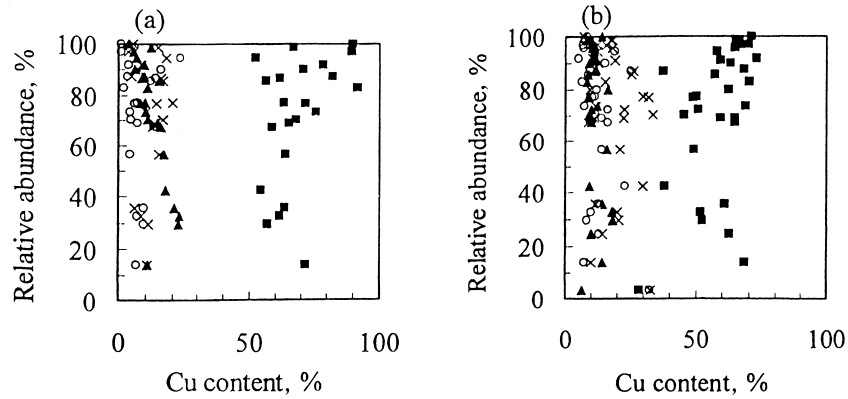
#### 3.1 堆積物中の銅含有量と *Achnanthes minutissima* の相対優占度との相互関係

交換性成分中の銅含有量と *Achnanthes minutissima* の相対優占度との関係をプロットしたものを Fig. 2 に示す。付着物、河床泥ともに銅含有量が高くなるにつれて相対優占度は高くなる傾向の相互関係が見られた。この傾向は、

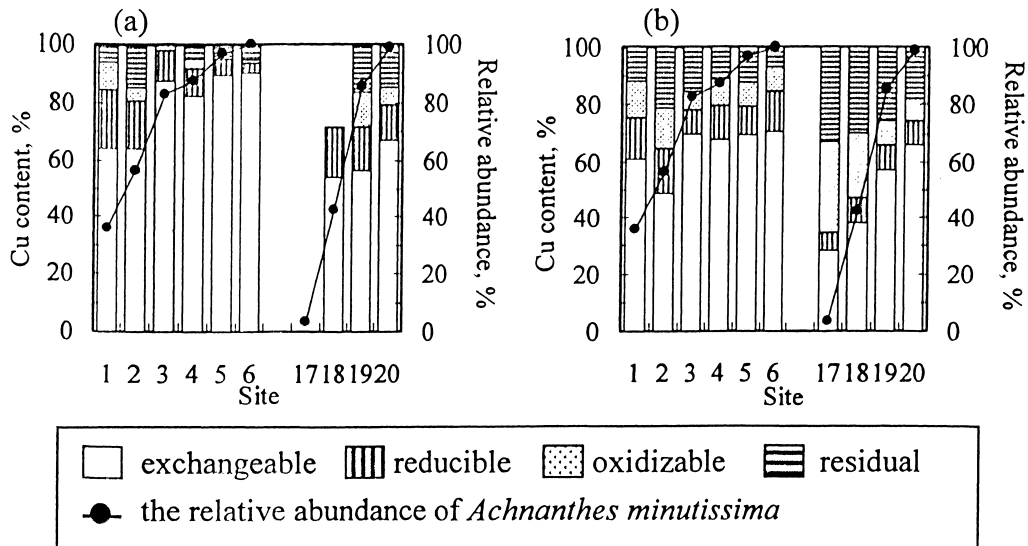
程度に差はあるが、他の抽出成分でも同様に見られた。河川環境中の重金属濃度が高くなればなるほど珪藻種 *Achnanthes minutissima* の相対優占度だけが高くなるという最も明確な相互関係が見られたのは、毒性の銅イオンの交換性成分であった。しかし、銅含有量と *Achnanthes minutissima* の相対優占度との相互関係の有無に関しては、抽出成分ごとの差異は、はっきり見られなかった。そこで、全銅含有量に対する各抽出成分の割合と *Achnanthes minutissima* の相対優占度との関係をプロットしたものを Fig. 3 に示す。付着物、河床泥ともに交換性成分の割合が最も高く、この割合のみが *Achnanthes minutissima* の相対優占度との相互関係が見られた。ここで、交換性成分には、イオン交換できる化学種や炭酸塩等が含まれており、これらの中には藻類の体内に受動的に取り込まれ、増殖を阻害する毒性の化学形の銅 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{CuCl}^+$  など) が含まれていることが知られている<sup>22)23)</sup>。鉾山廃水が流入している河川で生育する珪藻、他の藻類や他の微生物は、これらの化学形の銅を取り込んでいくため、交換性成分の割合が高くなっていると考えられる。また、その際に、これらの化学形の銅に耐性のない珪藻種は増殖できなくなるために、その個体数は減少していく。一方で耐性のある *Achnanthes minutissima* はこのような環境でも生育できるため、個体数は維持され、その相対優占度が高くなると考えられる。

#### 3.2 各地点における重金属汚染状態

各地点における銅の各成分中の割合と *Achnanthes minutissima* の相対優占度との関係を Fig. 4 に示す。旧尾小屋鉾山と旧阿手鉾山周辺の地点について、どちらの鉾山においても、汚染源に近い上流に向かうにつれて交換性成分の割合が高くなり、*Achnanthes minutissima* の相対優占度も高くなっていくことが分かった。これは、鉾山廃水の影



**Fig. 3** Correlation between copper content in each fraction and the relative abundance of *Achnanthes minutissima* in the samples  
 (a) attached substance; (b) sediment on the river bed; ■: exchangeable; ▲: reducible; ○: oxidizable; ×: residual



**Fig. 4** Correlation between copper content in each fraction and the relative abundance of *Achnanthes minutissima* in each site  
 (a) attached substance; (b) sediment on the river bed

響を大きく受ける上流では、銅の絶対量が多く、藻類等が交換性の銅を多く取り込めてしまうために、その割合が高くなり、珪藻群集においては *Achnanthes minutissima* のみが群生するためと考えられる。また、交換性成分の割合を同地点の付着物と河床泥で比較すると、ほとんどの地点で付着物のほうが高かった。これは、藻類等の微生物が河床泥よりも礫石上の付着物に多く生育するためと考えられる。このことは、他の鉱山や他の金属でも同様であると考えられる。

4 結 論

河川における重金属汚染状態について、次のようにまと

めることができる。

交換性成分の割合は汚染源に近い上流に向かうにつれて高くなり、堆積物の中でも、この成分を取り込む付着珪藻の藻類が多く生育する礫石上の付着物中で高かった。また、汚染のひどい水域では、これら藻類が交換性の重金属を多く取り込んでしまうために、生育している珪藻種は耐性のある *Achnanthes minutissima* のみが群生する。

以上のことから、重金属を含む鉱山廃水が河川に流入し、その中の毒性の化学形である重金属が、河川の生物相に影響を及ぼしていることを、重金属化学種分析と珪藻分布との相互関係から確認し、重金属汚染状態を化学的視点と生物学的視点から解明することができた。

文 献

- 1) B. Gümğüm, G. Öztürk: *Chem. Speciat. Bioavail.*, **13**, 25 (2001).
- 2) 高村典子, 笠井文絵, 渡辺 信: 国立公害研究所報告, **114**, 223 (1988).
- 3) 渡辺 信, 竹内裕一, 高村典子: 国立公害研究所報告, **114**, 233 (1988).
- 4) Y. Nakanishi, M. Sumita, K. Yumita, T. Yamada, T. Honjo: *Anal. Sci.*, **20**, 73 (2004).
- 5) Mark D. Ho, Greg J. Evans: *Anal. Commun.*, **34**, 363 (1997).
- 6) A. Sahuquillo, J. F. López-Sánchez, R. Rubio, G. Rauret, R. P. Thomas, C. M. Davidson, A. M. Ure: *Anal. Chim. Acta*, **382**, 317 (1999).
- 7) J. Száková, P. Tlutoš, J. Balík, D. Pavlíková, V. Vaněk: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**, 594 (1999).
- 8) W. Baeyens, F. Monteny, M. Leermakers, S. Bouillon: *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 890 (2003).
- 9) G. S. R. Krishnamurti, R. Naidu: *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2645 (2002).
- 10) 墨田迪彰, 渡辺仁治: 能登臨界実験所年報, **13**, 85 (1973).
- 11) 渡辺仁治, 墨田迪彰: 日本水処理生物誌, **12**, 65 (1976).
- 12) 渡辺仁治, 墨田迪彰, 大柳実喜子, 岩切未枝保: 淡水生物, **20**, 44 (1977).
- 13) 墨田迪彰: 石川県高等学校生物部会会誌, p. 35 (1996).
- 14) K. Krammer, H. Lange-Bertalot: “*Bacillariophyceae 1*”, (1986), (Gustav Fischer Verlag, Jena).
- 15) K. Krammer, H. Lange-Bertalot: “*Bacillariophyceae 2*”, (1988), (Gustav Fischer Verlag, Jena).
- 16) K. Krammer, H. Lange-Bertalot: “*Bacillariophyceae 3*”, (1991), (Gustav Fischer Verlag, Jena).
- 17) K. Krammer, H. Lange-Bertalot: “*Bacillariophyceae 4*”, (1991), (Gustav Fischer Verlag, Jena).
- 18) R. Simonsen: “*Atlas and catalogue of the diatom types of Friedrich Hustedt*”, (1987), (J. Crammer, Berlin).
- 19) F. Hustedt: “*Die Süßwasser-Flora Mitteleuropas, 10. Bacillariophyta (Diatomeae)*”, Edited by A. Pascher (1930), (Gustav Fischer Verlag, Jena).
- 20) F. Hustedt: “*Kryptogamen-Flora*”, Edited by L. Rabenforst (1927-1966), (Akademie Verlag, Leipzig).
- 21) R. Patrick, C. W. Reimer: “*The diatoms of the United States 1*”, (1966), (Monographs of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia, Philadelphia).
- 22) R. Patrick, C. W. Reimer: “*The diatoms of the United States 2*”, (1975), (Monographs of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia, Philadelphia).

要 旨

本研究では、河川における重金属汚染状態を化学的視点と生物学的視点から解明することを試みた。石川県内にある旧鉾山下の河川において、堆積物を採取し、全分解と連続抽出を行い、銅の全含有量と堆積物と様々な形で結合している各成分中の銅含有量を測定した。また、礫石上の付着物中に珪藻群集を構成している種の同定を行った。その結果、重金属の全含有量に対する交換性成分（イオン交換できる化学種や炭酸塩等）の割合と、重金属に耐性があり重金属汚染の指標種となる珪藻種 *Achnanthes minutissima* の相対優占度（全珪藻の個体数に対する各珪藻種の個体数が占める割合）との間に相互関係が見られた。交換性成分には藻類にとって毒性となる化学形の重金属が含まれており、これらが珪藻を含む河川の生物相に影響を及ぼしていると考えられる。