

[研究報告]

埼玉県南部における都市河川底質中の有害汚染物質の特性

斎藤茂雄 鈴木章 長田泰宣

要 旨

県南の主要河川底質の特性を水生生態系とのかかわりの中で有害汚染物質の視点から検討した。有害汚染物質として水生生態系に悪影響を及ぼす鉛、銅、カドミウム及び亜鉛の重金属の形態分析と多環芳香族炭化水素(PAHs)を選択し、不かく乱柱状泥を試料とした。底質からの重金属の再溶解ポテンシャルをみるためにSM&Tの逐次抽出法で検討した。重金属の結合状態は吸着、イオン交換、炭酸塩結合、鉄・マンガン酸化物結合、有機物との結合及び残留物に分けられ、再溶解ポテンシャルは亜鉛>銅>鉛>カドミウムの順であった。鉛、カドミウムは極めて低レベルで全く問題なかったが、亜鉛及び銅は新河岸川の緩慢な流速地点では沈殿池化で再溶解ポテンシャルの上昇が認められた。また、変異原性や遺伝毒性を有するPAHsへの長期暴露も水生生態系には脅威となるが、その汚染は中程度と判定され、フルオランテン、ピレン、フェナントレン、クリセンの存在量が大きかった。しかし、江戸川及び中川はバックグラウンドに近い軽微レベルの汚染にあると結論づけられた。

キーワード： 河川底質、粒度分布、不かく乱柱状泥、重金属形態分析、多環芳香族炭化水素

1 はじめに

水生生態系保全の高まりは、平成16年の亜鉛の水質環境基準設定を契機に加速された感があるが、底質への関心は低いままである。底質は高い金属貯蔵能力を有し、水循環の過程で1%よりもかなり低い濃度の金属が水中に溶け出す、その99%以上は貯蔵されており¹⁾、その能力は組成に依存している。この底質と周辺水塊間の平衡は人為活動によりかく乱を受け、この時その場に生息する生物に対する底質の悪影響を考慮する必要が生ずる。底質からの金属の再溶解の可能性は、底質への金属の結合型に依存しており、環境条件のかすかな変化が水生生物に有害な化学種を形成する可能性を秘めているといえる。

一方、底質中の重金属全濃度の把握は容易であるが、これによって生物への毒性影響を予測することができないことはよく知られている。毎年、県で実施している定例の底質調査は微量重金属の総量測定であるため、このデータから水生生物へのリスクポテンシャルを求めるのは困難である。

好気性底質中の重金属は、炭酸塩、有機物、鉄マンガン酸化物のような相に分布している。他方、無酸素底質ではA VS(冷酸抽出で底質から除去された硫化物)が重要な因子となり、硫化物に高い親和力を持っている2価重金属の生物への摂取に影響を及ぼしている²⁾。

これまで重金属溶解の予測のため、様々な抽出試験が行われてきた。たとえば、植物への取り込みを評価するため、

酢酸アンモニウム、酢酸、EDTAを使用した方法が開発されてきた^{3, 4)}。一般的に重金属の抽出手順は、pHが減少して酸化力が増大するような方向で、試薬を使用して連続抽出にかけられる。代表的な方法としてTessier法がある。

さて、重金属とは別に、底質に残留して周辺生物に有害性を発揮する化学物質として多環芳香族炭化水素(PAHs)がある。都市部を流れる河川には、人為活動の影響を受け多様な化学物質が流入する。その中でもPAHsは普遍的な汚染物質群であり、構成化合物のなかにはベンゾ[a]ピレンなど変異原性や遺伝毒性のあるものも数多く存在する^{5, 6)}。これらの化学物質への長期暴露は水生生物にとって大きな脅威である。PAHsの人工発生源として、燃焼過程、車両排ガス、バイオマスの燃焼等があげられ、これらが大气粒子と共に沈着、降雨時に河川に運ばれる。

本研究では、県南部の都市河川をフィールドとして、生物に有害な重金属の溶解ポテンシャル及びPAHsの2項目から調査河川の底質汚染状況を把握することを目的とした。

2 調査方法

2.1 採泥地点の概要

県南部を流下する6河川の比較的流れの緩やかな地点で採泥した。詳細な位置情報は図1及び表1に示すが、概略地名は荒川(1:さいたま市西区遊馬、2:朝霞市上内間木、3:戸田市下笹目)、入間川(4:川越市古谷本郷)、新

河岸川(5:朝霞市下内間木)、鴨川(6:さいたま市桜区田島)、中川(7:八潮市鶴ヶ曾根)及び江戸川(8:三郷市岩野木)である。

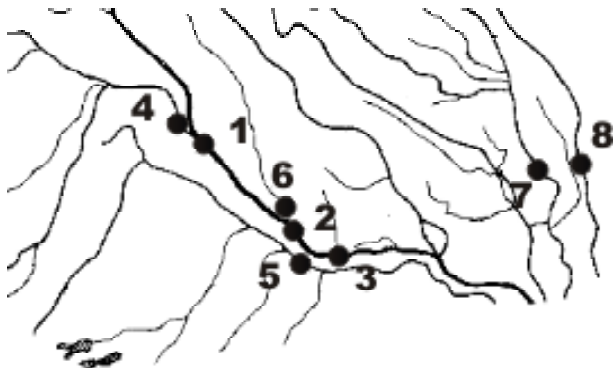


図1 県南部採泥地点

表1 採泥地点位置

地点番号	東 経	北 緯
1	139度33分24秒	35度54分8秒
2	139度36分57秒	35度49分42秒
3	139度38分46秒	35度47分58秒
4	139度32分47秒	35度54分34秒
5	139度37分13秒	35度48分29秒
6	139度37分18秒	35度50分18秒
7	139度50分55秒	35度49分40秒
8	139度53分35秒	35度49分57秒

2.2 底質試料の調製

市販のマルチサンプラーを人力で底泥に貫入させ、不かく乱柱状の状態にて採取した。底泥が不均一な混合物であることを考慮して、各地点で6~7回採取した後、均一化させたコンポジットとした。なお、上部から順に4cm毎に包丁で切断して、2mmメッシュのふるいを通したものを供試試料とした。水塊と接した最上層から順にA、B、C、Dと命名した。

2.3 粒径分布の測定

上記の各画分A、B、C、Dについて、コールター・レーザー回折粒度分布計LS-230を使用して粒度を求めた。粒度に応

じ、粘土(<0.0039mm)、シルト(0.0039~0.074mm)、細砂(0.074~0.25mm)、粗砂(>0.25mm)とした。

2.4 重金属の分画分析

SM&T(The Standard Material and Testing)逐次抽出法(表2)に基づいて、水生生物に対する毒性の大きな4種の金属(Pb、Cu、Cd、Zn)の存在形態を求めた。各画分の分解処理液は蒸留水で適宜希釈後、ICP-MS(PERKIN ELMER ELAN6100DRC)またはICP-AES(SII SPS3100)で定量した。

2.5 PAHsの定量

遠心分離(3000rpm、20分)した湿試料20gをアセトニトリルとともにマイクロ波抽出装置(PROLABO,SOXWAVE3.6)にセットして15分間マイクロ波を照射させた。冷後、ガラス繊維ろ紙(Whatman, GF/C)でろ過を行い、ろ液に塩化ナトリウムと飽和リン酸二ナトリウム液を加えて振とう後、有機層を分取した。無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで約5mlに濃縮し、不溶物をろ過した。ろ液に約3倍の精製水を加えて均一にしたものを1gのC18固相に通液した。固相の脱水後、混合溶媒(アセトニトリル:ジクロロメタン:ヘキササン=3:50:47)でPAHsを溶出させ、濃縮してGC/MS用試料とした。標準試薬としてカナダ・ケベック州環境庁(PAH)Mix (SUNPELCO)を使用した(表3)。

3 結果と考察

3.1 底質の特性

図2に底質の粒度分布を示した。江戸川[8]では、粗砂(>0.25mm)が95%以上と圧倒的に多く、他の河川と明瞭な違いを示した。なお、8-B、8-C及び8-Dは8-Aと殆ど変わらないため省略した。荒川[1]は粗砂、細砂(0.074~0.25mm)合わせると90%に達し、中川[7]とはほぼ類似の組成であったが、中川[7]では表層に近づくに従ってシルト(0.0039~0.074mm)が増加する傾向に対し、荒川[1]では再懸濁層(図3)が完全混合に近い状態にあることがわかった。これは流速が大きく影響しているものと推察された。荒川[2]では様相が一変して砂分は60%前後に減少し、変わってシルトや粘土が増加した。

表2 SM&T逐次抽出法概要

画分	抽出試薬	量(ml)	抽出時間	抽出温度	対象微量金属捕捉層
F1	1M NaOAc(pH8.2)	10	1hr	室温、振とう	交換性
F2	1M NaOAc(pH5.0)	10	5hr	室温、浸出	炭酸塩
F3	0.004M NH ₂ OH/HCl(in 25%HOAc)	20	6hr	96°C、時々振とう	鉄・マンガン水和酸化物
F4	0.02M HNO ₃ +30%H ₂ O ₂ (pH2 HNO ₃)	8	2hr	85°C、時々振とう	
	--> 30%H ₂ O ₂	3	3hr	85°C、時々振とう	
	--> 3.2M NH ₄ OAc(in 20%HNO ₃)	5	30min	室温、振とう	有機物
残留物	HClO ₄ +HF(1:5) --> Near Dryness			ホットプレート	残渣

表3 PAHsのGC/MS分析条件

Instrument : Thermo Fisher Scientific Trace GC/MS2000			
GC Conditions			
Column	DB-17ms[0.25mm i.d. ×30m, 0.25μm]		
Oven Temp.	50°C[1min]→20°C/min→210°C→10°C/min→300°C[8min]		
Inlet Temp.	250°C		
Carrier Gas	He, 1ml/min, Constant flow		
MS Conditions			
Ionizing mode	EI		
Ionizing current	70eV		
Ion source Temp.	200°C		
Monitor Ions (m/z)			
Naphthalene	128	7,12-Dimethylbenz[a]anthracene	256
Acenaphthylene	152	Benzo[b]fluoranthene	252
Acenaphthene	153	Benzo[j]fluoranthene	252
Fluorene	165	Benzo[k]fluoranthene	252
Phenanthrene	178	Benzo[a]pyrene	252
Anthracene	178	Dibenzo[a,l]pyrene	302
Fluoranthene	202	Dibenzo[a,h]anthracene	278
Pyrene	202	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276
Benzo[c]phenanthrene	228	Fluoranthene-d10	212
Benzo[a]anthracene	228	Chrysene-d12	240
Chrysene	228		

※ Dibenzo[a,i] pyrene及びDibenzo[a,h] pyreneは、ピーク不検出

さらに、下流の荒川[3]では、砂分が75%と増加し、細砂がその約3分の2を占めた。荒川[2]及び荒川[3]は共に感潮域にあるため、河川は複雑な流れを呈し、現在の底質の成立に東京湾に近い下流域から何らかの影響を受けているものと考えられる。

入間川[4]は、砂分が85%程度で完全混合に近い組成であった。新河岸川[5]は細砂が15~20%と極端に少なく、しかもシルトがA及びB層で30%近く占めていた。さらに、下流の荒川[3]では、砂分が75%と増加し、細砂がその約3分の2を占めた。荒川[2]及び荒川[3]は共に感潮域にあるため、河川は複雑な流れを呈し、現在の底質の成立に東京湾に近い

河川からの物質供給 大気からの物質供給

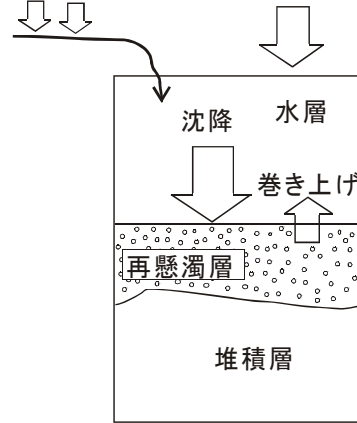


図3 河川底質断面模式図

下流域から何らかの影響を受けているものと考えられる。

入間川[4]は、砂分が85%程度で完全混合に近い組成であった。新河岸川[5]は細砂が15~20%と極端に少なく、しかもシルトがA及びB層で30%近く占めていたのに、C及びD層では半減していた。このことから浮遊しやすい微細粒子が緩慢な流速のおかげで、長時間にわたる沈降過程を実現した環境が存在したことを示唆しており、採泥地点の特異性を反映している。

鴨川[6]は砂分が約80%であり、表層に近いほどシルトが増大した。

以上、荒川[2]を除き、総じて主要河川底質は砂質状であることが判明した。

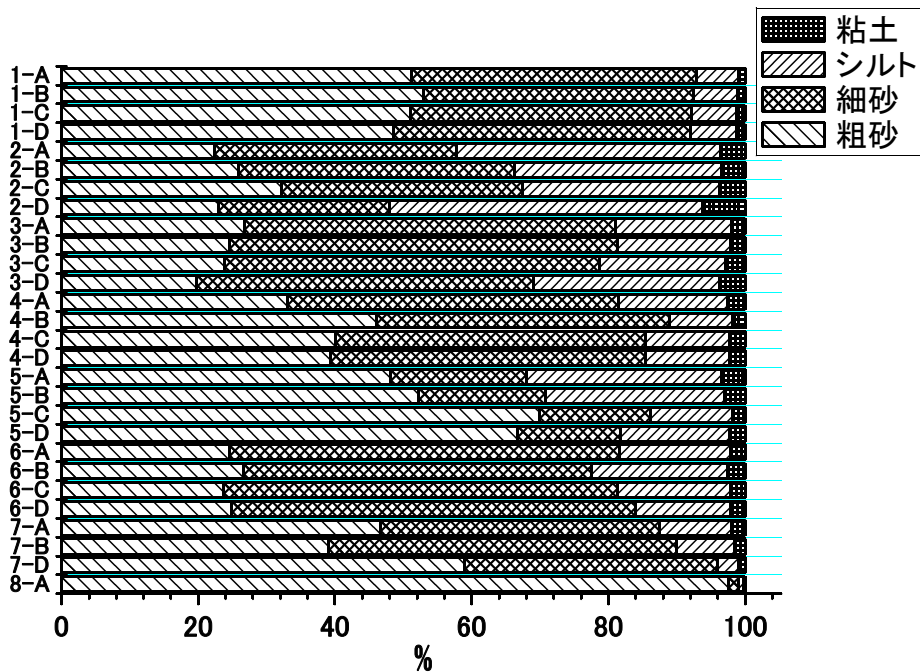


図2 底質の粒度分布

3.2 底質の重金属

SM&T連続抽出法で鉛、銅、カドミウム及び亜鉛について各地点のA～Dの総てで分析した。その結果、鉛とカドミウムはわずかに検出された程度であった。すなわち、鉛は0.1～1.4、カドミウムは0.1 $\mu\text{g/g}$ dry以下であった。ほとんどの河川ではA層～D層間で差が見られなかったが、例外として新河岸川[5]のA層は亜鉛のF2(炭酸塩結合型)で約3倍、銅のF4(有機物質との結合型)で6～7倍、他の層よりも高濃度であった。さらに鴨川[6]のA層のF4は他の層よりも約3倍高濃度であった。このことから、これらの地点では底質のかく乱がほとんど生じておらず、いわば、沈殿池として機能しているものと推察された。新河岸川[5]が他の河川を圧倒して高いのは、この理由により、過去数十年の履歴が刻まれているものと考えられた。亜鉛で次位の鴨川の採泥地点も、不完全であるが沈殿池化していると想定された。その他の地点では、一度沈降した微細泥も適度な流速により、巻き上げを受けて均一化されてしまうものと考えられた。

江戸川は、上流の渡良瀬川の影響下にある。この川は足尾鉍毒事件の影響を受け、鉍毒(主成分は銅イオンなどの

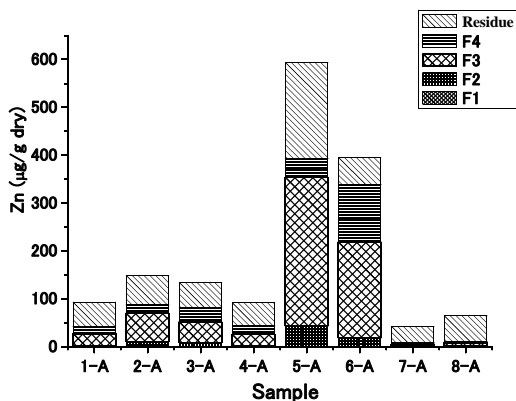


図4 A層における亜鉛の分画分析結果

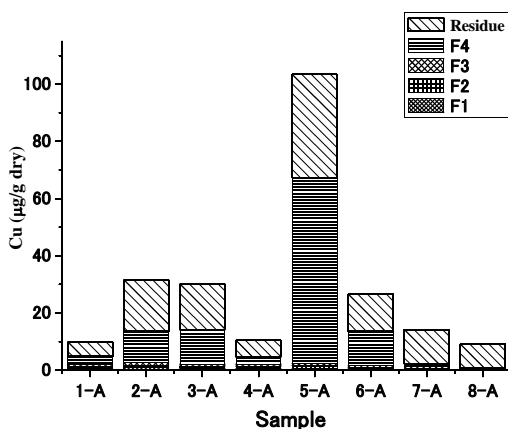


図5 A層における銅の分画分析結果

金属イオン)を1980年代まで流し続けてきた。しかし、今回採取の試料からは、その残滓も検出されなかった。この理由として、粗砂が大部分を占めて微細泥がほとんどない底質であったこと、再懸濁層がほぼ均一にされるほどの流速があること等が挙げられる。鉍毒による重金属の有無は、さらに掘り下げて堆積層まで調査しないとわからないと考えられる。

3.3 底質のPAHs

表4にPAHs濃度結果を示した。この表から荒川[1]、中川[7]及び江戸川[8]は軽微な汚染状態にあることがわかる。この3地点は、いずれもシルトや粘土という微細泥の比率が10%以下であり、微量濃度実現の条件を備えていた。

地理的な側面からみると、江戸川は利根川との分岐から調査地点まで支川の流入がないこと、また、中川は元荒川、新方川、古利根川などの支川を抱えているにも拘わらず、調査地点でPAHs汚染が低かったことから、支川も低汚染であると推定された。荒川[1]では、その上流は江戸川とほぼ同様に、支川の流入がないために低汚染が維持されたと考えられた。これら以外の5地点のPAHs汚染レベルを過去の報告に照らしてみると、中程度であると言える⁷⁻⁹⁾。なかでも荒川[3]の(3-C)の値が特異的である。ここは、図2に示すとおり、微細泥比率が特に大きいわけでもなく、別の要因例えば感潮現象などが考えられる。

荒川[1]を除く地点のPAHsは、存在量の大きな順にフルオランテン、ピレン、フェナントレン、クリセンとなった。しかし、荒川[1]では、フェナントレンが最大を示し、供給源の構成比が他と異なることを示唆していた。

江戸川[8]は、アセナフテンだけは、他の地点と遜色がないほどに肩を並べている。この理由として、アセナフテンの水溶解度(4mg/L)が関係していると思われ、表4における物質群で最大であること、測定された湿泥試料は、「わずかな水分+底質」であるから、他の地点よりアセナフテン含有率の高い水分であった可能性がある。

4 まとめ

本研究は、都市化の進んだ県南部を流下する主要河川をフィールドとして、底質からの水生生態系への溶出ポテンシャルを重金属4種の形態分析とPAHsの視点から把握したものである。

河川底質の性状は砂質であり、重金属の再溶解ポテンシャルは憂慮すべき状況にはないこと、PAHsの汚染レベルは中程度で、フルオランテン、ピレン、フェナントレン、クリセンの存在量が大きであった。さらに江戸川[8]及び中川[7]はバックグラウンドに近い軽微汚染にあることが明らかとなった。ただ、新河岸川の調査地点で見られたように急激な流速の低下がもたらす局地的な汚染物質の濃縮には、留意すべきで

表4 底質 PAHs 濃度 (mg/kg dry weight)

Sample Site	Ace	Fr	P	A	Fluo	Py	BcP	BaA	Ch	BF	BaP
1-A	1.9	0.47	8.6	<0.01	6.4	5.6	0.38	1.2	3.4	6.2	1.4
1-B	1.6	0.31	3.3	<0.01	3.0	3.3	0.22	0.94	2.5	4.8	1.4
1-C	2.0	0.70	5.1	<0.01	3.2	3.0	0.20	0.76	2.5	5.2	1.2
1-D	2.1	0.92	10	<0.01	11	10	0.62	2.7	6.1	11	3.8
2-A	2.6	6.2	32	3.3	50	46	3.1	11	24	43	15
2-B	2.9	4.4	29	2.4	52	50	3.3	17	28	59	26
2-C	2.6	5.6	32	3.2	64	62	4.9	20	34	48	21
2-D	2.8	4.6	26	2.1	49	43	3.3	8.1	27	32	17
3-A	3.0	2.2	28	1.1	49	45	3.0	17	25	46	20
3-B	2.3	1.3	15	0.40	24	23	1.5	6.8	12	24	8.5
3-C	3.1	5.5	170	2.0	180	160	12	44	90	140	60
3-D	1.8	2.0	42	0.70	56	52	4.0	11	26	43	13
4-A	1.7	0.38	59	0.63	83	83	6.8	21	53	110	32
4-B	1.4	1.6	25	0.40	38	39	3.0	9.9	23	47	15
4-C	1.2	0.21	11	0.15	20	20	1.6	5.5	12	26	9.3
4-D	1.9	0.94	32	0.34	47	47	3.4	10	27	47	15
5-A	2.3	5.7	2.9	<0.01	4.2	4.3	0.35	1.4	3.2	8.1	2.3
5-B	1.7	3.0	55	0.10	43	40	2.7	6.4	20	30	12
5-C	1.5	1.2	9.6	<0.01	13	11	0.88	2.3	7.7	14	4.0
5-D	1.3	2.0	42	0.20	44	34	2.5	5.8	19	29	9.4
6-A	2.1	4.5	38	4.1	66	59	3.8	18	46	45	17
6-B	2.0	4.3	59	2.5	99	89	5.4	19	50	54	20
6-C	1.7	3.0	25	4.2	70	60	3.4	14	26	39	14
6-D	1.9	3.5	21	2.4	61	53	3.1	12	20	34	11
7-A	2.1	<0.01	2.3	<0.01	3.8	3.8	0.25	0.76	2.3	5.2	1.3
7-B	1.6	<0.01	0.80	<0.01	1.2	1.1	0.06	0.31	0.82	2.1	0.60
7-C	1.3	<0.01	0.50	<0.01	0.96	0.92	0.05	0.20	0.66	1.5	0.43
7-D	1.4	<0.01	0.50	<0.01	0.87	0.86	0.04	0.20	0.62	1.6	0.41
8-A	2.5	0.06	0.56	<0.01	2.3	2.1	0.15	1.5	1.8	4.6	1.9
8-B	2.5	<0.01	0.39	<0.01	0.51	0.44	<0.01	0.12	0.36	1.6	0.28
8-C	2.4	<0.01	0.44	<0.01	0.82	0.72	<0.01	0.30	0.58	1.9	0.59
8-D	4.5	<0.01	0.18	<0.01	0.30	0.28	<0.01	0.07	0.21	1.1	0.23

PAH略語: Ace, acenaphthene; Fr, fluorene; P, phenanthrene; A, anthracene; Fluo, fluoranthene; Py, pyrene; BcP, benzo[c]-pyrene; BaA, benz[a]anthracene; Ch, chrysene; BF=benzo[b]fluoranthene + benzo[j]fluoranthene + benzo[k]fluoranthene; BaP, benzo[a]pyrene.

ある。

文 献

- Salomons W and Stigliani W. (1995). Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments. Heidelberg: Springer-Verlag, 352.
- Herbert E.A, Gongmin Fu and Baolin D. (1993). Analysis of acid-volatile sulfide(AVS) and simultaneously extracted metals(SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 1441-1453.
- Krishnamurti G.S.R., Huang P.M., Van Rees K. C.J., Kozzak L.M. and Rstad H.P.W.(1995). Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst*, 120, 659-665.
- Kersten M. and Foerstner U.,(1995). Speciation of trace metals in sediments and combustion waste. In: Ure, A.M., Davidson,C.M.(Eds.), *Chemical Speciation in the Environment*. Blackie Academic and Professional, London, 237.
- WHO, World Health Organization. (1989). IARC Monographs, vol. 46. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 41-155.
- Arcos J.C. and Argus M.G.(1975). *Chemical Induction of Cancer: Structural Bases and Biological Mechanisms*, vol. 2A. Academic Press, New York.
- Daniel R.O. and John R.M.R. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in bivalves from the San Francisco estuary: Spatial distributions, temporal trends, and sources. *Marine*

Environmental Research, 60, 466-488.

8) 川田邦明, 森山登, 藤枝義丸 (1992) 新潟県における環境中の多環芳香族炭化水素の分布, 衛生化学, 38, 443-451.

9) Baumard P., Budzinski H., Garrigues P., Narbonne J.F., Burgeot T., Michel X. and Bellocq J. (1999). Polycyclic

aromatic hydrocarbon burden of mussels in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research*, 47, 415-439.

Characterization of hazardous Contaminants in Urban River Sediments in Southern Saitama Area

Shigeo Saito, Akira Suzuki, and Yasunobu Osada

Abstract

Sediments of major rivers located in southern area of Saitama were evaluated from hazardous contaminants' point of view through association with freshwater ecosystems. Speciation analysis of heavy metals (Pb, Cu, Cd, and Zn) having adverse effects on ecosystems and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were targeted as hazardous contaminants using undisturbed core samples. The potential of metal release from the sediments were examined by the SM&T sequential extraction procedure. The scheme allowed to obtain the following fractions: (F1) adsorption and ion exchange, (F2) carbonates, (F3) Fe-Mn oxides, (F4) organic matter and (F5) residue. The potential of metal release decreased in the order: Zn > Cu > Pb > Cd. There was no problem about Pb and Cd due to their highly low concentration. However, the release potential of Zn and Cu increased by formation of a pseudo depositing reservoir at the sluggish current site in Shingashi River. Long-term exposure of freshwater biota to PAHs having mutagenic and genotoxic potential poses a threat. PAHs pollution level was moderate, with fluoranthene, pyrene, phenanthrene and chrysene in terms of abundance. Edo River and Naka River were little polluted and these concentrations corresponded approximately to background.

Key words: river sediment, particle size distribution, undisturbed core sample, speciation analysis of heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons