

1-5 底泥中の有機性有害物質の実態および挙動に関する研究

研究予算：運営費交付金（治水勘定）

研究期間：平 14～平 17

担当チーム：材料地盤研究グループ
（リサイクル）

研究担当者：尾崎正明，山下洋正

【要旨】

近年，有機性有害物質による環境汚染が懸念されている。閉鎖性水域には，その流域内で発生・使用された有機性有害物質が河川等を経由して集まることが予想されるため，それらの物質による汚染が懸念されている。特に，多環芳香族炭化水素類（PAHs）による底泥の汚染が指摘されている。文献調査によると，PAHsは水試料での検出頻度は低い一方で底泥試料からの検出頻度が高い。また，PAHsの中には閉鎖性水域の河川流入部近傍での局所的な高濃度域の存在が報告されている物質もある。これらのことから，本研究は，閉鎖性水域内の底泥におけるPAHsの分布状況の把握等，存在実態を明らかにすることを目的としている。17年度は，閉鎖性水域の底泥中のPAHs等の有機性有害物質の存在実態に関する研究および閉鎖性水域の底泥中の有機性有害物質の挙動に関する研究を引き続き行うとともに，最終年度として，全体のとりまとめを行った。その結果，大気降下物による湖面への直接負荷よりも河川等の流入がPAHsの主要な負荷源と考えられた。

キーワード：多環芳香族炭化水素類，底泥，実態調査

1. はじめに

近年，有機性有害物質による環境汚染が懸念されている。閉鎖性水域には，その流域内で発生・使用された有機性有害物質が河川等を経由して集まることが予想されるため，それらの物質による汚染が懸念されている。特に，多環芳香族炭化水素類（Polycyclic aromatic hydrocarbons，以下，PAHs）による底泥の汚染が我が国の湖沼においても指摘されており^{1, 2)}，底泥中でのPAHsの存在実態の解明が必要である。2～6環の主なPAHsの構造を図-1に示す。17年度は，達成目標①「底泥中の多環芳香族炭化水素の存在実態の解明」のうち，アルキル化PAHsの存在実態を調査し，発生源の推定を行った。また，達成目標②「底泥中のベンゾ[a]ピレン等の挙動の解明」のうち，ベンゾ[a]ピレン等の大気降下物に

よる負荷，流入・流出河川による移動および底泥浚渫による除去について調査を行った。

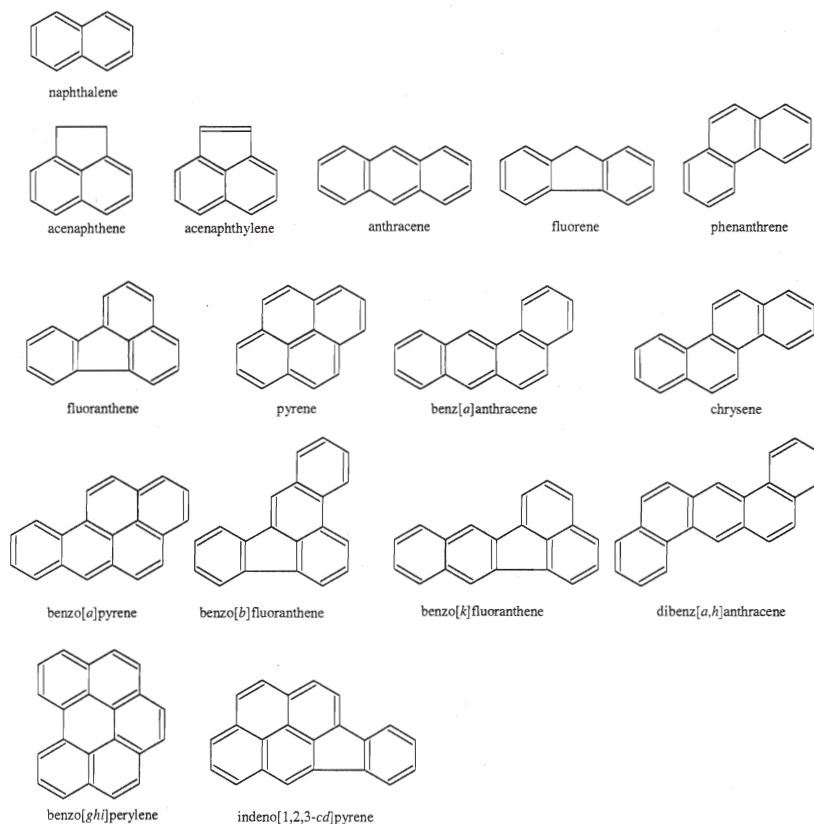


図-1 多環芳香族炭化水素類(PAHs)の例

2. 底泥中の多環芳香族炭化水素の存在実態の解明

閉鎖性水域の底泥中のPAHsの存在実態の把握のため、関東地方の比較的人為的な汚染が進んでいる水域である手賀沼の底泥、河川水SS、大気降下物を採取し、アルキル化PAHsの含有量を調査した。

2.1 調査方法

調査対象とした手賀沼は14年度～16年度にも調査を行った水域である。

17年度は、湖沼底泥、河川水SS、大気降下物を採取し、アルキル化PAHsの含有量を調査し、アルキル化PAHsと通常のPAHsの比率を指標として、発生源の分類を試みた。

手賀沼の概略と調査点を図-2に示す。調査はいつでも晴天時に行い、河川水試料は夏期および冬期に採取し、底泥試料は冬期に、浚渫底泥試料は秋期に、大気降下物試料は秋期～冬期にそれぞれ採取した。河川水試料は、主要な流入河川3（AA：大堀川、AB：大津川、AE：染井入落）および流出河川1（AD：手賀川）について、ポイントAA1、AB1、AD1、AE1において、河川水中のSSをろ過により収集した。これは、PAHsが疎水性物質であり、主として固形分に吸着した形で水系を移動すると考えられるためである。また、手賀沼では富栄養化による水質悪化を改善するために相当量の河川水を導水しており、PAHsの収支に影響があると考えられることから、この導水（AF：北千葉導水）についても同様に測定を行った。底泥は○で示した4点で表層試料を採取した。ポイントAC1は、道路橋より約300m上流の地点、ポイントAC3は道路橋直下、ポイントであり、ポイントAA1は河川流入部地点、ポイントAD1は河川流出部地点である。大気降下物試料は、道路橋に近い湖岸のポイントAGにて2ヶ月に渡り連続採取した。採取装置は、ダイオキシン測定用のSUS製連続ろ過装置を用いて、固形性及び溶解性の成分は、連続的にろ紙およびウレタンフォームに補足して、光分解による影響

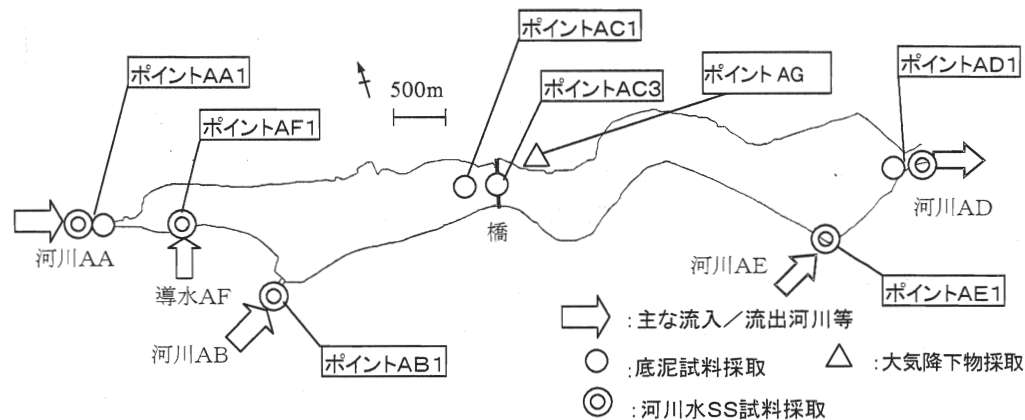


図-2 手賀沼における調査点

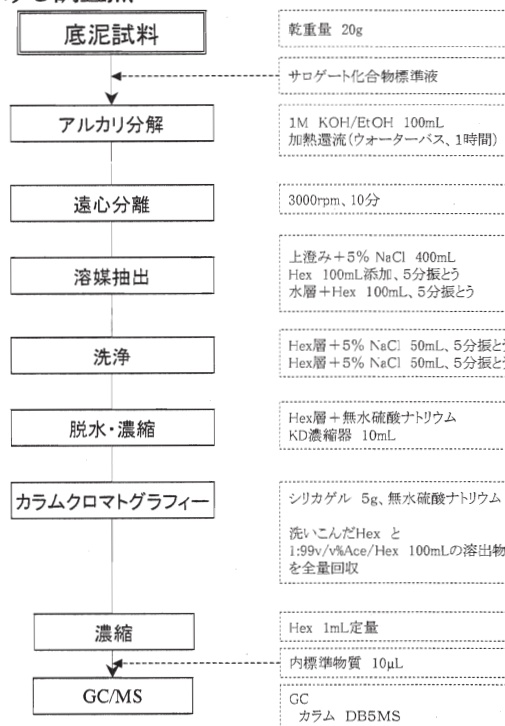


図-3 PAHsの分析フロー

を最小限に抑えた。

底泥試料中のPAHsおよびアルキル化PAHsの分析は、環境庁マニュアル³⁾のBAPの分析方法を一部変更して15年度に用いた方法を採用した。この方法は、底泥試料を加熱還流アルカリ分解し、液々抽出した後、シリカゲルを用いてクリーンアップし、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で検出する方法である。手賀沼の試料について用いた分析方法の主な流れを図-3に示す。

定量対象物質は図-1に示した16種のPAHsおよびベンゾ[e]ピレン、ペリレンならびに図-4に示した8種のアルキル化PAHs（メチル化フェナント

レン、ジメチル化フェナントレン)とした。

2.2 調査結果

各試料におけるPAHsおよびアルキル化PAHsの測定結果より、メチル化フェナントレンとフェナントレンの比(MP/PHE)およびジメチル化フェナントレンとフルオレンの比(DMP/FLU)を計算して、整理した結果を図-5に示す。これは、PAHsの発生源の指標として、MP/PHEが有効と報告されており⁴⁾、燃焼由来ではMP/PHEが0.5~1.0、非燃焼(油流出等)由来ではMP/PHEが2~6程度とされていること、DMP/FLUも発生源の推定に寄与するとされている⁴⁾ことから検討したものである。同図より、流入河川(AA, AB, AE)については、AAの夏期データがFLU欠測により不明であることを除けば、夏期・冬期いずれもMP/PHEが0.7~1.0、DMP/FLUが1.4~2.5の範囲にあり、類似した流域特性を持つ流入負荷源として分類可能であることが分かる。一方、導水(AF)については、流入河川とは全く異なる分類であり、別の流域特性と考えられる。流出河川(AD)については、夏期データは流入河川と同グループであるが、冬期データは大きく異なっていた。これは、夏期と冬期でPHE濃度に大きな差異が見られたことによるものと考えられる。底泥については、流入河川とは異なるグループに分類された。また、大気降下物試料においては、懸濁態およびTotalの両方でMP/PHEおよびDMP/FLUが他の試料より低いことがわかる。MP/PHEが低いことについては、大気降下物は燃焼由来のものがほとんどであることを考えれば説明できる。河川水SSや湖沼底泥においては、油流出等の非燃焼由来のPAHsも含まれることから、相対的にMP/PHEが高くなると考えられる。DMP/FLUについても同様の理由で、大気降下物において低いものと考えられる。これらの結果より、手賀沼に流入するPAHs負荷は、燃焼により発生したPAHsの大気降下物に加えて、路面等からの雨天時流出で油流出由来等のPAHsが混在するものと考えられる。

3. 底泥中のベンゾ[a]ピレン等の挙動の解明

閉鎖性水域の底泥中の有機性有害物質の挙動を解明するために、残留性が高く発ガン性が指摘されているベンゾ[a]ピレン(BAP)等の大気降下物による負荷、流入・流出河川による移動および底泥浚渫による除去について調査を行った。

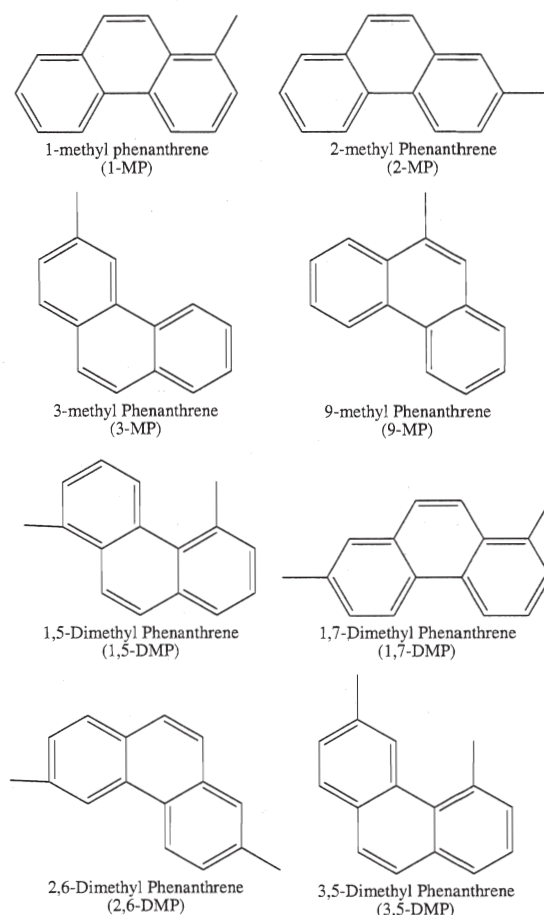


図-4 アルキル化 PAH s

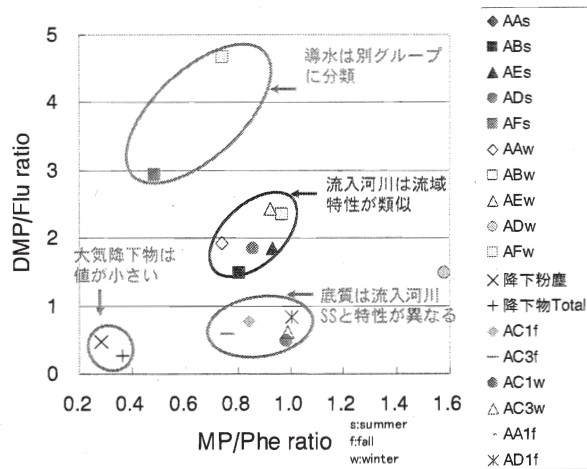


図-5 アルキル化 PAH s を指標とした発生源分類

3.1 調査方法

河川水および導水ならびに大気降下物に関する試料採取は、2.1と同様の方法で行った。浚渫底泥の試料については、秋期の浚渫事業の際に、浚渫プラントにて採取した。BAP等の測定は、前述した図-3に示すフローに従って行った。

3. 2 調査結果

(1) 河川水および導水の調査結果

流入河川3地点、導水及び流出河川各1地点の晴天時の水中の懸濁態 PAHs 濃度を夏期及び冬期に測定した結果を図-6 に示す。同図より、晴天時においては、夏期及び冬期で流出河川 (AD1) の濃度が流入河川 (AA1, AB1, AE1) 及び導水 (AF1) の濃度を上回っていることが分かる。これは、流入河川及び導水の流量が晴天時に低く SS 濃度も低いため (夏期 2~13mg/L, 冬期 0.5~7.3mg/L), 懸濁態 PAHs があまり輸送されない状態であるのに対して、流出河川の SS 濃度は手賀沼の湖水水質を反映して晴天時でも高めであり (夏期 35mg/L, 冬期 40mg/L), 懸濁態 PAHs が流出していることによるものと考えられる。冬期で欠測の INP を除いた 15PAHs の総和で比較すると, AA1 は冬期でより高濃度であったが, 他の河川及び導水では夏期の方が高濃度であり, 全体として明確な季節影響の傾向は見いだせなかった。

(2) 大気降下物および浚渫底泥の調査結果

大気降下物の測定結果 (図-7) より, 4 環以下では, 溶解性画分の負荷量が多いが, 5 環以上では粒子性画分の負荷量が多くなっていることがわかる。粒子性画分における PHE と 5 環以上の PAHs の存在比率は, 底泥における同比率よりも高いことから, 5 環以上の PAHs と比較して PHE の方がより分解されやすいため, 底泥において分解が進んだ結果として比率が下がっているものと考えられる。浚渫底泥については, 図-8 に示すとおり, これまでの底泥の調査結果とほぼ同様であり, BAP 濃度は約 19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。

(3) 挙動の試算結果

上述の数値より, ベンゼン環数 5 の BAP について, 前年度に試算した物質収支を再計算することとした。収支計算に当たり考慮した要因を図-9 に示し, 試算結果を表-1 に示す。前年度の計算との相違点は, 大気降下物および浚渫底泥の実測値を用いたこと, 河川水濃度を夏期および冬期の平均値を用いたことである。ここで, (1)流入については河川流量は H-Q 式により, 導水の流量は実績値より設定した (2002 年)。河川水および導水中の濃度については, 夏期および冬期の調査結果より, SS あたりの BAP 濃度の平均値を求め, 前年度と同様に年間平均 SS 濃度を乗じて求めた。表面流出水中 BAP 濃度は未測定であるため, 控えめの推定値として, 最低濃度であった河川 AE の値を用いた。(2)湖面

への大気降下については, 秋~冬期における実測値 $11.8\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{y})$ を用いた。

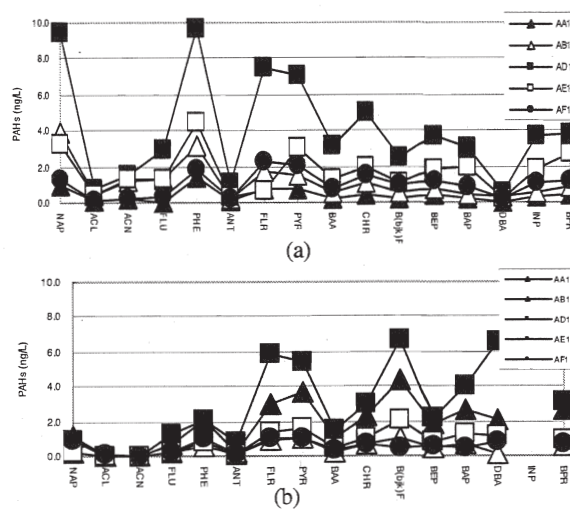


図-6 河川および導水における PAHs 濃度 (a)夏期, (b)冬期

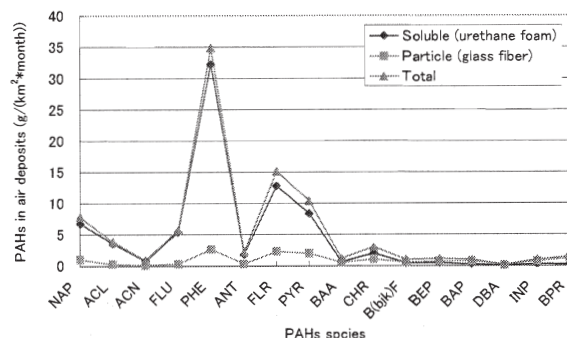


図-7 大気降下物による PAHs 負荷量

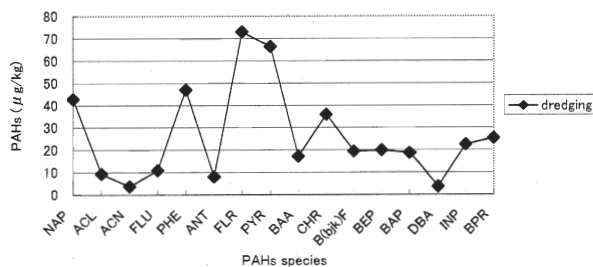


図-8 浚渫底泥の PAHs 濃度

(3)道路橋からの路面流出は前年度と同様に交通量は年間 11.1 百万台 $\cdot\text{km}$, 単位発生量を $0.2\mu\text{g}/\text{km}$ として計算し, (4)地下水の影響および(8)水中での内部変化 (内部生産等) は微小と考えて無視した。また, (6)巻き上げは, (5)堆積に含める (相殺) 形とした。(7)流出については, 河川流量は(1)流入の総計と等しいとみなし, 湖面への降雨および蒸発散による水量変化は微小と考えて無視した。(9)底泥浚渫は, 前年

度と同様に実績値より年間 8 万 m³ と設定した。(10) 底泥での内部変化は、前年度と同様に、水中から湖底へ沈降する S S 中の B A P の約 11% が分解され、残り約 89% が底泥化するものとした。(5) 堆積については、水中 B A P の増加要因(1)(2)(3)から、減少要因(7)を差し引いた値とし、水中 B A P の収支が差引ゼロとなるようにした。

試算結果として、年間に 511. 0g の B A P が水域に流入して 453. 0g (流入の 88. 7%, 以下同じ) が河川より流出し、残り 58. 0g (11. 3%) は湖底へ沈降するが、そのうち 6. 1g (1. 1%) が湖底で分解され、51. 8g (10. 1%) が底泥に堆積する。浚渫が行われる場合は、728. 2g (142. 5%) が水域外へ搬出され、結果として 676. 4g (132. 3%) が余分に除去されることから、B A P 収支は大幅にマイナスとなり、底質が改善されたことになる。このことから、十分な量の浚渫が行われる場合は B A P 対策としても有効と考えられた。また、湖内における B A P の分解は、流入量の 1. 1% 程度であり、除去機構としては期待できないと考えられた。全体の B A P 流入負荷量のうち、大気降下物による湖面への直接流入負荷は 9. 9% 程度であり、導水による負荷が約 45. 4%, 流域内からの負荷が約 44. 1% であることから、河川・導水による流入負荷が大半であると考えられた。

3. 3 考察

河川水の調査結果より晴天時の流入河川より流出河川の B A P 濃度が高いこと、および、湖面への大気降下物による直接負荷の割合は小さいことから、流入河川の河口部や道路橋路面排水の落下部に沈積した B A P が、巻き上がりにより湖水へ再浮遊して、流出河川まで移動していることが推察される。しかし、湖内における底泥中の濃度分布が確認されていることから、完全に均一になるほどの移動量ではないと考えられる。

手賀沼(手賀川より上流側)の流域面積 89. 23km² への大気降下物による B A P 負荷量は 1054. 7g と推定されるが、今回の試算では流域内からの負荷量(3 河川流入, 表面流出および湖面への大気降下物)は 276. 4g であり、流域内への降下負荷量の約 26. 2% に過ぎない。今回の流入河川からの B A P 負荷量は、晴天時の調査に基づいて計算しており、雨天時の高濃度の濁質輸送を考慮できておらず、例えば、河川水によるダイオキシン類の輸送量の 9 割以上が降雨時によるものとの報告⁵⁾ もあることから、流入負荷量が過小評価になっている可能性がある。

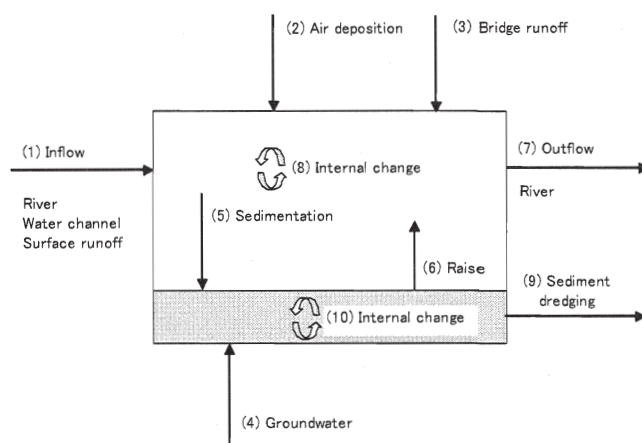


図-9 B A P の収支計算の概要

表-1 B A P の挙動に関する試算結果

(1) Inflow	Flow rate (m ³ /y)	Concentration (μg/m ³)	Mass flux (g/y)
Total	2.1E+08		457.9
AA	3.0E+07	2.9	86.7
AB	1.4E+07	6.3	86.2
AE	6.5E+06	2.7	17.8
AF	1.5E+08	1.6	232.3
Surface runoff	1.3E+07	2.7	34.9
(2) Lake surface air deposition	Area (km ²)	Deposition (μg/m ² /y)	Mass flux (g/y)
Total			50.8
Air Deposition	4.3	11.8	50.8
(3) Bridge runoff	Traffic (car km/y)	Emission (μg/km)	Mass flux (g/y)
Total			2.2
AC	1.E+07	0.2	2.2
(4) Groundwater	Neglected		
(5) Sedimentation	Area (km ²)	Sedimentation rate (μg/m ² /y)	Mass flux (g/y)
Total			58.0
Net sedimentation	4.3	13.5	58.0
(6) Raise	Included in net sedimentation		
(7) Outflow	Flow rate (m ³ /y)	Concentration (μg/m ³)	Mass flux (g/y)
Total			453.0
AD	2.1E+08	2.15	453.0
(8) Internal change	Neglected		
(9) Sediment dredging	Dredging rate (m ³ /y)	Concentration (g/m ³)	Mass flux (g/y)
Total			728.2
Dredging	8.0E+04	0.00910	728.2
(10) Internal change	Half-life (y)	Degradation rate (1/y)	Mass flux (g/y)
Total			6.1
Surface layer degradation	6.2	0.106	6.1
Water body balance			0
Sediment balance without sediment dredging			51.8
Sediment balance with sediment dredging			-676.4

大津川の河口部沖合ポイント A B 3 におけるコアサンプルの年代測定の結果から推定される近年の B A P の堆積速度は、400~600 μg/m²/年程度であり⁶⁾、そこから算出される湖内への沈積負荷量は 1720~2580g となるが、これは高負荷流入地点における堆積速度を全湖底面積へ当てはめたため過大な推定値となっていると考えられ、実際には、大気降下物以外の負荷源も含めて雨天時の輸送量も含めた年間の負荷量は、およそ 280g から 2600g までの範囲にあると推定される。

国内では底泥中の P A H s に関する環境基準は定められていないが、海外で提示されている基準およ

び基準案⁷⁾と比較すると、ほぼ無影響とされる閾値（例えばBAP 30 μg/kg）を超えた測定値は若干見受けられたものの、高い可能性で影響が予想される閾値（例えばBAP 3600 μg/kg）を超えた地点はなかった。また、上述のコアサンプルの年代測定の結果⁶⁾から、大気汚染の著しかった1960年代と比較して近年のPAHsの堆積速度が低下していることも分かっている。

これらのことから、今後も、定期的なモニタリング調査等により、PAHs等の底泥中に堆積しやすい有機性有害物質の実態および挙動に注意を払うことが望ましいと考えられた。

4. 17年度調査のまとめ

本研究は、閉鎖性水域内の底泥中の有機性有害物質の実態および挙動を把握するために、PAHsの存在実態を明らかにするとともに、ベンゾ[a]ピレン等の挙動を解明することを目的としている。

17年度は、達成目標①「底泥中の多環芳香族炭化水素の存在実態の解明」のうち、アルキル化PAHsの存在実態を調査して発生源の推定を行い、次の結果を得た。

(1) 流入河川、導水、底泥、大気降下物は、それぞれ異なる流域特性または発生源特性を持つ負荷源として分類可能と考えられた。

(2) 水域に流入するPAHs負荷は、燃焼により発生したPAHsの大気降下物に加えて、路面等からの雨天時流出で油流出由来等のPAHsが混在するものと考えられた。

また、達成目標②「底泥中のベンゾ[a]ピレン等の挙動の解明」のうち、ベンゾ[a]ピレン等の大気降下物による負荷、流入・流出河川による移動および底泥浚渫による除去について調査を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(3) 大気降下物由来のPAHsにおいては、4環以下では、溶解性画分の負荷量が多いが、5環以上では粒子性画分の負荷量が多いことがわかった。水域へのBAP流入負荷量のうち、湖面への直接降下によるものは、10%程度と推定された。

(4) 晴天時には流入河川より流出河川のBAPが高濃度であることから、流入して堆積したBAPが底泥から巻き上がりにより再浮遊していると考えられたが、湖内の濃度分布を均一にするほどの移動量ではないと考えられた。

5. 調査全体のまとめ

14年度～17年度までの調査全体で判明したことは以下の通りである。

達成目標①「底泥中の多環芳香族炭化水素の存在実態の解明」については、

(1) 流入河川の河口部や道路橋の路面排水流入部において、PAHs負荷が底泥に堆積しており、湖内でも汚染の影響をあまり受けていない部分とで濃度分布が生じていた。特に、4環以上のPAHsの含有量が高くなっていった。

(2) 比較的人為的な汚染が進んでいないと予想された閉鎖性水域の底泥中のPAHsの定量を行ったところ、山間部の水域であっても底泥のPAHs含有量が少ないわけではないことが明らかとなった。

また、達成目標②「底泥中のベンゾ[a]ピレン等の挙動の解明」については、

(3) 人工内湖等の設置により、河川河口部近傍での積極的な沈殿除去の可能性が示唆された。

(4) 大気降下物由来のPAHsにおいては、5環以上では粒子性画分の負荷量が多く、水域へのBAP流入負荷量のうち、湖面への直接降下によるものは、14%程度と推定された。

(5) 湖内に堆積しているBAPが晴天時にも底泥から巻き上がりにより再浮遊しているが、湖内の濃度分布を均一にするほどの移動量ではないと考えられた。

参考文献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質と環境，平成2年版，1990.12.
- 2) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質と環境，平成12年度版，2001.3.
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質，底質，水生生物），pp.VI-1 - VI-8，1998.10.
- 4) 熊田英峰，高田秀重，モハマド パウジ ザカリア：中国，日本，マレーシアのエアロゾル中の多環芳香族炭化水素組成，*Res. Org. Geochem.*,15,13-25,2000
- 5) 兼松正和，佐藤圭輔，清水芳久：集水域を考慮した河川水中ダイオキシン類の流出特性，第40回日本水環境学会年会講演集，p.278，2006
- 6) 湖沼底泥中の多環芳香族炭化水素類（PAHs）の存在実態と対策の可能性，南山瑞彦，鈴木穰，環境工学研究論文集，41，pp.497-506，2004
- 7) David R. Mount et.al：Approaches to Developing Sediment Quality Guidelines for PAHs，in Peter Douben ed.，PAHs: An Ecotoxicological Perspective，Wiley，pp.331-355，2004