

## II. その他の予算による研究

[水質チーム]

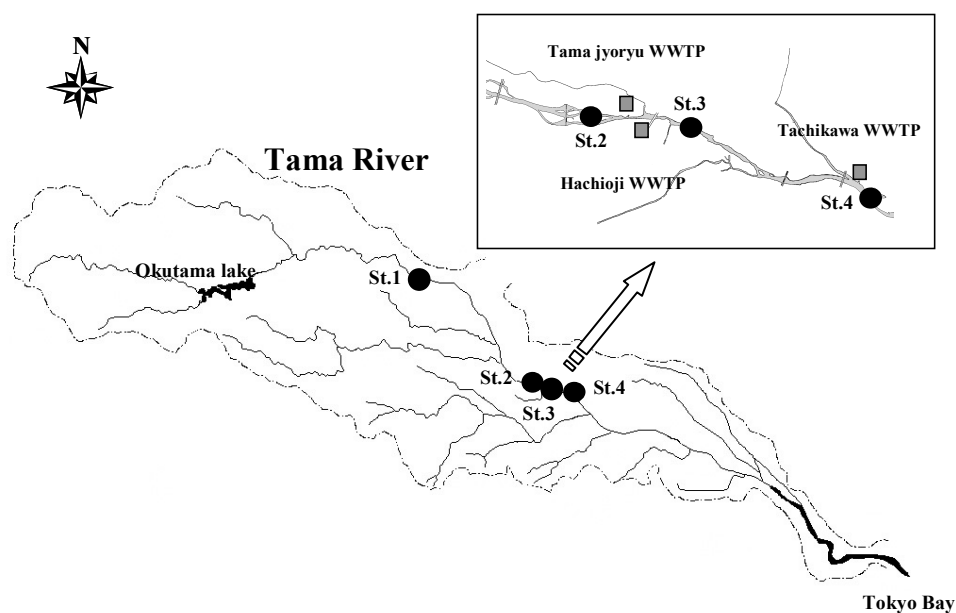
# 1. 水生生態系から見た河川水質の評価に関する研究

水循環研究グループ水質チーム 上席研究員 鈴木 穰  
 主任研究員 宮島 潔  
 専門研究員 山下 尚之  
 専門研究員 中田 典秀

## 1. はじめに

下水道整備により公共用水域の水質は改善され、水生生物への直接的な影響はある程度改善されてきたと考えられる。しかし都市域では人口の集中化に伴い、河川水に占める下水処理水の割合は年々大きくなっており、その割合が90%を超えるような河川もみられている。このような河川においては、公共用水域の水質保全に加え、多様な生物が棲めるような「生態系に配慮した取り組み」が必要となっている。また、都市の水循環を考慮し、自己水源である下水処理水の中に含まれる化学物質が放流された後どのような挙動を示すのかについても知見を深める必要がある。河川における水生生態系に関する研究は、河床材料、河床構造、及び河川水量等の物理的な要因について精力的に行われているものの、河川水質との関係について十分な知見は得られていない。本研究では、水質は改善しているものの、下水処理水の流入により水質が急激に変化する都市河川に着目し、そこに生息している水生生物と河川水質との関係を調べ、両者の関係を把握することを目的としている。

本研究ではこれまでに、河川に隣接する下水処理場の放流口付近において横断調査を行い、放流水と河川水の混合特性について明らかにした<sup>1)</sup>。また、下水処理水の放流地点ならびにその上下流地点に形成される水生生物の調査から、処理水の混入により多様性指数が低下することを明らかにしてきた<sup>2)</sup>。平成15年度は、放流水と河川水が混合した後、下水処理水に含まれる化学物質が流下に伴う挙動、底生生物の各栄養段階における化学物質の蓄積について調査を行った。平成16年度は、下水処理水由来の化学物質の河川における消長、及び底生生物の各栄養段階における化学物質の蓄積傾向について調査を行った。



## 2. 調査方法

### 2.1 調査地区の概況

今回の調査の対象とした地区（多摩大橋地区）は、多摩大橋から下流約3000mまでの区間である（図-1）。この地区の上流には羽村取水堰があり、多摩川から水道原水として東京都東村山浄水場などに取水している他、下流域については約2m<sup>3</sup>/sの流量を水質浄化対策として放流しており、さらに秋川からの水が加わった流量が多摩川本川となりこの地区に到達している。多摩大橋地区の特徴は、この地区の上流域には大規模な下水処理施設がなく、この地区で初めて下水処理場からの放流水が排水樋管を經由して多摩川本川に流入し、河川流量だけでなく栄養塩類等の河川水質も大きく変化している地点であることがあげられる。

### 2.2 流下変化調査地点と調査項目

調査は平成16年8月に実施した。観測地点は、過去の調査において下水処理水と河川水の混合が確認されている多摩大橋から下流1300m（図-1、St.3）から3000m（図-1、St.4）の区間内でほぼ等間隔に5地点を選出した。この区間には大きな樋管や支川が殆どなく、その負荷量も本川負荷量に比べ非常に少ない。このため流下に伴う化学物質の変化を確認するには適当な区間である。測定項目は、水深、流速（電磁流速計）の他に水質一般項目として、水温、pH、電気伝導度（現場測定）、CODMn、TOC、アンモニア態窒素（NH<sub>4</sub>-N）、亜硝酸態窒素（NO<sub>2</sub>-N）、硝酸態窒素（NO<sub>3</sub>-N）、総窒素（T-N）、オルトリン酸態リン（PO<sub>4</sub>-P）、総リン（T-P）、微量汚染物質としてエストロゲン類、ノニルフェノール関連物質とした。

### 2.3 現場分解実験と調査項目

前項の調査にあわせ（平成16年8月）、多摩大橋から下流2000mの地点で、現場分解実験を実施した。実験は、まず同地点で約100Lの河川水を汲み、5Lの透明のネジ口瓶4本と、アルミホイルで遮光した同ネジ口瓶4本にそれぞれに満水となるように分注し、河川中に浸漬して行った（それぞれ明条件、暗条件とした）。これまでの調査において、前項の調査区間（多摩大橋下流の1300から3000m）における流達時間はおよそ90分であることが分かっている。そのため、分解実験においては、試料分注後0分、30分、60分、120分毎に両条件区からガラス瓶1本を回収し、一部（約100mL）を栄養塩類の分析用に分取し、直ちにアスコルビン酸を加え（1g/L）、氷冷暗所に保存した。測定項目は、CODMn、TOC、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、T-N、PO<sub>4</sub>-P、T-P、エストロゲン類、ノニルフェノール関連物質とした。

### 2.4 生物濃縮調査地点と調査項目

過年度までの調査において、底生生物の各栄養段階における化学物質（エストロゲン類およびノニルフェノール関連物質）の蓄積傾向を明らかにした。そこで、H.15年度は、金属類の生物濃縮に関連する調査を、図-1に示す多摩川中流の多摩大橋地区および多摩川上流域の奥多摩橋下流で行った。多摩大橋地区の上流地点として日野用水堰（St.2）を、下水処理水合流後の地点として多摩大橋下流地点（St.3）および日野橋地点（St.4）を設定した。また、人為的な汚染の殆どない対照地点として、奥多摩橋地点（St.1）を設定した。調査は2002年9月～2003年4月にかけて実施した。各調査地点において、底生生物、付着藻類、底質、粒子状有機物を採取した。測定項目は、Cu、Zn、Pb、Mn、Mo、Ni、Cr、Cd、As、Co、Se、Fe、Alとした。

### 2.5 試料の前処理

#### 2.5.1 水質

試料はポリエチレン製（一般項目、栄養塩類、金属測定用）もしくはガラス瓶（エストロゲンおよびノニルフェノール関連物質）を使用した。

ェノール関連物質分析用)に採取し、アイスボックス中で冷却し、速やかに持ち帰り分析に供した。エストロゲンおよびノニルフェノール関連物質分析用試料については、輸送時の分解を最小にするため、アスコルビン酸を1Lに対して1g添加した。

### 2.5.2 付着藻類

付着藻類はハブラシを用いて河床の砂礫からこそぎ採り、実験室に持ち帰った。この試料を遠沈管に入れ遠心分離(2500ppm、20分間)し、水層と分離させた。この際、ユスリカやブユ等の底生生物が上層に分離されるため、これらを目視にて取り除いた。また下部にはシルトが分離されるため、目視で下層部のシルトを採取しないように注意しながら中層部の試料のみを採取し、この試料を分析試料とした。

### 2.5.3 底生生物

底生生物はサバーネット(離合社製、方形枠50×50cm、オープニングメッシュ475 $\mu$ m)を用いて採取した。ここで大型種については、現地でソーティングをし、分析に供した。残りの生物種は実験室に持ち帰り、速やかにソーティングを行うとともに種の同定を行い、分析を行える試料量(湿重量で10g以上)が確保できた種については、種毎に分析を行った。その結果、ヒゲナガカワトビケラについては全地点で試料確保が行えたが、シマトビケラ科、カワゲラ亜科の数種については、試料量が十分に確保できなかったため、科もしくは亜科にまとめた。

### 2.5.4 底質

底質調査は生物調査に併せて実施した。採取した試料はガラスビンに入れ試験室に持ち帰った後、2mmのフルイを用いて大きな礫を除いた後、分析に供した。

### 2.5.5 粒子状有機物(POM)

有機物はプランクトンネット(離合社製、オープニングメッシュ63 $\mu$ m)を河床置き、その直上の礫を静かに持ち上げ河床の礫間の有機物を捕集した。この集めた有機物を16mm、1mmのステンレスのフルイに順次通過させた。16mmのフルイに補足された落ち葉および小枝取り除き、各フルイを通過した16~1mm分画をCPOM、1~0.063mm分画をFPOMとした。またこれら全て試料には水生生物が含まれているため、ピンセットを用いて全ての水生生物を取り除くとともに、超純水中にデカントして砂質やシルトを可能な限り分離して、遠心分離(2500ppm、20分間)を行い、水層と分離して分析に供した。

## 2.6 分析方法

一般水質項目は、河川水質試験法に従った。水試料中のノニルフェノール(NP)およびノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)の分析は小森らの方法<sup>3)</sup>に従い、固相抽出を行った後、高速液体クロマトグラフィーを用いて分析した。またノニルフェノールフェノキシ酢酸(NPnEC)は八十島らの方法<sup>4)</sup>に従い液体クロマトグラフ/タンデム質量分析法(LC/MS/MS)法によって分析した。17 $\beta$ エストラジオール(E2)、エストロン(E1)、エチニルエストラジオール(EE2)は、Komoriらの方法<sup>5)</sup>に従い、LC/MS/MS法によって分析を行った。

付着藻類、底生生物、POM、底質試料は、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル<sup>6)</sup>に準じ、メタノールを用いて固液抽出した。この抽出液を粗抽出試料とし、水試料同様に前述の手法で分析を行った。

金属類の分析において、水質分析用のサンプルは、硝酸分解を行った後、ICP質量分析装置を用いて金属類の測定を行った。底質、POM、付着藻類、底生生物については、0.2g(乾重)を採取し、純水及び硝酸を添加してマイクロ波加熱加圧装置で分解を行った。この検液をICP質量分析装置によって測定した。ただし、Feについては、ICP質量分析装置の代わりにICP発光分析装置により測定を行った。定量下限値は水質については各物質ともに0.1 $\mu$ g/Lであった。また底質、POM、付着藻類、底生生物については、ICP発光装置で分析を行ったFe及びAlについては10 $\mu$ g/g-dry、ICP質量分析装置で行った項目については0.25 $\mu$ g/g-dryであった。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 窒素、リン、エストロゲン、NP関連物質の流下変化

調査区間内における各態窒素およびリン化合物の流下に伴う負荷量の変化を、過年度調査結果と合わせて図-2に示した。いずれの調査においても窒素化合物については硝酸態窒素の占める割合が高く、下水処理程で硝化が充分行われてから放流されていることが確認された。過去に報告した夏期の調査（平成14年8月実施）を除くと、今回新たに行った夏期の調査（平成16年8月）においても、各態窒素化合物の負荷量は流下距離3km、流下時間およそ90分では減少することなく流下することが明らかになった。一方、リン化合物についても過年度夏期の調査（平成14年8月）において若干の減少傾向が確認されたが、今回新たに行った夏期の調査（平成16年8月）においては、窒素化合物同様流下に伴う顕著な濃度の低下は確認されず、同区間、流下時間では分解されにくいことが確認された。過去の調査において、両物質の減少が確認された原因としては、調査地点数が少なかったこと、採水順序、採水時間の間隔などが考慮されていなかった点が挙げられる。

NP関連物質の大部分はNPnECであり（図-2）、その中でもNP1ECおよびNP2ECの存在割合が高かった。今回実施した夏期の調査においては、3000m地点の濃度が、相対的に減少していたが、同調査全体としては、減少傾向は確認されなかった。

各調査地点で検出されるエストロゲンの大部分はE1であった（図-2）。過去の夏期の調査（平成14年8月）においては、流下に伴う濃度減少が確認されたが、NP関連物質同様に、H. 15年8月の調査では、流下に伴う濃度減少は見られず、保存的な傾向を示した。

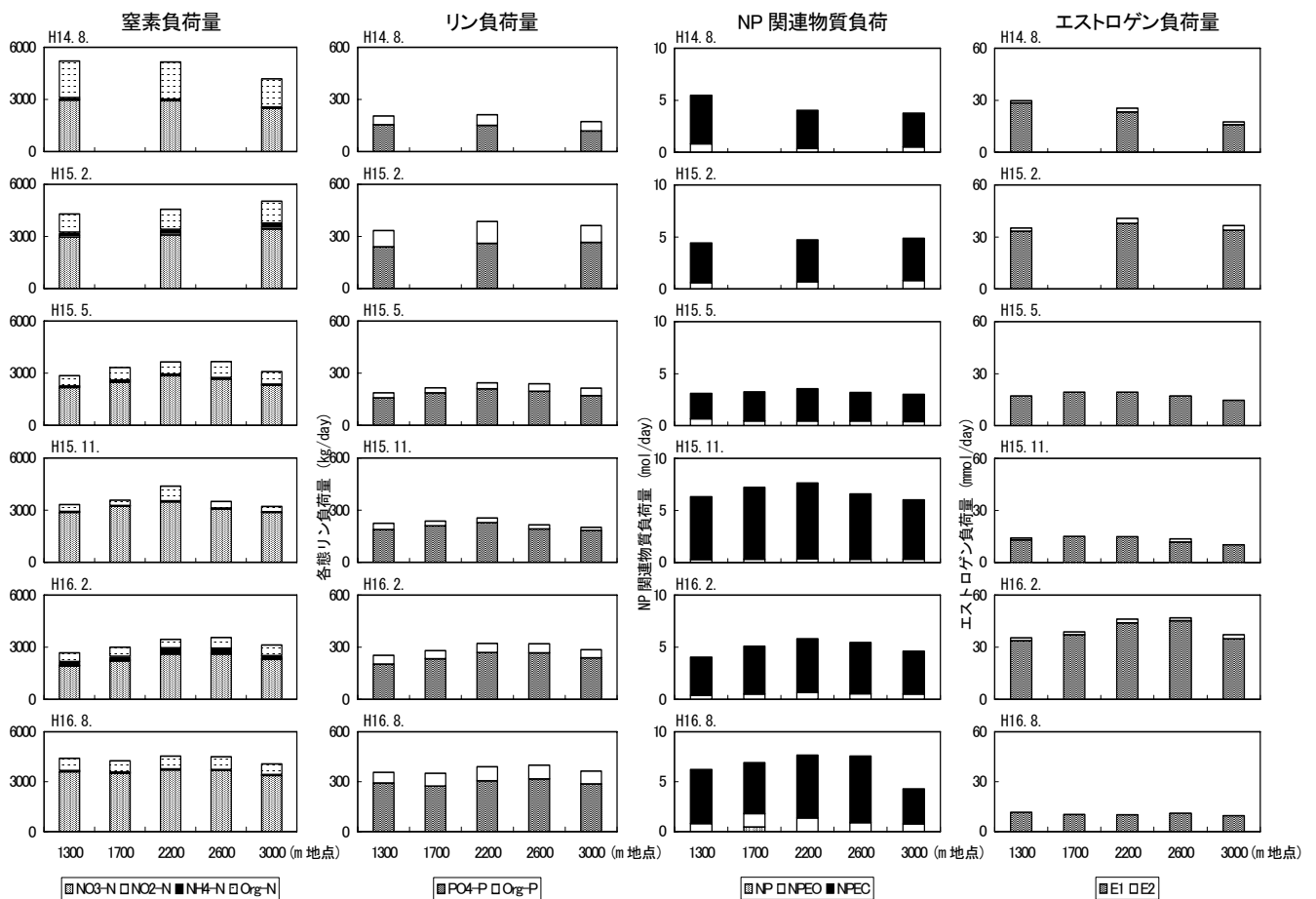


図-2 窒素、リン、NP関連物質、エストロゲンの流下に伴う付加量変化

### 3. 2 現場分解実験

現場実験の結果、NPEC、E1が有意に検出された。流下過程における挙動変化に関する前項の調査の結果(図-2)、NPECは夏期調査において、流下に伴い濃度の減少が確認された。しかし、現場での分解実験の結果、NPECは、明条件、暗条件ともに減少傾向は確認されなかった(図-3)。一方、E1については、流下過程での調査においては減少傾向が確認されなかったものの、明条件において時間の経過とともに濃度の減少が確認された。暗条件では濃度の減少が確認されなかったことより、E1の濃度減少について、光の作用が効いていると示唆された。しかし、NPEC、E1ともに、流下過程(縦断方向)での調査、現場分解実験での各物質の挙動に差があることより、本分解実験では再現できていない、流下過程における底質との相互作用などが問題として挙げられる。今後、底質との相互作用を含めた、物質の流下過程における挙動を明らかにする必要がある。

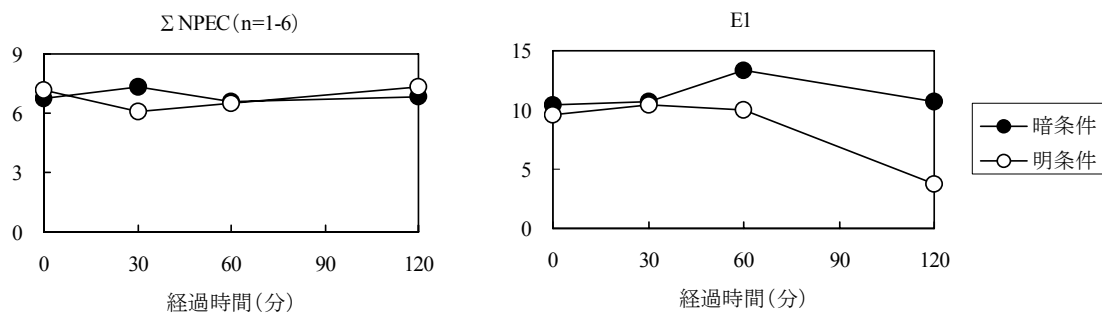


図-3 NPEC、E1の現場分解実験結果

### 3. 3 下水処理水流入による河川水中金属濃度の変化と生物濃縮

#### 3. 3. 1 河川水中金属類の分布

図-4に多摩川におけるCu、Zn、Pb、Mn、Mo、Ni濃度の変化を示す。St.1及びSt.2は下水処理水流入前の地点であり、St.1は人為的汚染の少ない地点として設定された地点である。St.3及びSt.4は下水処理水合流後の地点である。図-4より、下水処理水流入によって、河川水中のCu、Zn、Pb、Mn、Mo、Ni濃度の上昇が見られた。これらの金属類は、その濃度が高い場合、生物に対して毒性作用を示す<sup>7, 8)</sup>が、毒性情報と比較した場合、今回の結果は毒性影響の見られる濃度ではなかった。これらの金属類のうち、Cu、Zn、Mn、Moは、藻類にとって微量必須元素として重要であり、毒性影響の観点だけでなく、藻類の増殖促進物質としても作用している<sup>9)</sup>。図-5に多摩川におけるFeおよびAl濃度の変化を示す。FeおよびAlは先に示した物質と異なり、下水処理水流入による明確な濃度変化は確認できなかった。一方、Cr、Cd、As、Co、Seは、多摩川の河川水からは検出されなかった。

#### 3. 3. 2 底質、POM、付着藻類、底生生物中の金属類含有量の変化

図-6に多摩川における底質、POM、付着藻類、底生生物(ヒゲナガカワトビケラ)中に含まれるCu、Zn、Pb、Mn、Mo、Ni含有量の変化を示す。これらの金属類は、下水処理水の流入によって河川水中の濃度が上昇した項目である。図-6より、POMおよび付着藻類中の金属類含有量は、底質や底生生物よりも高い傾向が見られた。一方、Moについてのみ異なる傾向が見られ、底生生物の含有量が高かった。金属類含有量が比較的高い値を示した付着藻類に着目して多摩川における金属類含有量の変化を見ると、付着藻類中のCu、Zn、Mn含有量は、下水処理水が流入した後の地点(St.3、St.4)において、値の上昇が観察された。またPbやMoについても、やや明瞭さを欠いているが、同様の傾向が確認された。一方、Niについては、このような傾向は確認されず、他の5物質とは異なる傾向が示された。

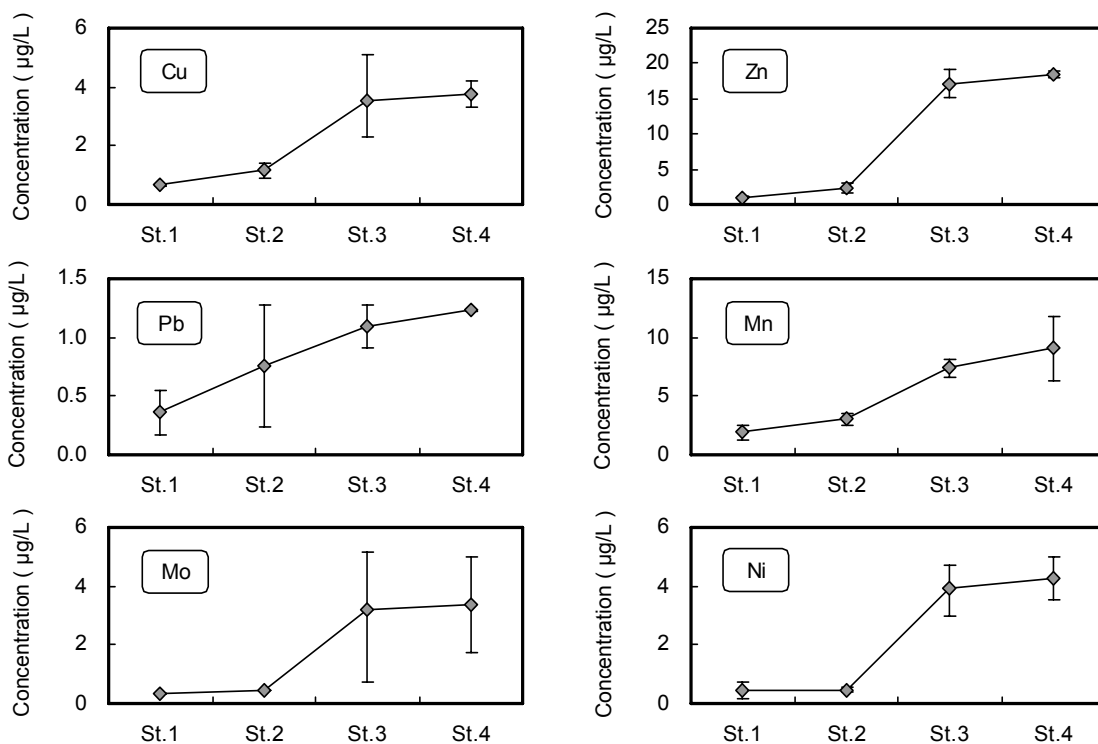


図-4 多摩川における河川水中金属類濃度の変化 (Cu, Zn, Pb, Mn, Mo, Ni)

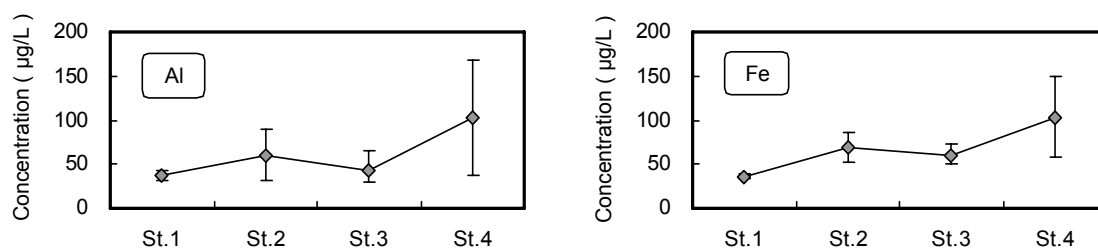


図-5 多摩川における河川水中金属類濃度の変化 (Al, Fe)

図-7 に多摩川における底質、POM、付着藻類、底生生物（ヒゲナガカワトビケラ）中に含まれる Fe および Al 含有量の変化を示す。これらの金属類は、下水処理水の流入後も河川水中濃度の上昇が見られなかった項目である。図-7 より、底質、POM、付着藻類、底生生物中の Fe および Al 含有量は、下水処理水流入後の地点（St.3、St.4）においても上昇は見られなかった。また、底生生物中の Fe および Al 含有量は、POM など他の要素の含有量よりも低く、底生生物への金属類の蓄積は観察されなかった。図-8 に多摩川における底質、POM、付着藻類、底生生物（ヒゲナガカワトビケラ）中に含まれる Cr、Cd、As、Co、Se の含有量の変化を示す。これら金属類は水試料については、検出限界以下であった項目である。これらの金属類についても、下水処理水流入後の地点（St.3、St.4）においても金属類含有量の変化は見られなかった。一方、Cr、Cd、As、Co、Se といった金属類は水試料については、検出限界以下であったが、POM や付着藻類などからは検出された。この結果より、例えば付着藻類は、水域における重金属汚染のモニタリング生物として利用できる可能性があることを示唆している。

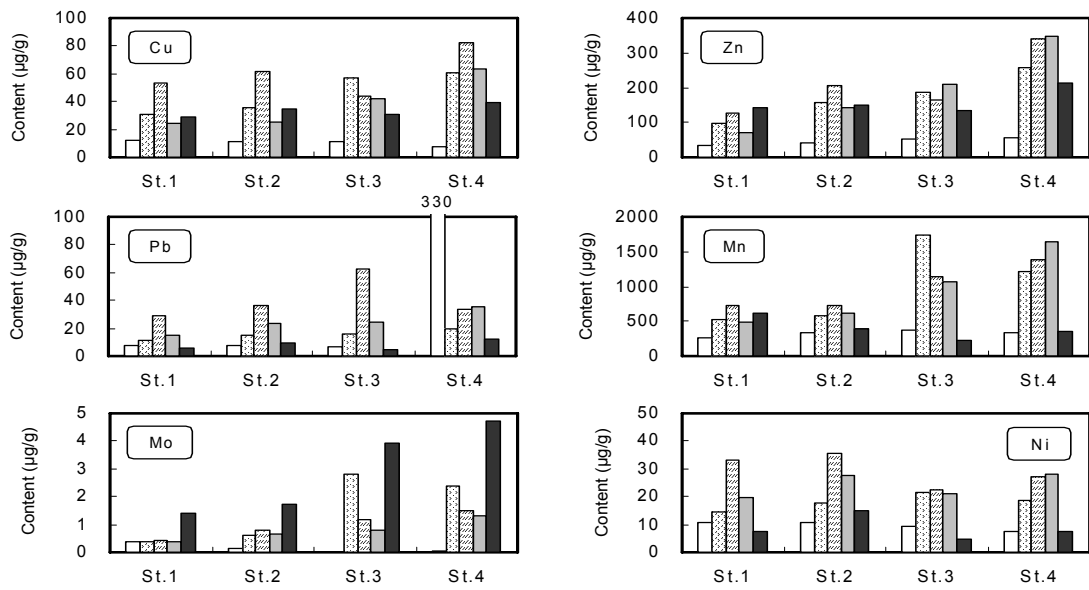


図-6 多摩川における底質，POM，付着藻類，底生生物中の金属類含有量の変化 (Cu, Zn, Pb, Mn, Mo, Ni)

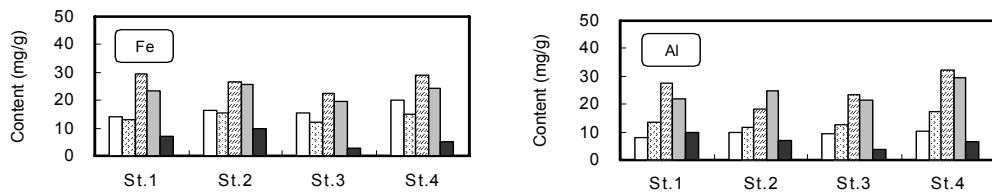


図-7 多摩川における底質，POM，付着藻類，底生生物中の金属類含有量の変化 (Fe, Al)

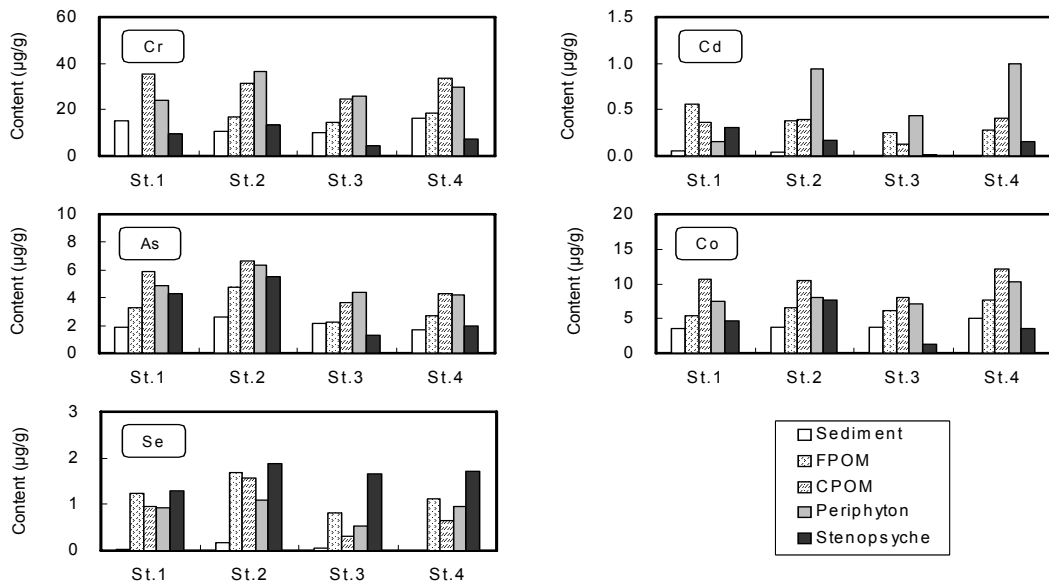


図-8 多摩川における底質，POM，付着藻類，底生生物中の金属類含有量の変化 (Cr, Cd, As, Co, Se)



### 3. 3. 3 底質、POM、付着藻類、底生生物中の金属類含有量の比較

図-9 に底質、POM、付着藻類、底生生物中に含まれる Cu、Zn、Pb、Mn、Mo、Ni 含有量について、多摩川の St.3 の地点における結果を示す。図-9 において、底生生物についてはヒゲナガカワトビケラ、シマトビケラ科、カワゲラ亜科の 3 種類について示している。POM および付着藻類中のこれら金属類含有量は、他の要素（底質、底生生物）よりも高い傾向が見られた。一方、底生生物の金属含有量については、Mo を除き POM や付着藻類よりも同じもしくは低いレベルであった。ヒゲナガカワトビケラ、シマトビケラ科、カワゲラ亜科の 3 種類の底生生物について比較したところ、金属含有量はほぼ同じレベルであり、明確な違いは観察されなかった。しかし、Mo についてのみ異なる傾向が観察され、ヒゲナガカワトビケラの含有量が高くなる傾向があり、カワゲラ亜科の含有量は低くなる傾向が示された。図-10 に多摩川の St.3 の地点における底質、POM、付着藻類、底生生物中に含まれる Fe および Al 含有量の結果を示す。POM および付着藻類中に含まれる Fe および Al 含有量は、他の金属類と同様に、底質や底生生物よりも高い傾向が見られた。一方、河川生態系における食物網において、高い地位にあると考えられる底生生物については、Fe および Al 含有量は、POM や付着藻類よりも低いレベルであった。この結果より、金属類は、高い栄養段階の生物へと濃縮される傾向は観察されなかった。

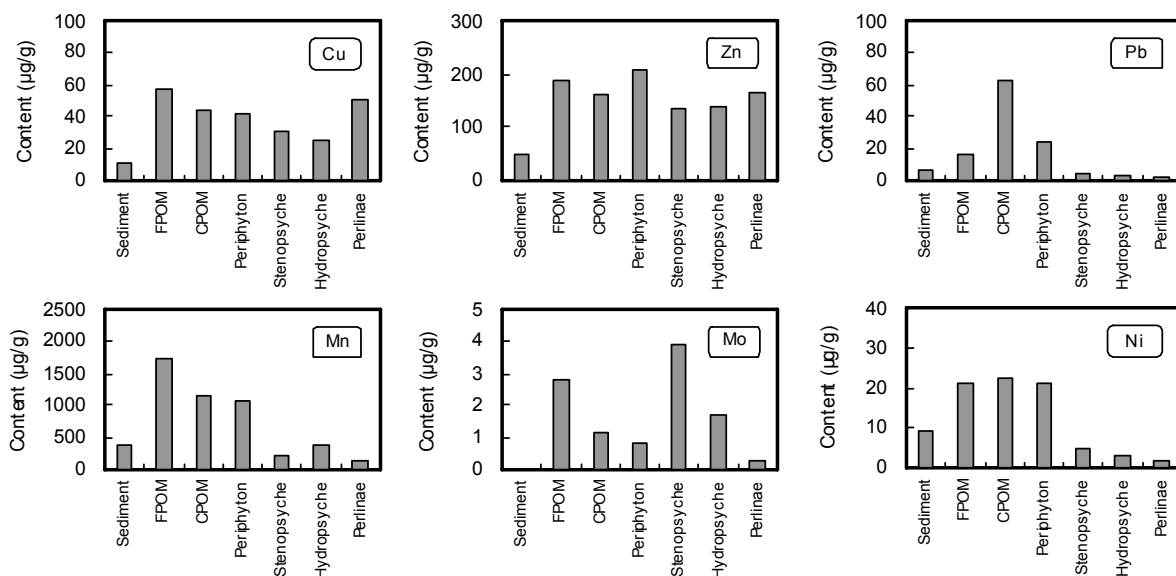


図-9 底質、POM、付着藻類、底生生物中の金属類含有量の比較 (Cu, Zn, Pb, Mn, Mo, Ni)

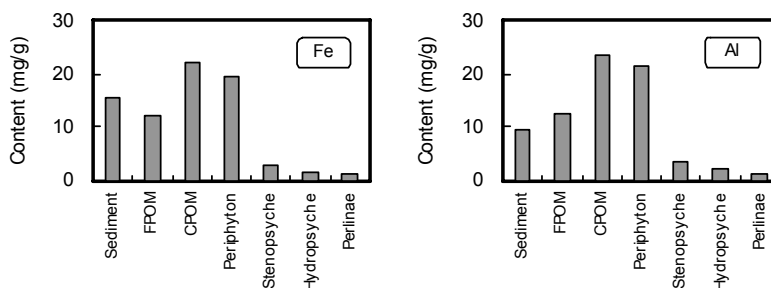


図-10 底質、POM、付着藻類、底生生物中の金属類含有量の比較 (Fe, Al)

ヒゲナガカワトビケラは摂食機能群としては filter-feeders に区分され、主に河川を流下してくる藻類を中心として食べているが、デトリタスやユスリカなども消化管内に含まれており食性は雑食である。シマトビケラ科の摂食機能群も filter-feeders で、今回採取された種の中では、オオヤマシマトビケラがデトリタス食性であることを除くと、他の種はヒゲナガカワトビケラ同様、雑食である。またカワゲラ亜科は肉食者で、底生生物内においても上位栄養段階に位置する生物である。このような 3 種類の底生生物によって金属含有量に差が見られないこと、POM や付着藻類と比較して底生生物の金属含有量は同等か低いレベルにあることから、金属類は河川における食物網によって、高次の栄養段階の生物へと蓄積されないものと推察される。

#### 4. 結論

下水処理水中に含まれる化学物質の流下に伴う消長、および底生生物の各栄養段階における化学物質の蓄積傾向について調査を行った。

本調査の成果として、以下のことが明らかとなった。

- ① 下水処理場の放流口から下流約3kmの区間において、下水処理水を起源とする化学物質の消長を調べるため、夏期に再調査を行った。その結果、無機態窒素、リン、女性ホルモンおよびノニルフェノール関連物質について、下水処理場放流口から下流約3kmにおいても水中濃度の有意な減少が確認されなかった。同時に現場で行った分解実験 (2h) においても、明暗両条件化ともにこれらの物質の有意な減少は確認されなかった。
- ② 多摩川において下水処理水の流入による河川水中金属類濃度の変化について調べた。その結果、下水処理水流入によって、Cu、Zn、Pb、Mn、Mo、Niについては、濃度の上昇が見られたが、FeおよびAlについては、明確な濃度変化は確認されなかった。一方、Cr、Cd、As、Co、Seについては、多摩川の河川水からは検出されなかった。
- ③ 多摩川において、底質、POM、付着藻類、底生生物中の金属類含有量の変化について調べた。その結果、POMおよび付着藻類中の金属類含有量は、底質や底生生物よりも高い傾向が見られた。付着藻類に着目して多摩川における金属類含有量の変化を見ると、付着藻類中のCu、Zn、Mn、PbおよびMo含有量は、下水処理水の流入によって、値の上昇が観察された。
- ④ 下水処理水流入後の地点について、底質、POM、付着藻類、底生生物中の金属類含有量の比較を行った。その結果、河川生態系において高次の栄養段階にある底生生物の金属含有量については、Moを除きPOMや付着藻類と同じもしくは低いレベルであった。ヒゲナガカワトビケラ、シマトビケラ科、カワゲラ亜科の3種類の底生生物について比較したところ、金属含有量はほぼ同じレベルであり、明確な違いは観察されなかった。これらの結果より、金属類は河川生態系における食物網によって、高い栄養段階の生物へと蓄積されないものと推察された。

#### <謝辞>

本研究の一部は、河川生態学術研究会の総合的な調査研究の一環として実施されたものである。底生生物の調査に関しては、東京大学大学院農学生命科学研究科森林動物教室の加賀谷隆先生との合同調査で実施したものであり、先生には多大なご指導をいただいた。ここに感謝の意を表す。

#### <参考文献>

- 1) 田中宏明他 (2001) 水生生態系から見た河川水質の評価に関する研究、平成13年度下水道関係調査研究年次報告書集
- 2) 田中宏明他 (2002) 水生生態系から見た河川水質の評価に関する研究、平成14年度下水道関係調査研究年次報

告書集

- 3) 小森行也、八十島誠、田中宏明 (2001) GC/MSによるノニルフェノキシ酢酸類の分析、第4回環境ホルモン学会講演要旨集pp.95.
- 4) 八十島誠、小森行也、田中宏明(2001)LC/MSによるノニルフェノキシ酢酸類の分析、第4回環境ホルモン学会講演要旨集pp.171.
- 5) Koya KOMORI、 Akihiro TAKAHASHI、 Hiroaki TANAKA (2001) Detection of Estrogens in Wastewater by LC/MS/MS、 IWA 2nd World Water Congress、 Berlin、 Germany CD-ROM (pp.278)
- 6) 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)、(1998) 平成10年10月、環境庁水質保全局水質管理課.
- 7) 山本和義 (1979) 水生生物と重金属 (1) 銅、サイエンティスト社
- 8) 尾崎久雄、板沢靖男、小山次朗 (1982) 水生生物と重金属 (2) カドミウム、サイエンティスト社
- 9) 日本化学会 (1995) 生物無機化学の新展開、季刊化学総説24、学会出版センター.