

- D-1 東シナ海における長江経由の汚染・汚濁物質の動態と生態系影響に関する研究  
(2) 汚濁物質が海洋生態系・物質循環に与える潜在的影響の評価手法に関する研究  
② 河口域海底堆積物への汚染物質蓄積量把握に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

流域圏環境管理研究プロジェクト	海域環境管理研究チーム	牧 秀明
流域圏環境管理研究プロジェクト	流域環境管理研究チーム	村上正吾
流域圏環境管理研究プロジェクト長		渡辺正孝
兵庫県立公害研究所		古城方和

平成 11～13 年度合計予算額 12,715 千円  
(うち、平成 13 年度予算額 3,648 千円)

[要旨]東シナ海長江河口域の底質に含まれるリンの一大供給源として長江河川水中の懸濁態粒子に着目し、調査・分析を行った。その結果、1) 現在、長江本流に唯一存在する葛洲ハダムの前後で、リン濃度が大きく減少していることから、ダムによる土砂杆止の影響が示され、2) 懸濁態粒子の濃度は下流方向に向かって減少しているのにもかかわらず、粒子に含まれるリン濃度は増大傾向にあり、下流方向に向かって懸濁態リンの供給が続いていることが示された。中国長江本流域において河川水中の懸濁態粒子を採取し、そこに吸着されている BHC 類、DDT とその分解産物等の有機塩素系農薬の分析を行い、長江河口域へのこれらの農薬負荷量の推定を行った。また堆積物を用いた汚染物負荷過程モデルの開発を行った。

[キーワード] 長江河口域、懸濁態粒子、リン、有機塩素系農薬、堆積過程モデル

## 1. はじめに

長江河川水の一大特徴である高濃度の懸濁態粒子は、汚濁質の担体となり、河口域で沈降し、周辺海域の底質環境に大きな影響をおよぼしていると考えられる。97 年秋季と 98 年春季に実施した長江河口域東方の東海特定海区における定点観測により、調査地点の底質の固相部には約 1.4 mg/g におよぶリンが含まれていることが明らかとなった。この底質の固相部に含まれる高濃度のリンは、長江本流から大量に流入される懸濁態粒子に由来することが考えられる。

また、東シナ海長江河口域において、DDT や BHC といった使用が禁じられている有機塩素系農薬とその関連化合物の堆積物中の蓄積状況に関しては、既に幾つかの報告が有る(1-3)。長江河口域における堆積物の一大供給源である長江本川由来の懸濁態粒子は、現在の中国内陸部における人的生産活動由来の排出状況を直接的に反映しているものと考えられ、堆積年代の新しい底質の汚染状況把握のための格好の調査材料となりうる。

## 2. 研究目的

長江河川水は、際立って高濃度の懸濁態粒子を含むことから、長江本流域において懸濁態粒子を採取し、そこに吸着されているリン及び汚染物質を調べることにより、河口域に負荷され

るリン及び汚染物質の量を把握することを目的とする。また現在、長江中流域にはダムが建設中であり、完成後に相当の土砂杆止能がもたらされることから、懸濁態リンの供給にも大きな影響をおよぼすと考えられる。したがってダム完成以前の懸濁態リンの供給量を把握しておくことにより、東シナ海に長江経由で供給されるリンの総量に対する三峡ダムの影響を推定することを目的とする。

### 3. 研究方法

長江下流域（南京～河口）から河川水中の懸濁物を採取した。調査船左舷から延ばしたテフロン管の口を水深約 1 m まで差込み、合成樹脂製のダイヤフラムポンプを用いて、河川水を直接船内に引き込んだ。ポンプ採水された河川水は、一旦 5 L 容のガラス瓶に汲み置きし、直ちに船上にて口径 142 mm のステンレス製のろ過装置を用いて、ガラス繊維ろ紙を用いてろ過した。懸濁物をろ過したろ紙は、 $-20^{\circ}\text{C}$ にて保冷した。懸濁物からの有害化学物質の抽出は、懸濁物を含んだろ紙を解凍後、抽出用溶媒としてヘキサン：アセトン同比例混合液を用いて高速溶媒抽出機により行った。抽出液を濃縮後ヘキサンに転溶し、カラムクロマトグラフィーにより試料を精製した。定性・定量は、電子捕獲型検出器付きキャピラリーカラムガスクロマトグラフ (GC-ECD) で行った。なお定性には極性の異なる二種のキャピラリーカラムを用いて、それぞれにおける保持時間により確認を行うと共に、一部の試料については、四重極型質量分析器付きキャピラリーカラムガスクロマトグラフ (GC-MS) 分析にも供し、同定を行った。

### 4. 結果・考察

#### (1) 長江河川水中の懸濁物中有機塩素化合物

表 1. 長江河川水中の懸濁物中の  
有機塩素系農薬関連物質の分析結果

測定項目	南京	徐六径	吳淞口
DDT 類	濃度 [ng/g-乾土重量]		
o, p'-DDE	<1	1.3	<1
p, p'-DDE	<1	<1	<1
o, p'-DDD	<1	<1	<1
p, p'-DDD	<1	1.1	1.9
o, p'-DDT	<1	<1	<1
p, p'-DDT	<1	1.4	1.1
BHC 類	濃度 [ng/g-乾土重量]		
•-BHC	<1	<1	<1
•-BHC	<1	<1	1.6
•-BHC	<1	<1	<1
•-BHC	<1	<1	<1

長江本流河川水中の懸濁物中の有機塩素系農薬類の分析結果を表 1 に示す。南京では DDT

類、BHC類共に定量限界以下だったが、徐六径辺りから下流方向に向かって検出され始めている。BHCの異性体の中では、水への溶解度、蒸気圧が共に低く、揮発・拡散による移動性が低いと考えられるb体が検出されている。これらの化合物の検出濃度は低い、下流域に向かって増加する傾向がみられた。長江流域の土地利用形態を考慮すると、これは下流域での有機塩素系農薬の負荷が高いことを示すのではなく、むしろこれらの化学物質が上流域から懸濁物に吸着・輸送され、沈降再懸濁を繰り返して下流に向かって蓄積された結果と考えるのが妥当であろう。また長江河口域への懸濁粒子(SS g/sec)負荷量は、流量(Q)を30,000m<sup>3</sup>/secと仮定すれば、SS負荷量推定式(SS = 1.7362 x 10<sup>-4</sup> x Q 1.3705) ; から、620,000 ton/dayが得られる。懸濁粒子に吸着しているDDT類を3ng/g、BHC類を1.6ng/gとすると、それぞれの化学物質が長江から東シナ海へ懸濁粒子と共に輸送される量は、DDT類=1.9kg/day、BHC類=1.0kg/dayと推計された。

## (2) 堆積物を用いた汚染物負荷過程の推定手法

沿岸域の底質と水面の境界域における主要な攪乱要因は、生物的擾乱(Bioturbation)、拡散による物質の輸送、波や潮流の攪乱によるものが存在する。擾乱のモデル化については、すべての過程を総括して、ランダム混合過程(random mixing process)として記述し、底質の表層近くの一定の厚さを完全混合のボックスモデルと仮定して計算するものである(Berner, 1980)。

### ①堆積物コアサンプリング

東京湾で測定されたコアサンプリングについて、浦安沖で採取されたコアサンプリング(地点名称: St-B(北緯 35° 35.816', 東経 139° 55.335'))及び多摩川沖で採取されたコアサンプリング(地点名称: St-D(北緯 35° 31.514', 東経 139° 51.459'))を利用した(図1)。

この調査では、ダイバーによりアクリルパイプを用いて底泥を採取し、これを実験室でスクリージャッキを用いてアクリルパイプの下部より底泥を押し出し、底質を1cmもしくは2cm間隔で採取している。この採取されたサンプルの一部を用いて含水率、湿潤密度、密度(比重)が測定されている(環境庁, 1999)。

### ②基礎方程式

海水中から底質へ移行する沈降物中の汚染物質濃度は毎年変化することから、これを時間の関数として特定し、かつこの濃度が混合層に入ることにより完全混合され、その結果として混合層中の濃度が形成されていくものとする。また、汚染物質は混合層から下層に埋没すること及び消失によって底質と水の境界面から除去されることを仮定している。このモデルは、Berner(1980)が提案したものに基づいており、基本式は、次のとおりとなる。

$$L \frac{dC}{dt} = W_{\infty} C_d - (K_s + W_{\infty})C \quad (1)$$

ここで、Lは底質中の混合層の厚さ、Cは底質中の混合層内のPAHの濃度、W<sub>∞</sub>は堆積速度、C<sub>d</sub>は沈降物中のPAHの濃度、K<sub>s</sub>は堆積物から水中への損失を反映した堆積物・水間の平衡定

数である。ここで、各層の平均堆積速度は底質の下層部ほど底質の自重により圧密が起こることから、見かけ上小さな速度になり、一定の値に収束した速度を  $W_{\infty}$  と定義している。

本研究では、この基本式を東京湾の St-B 地点及び St-D 地点における  $^{137}\text{Cs}$  の濃度に適用することを試みた。計算にあたっては、基礎式(5)に基づき、沈降物中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度 ( $C_d$ ) を推定した。

本研究においては、堆積物から水中への損失を反映した堆積物・水間の平衡定数 ( $K_s$ ) は考慮しなかった。ただし、 $^{137}\text{Cs}$  は、半減期 30 年の放射性核種であることから、この崩壊速度を考慮して濃度が減少するものとし、各年代ごとの平均堆積速度 (cm/年) から算定した堆積速度を  $W_{\infty}$  とした。

### ③ 計算の前提条件及び計算結果

計算の前提とする各パラメータについては次のとおり選定した。

底質中の混合層の厚さ ( $L$ ) については、St-B 地点の場合、1995 年から 1998 年の沈降物中の過剰 Pb-210 濃度については、ほぼ一定の値を示していたことから、これらの年代に対応する層の中では完全混合されていると仮定した。すなわち、1995 年の深さに相当する底質表面から 5 cm の深さまでを混合層と仮定した。また、St-D 地点については、1997 年から 1998 年の沈降物中の過剰 Pb-210 濃度についてはほぼ一定の値を示している一方、1989 年の濃度は明らかに異なっており、1997 年 (深さ 3cm に相当) と 1989 年 (深さ 11cm に相当) の間に相当する深度において混合層が存在することが推定された。ただし、この間はサンプリングデータが欠如していたことから、St-B 地点と同様に 1995 年の深さに相当する底質表面から 5 cm の深さまでを混合層と仮定した。

堆積速度 ( $W_{\infty}$ ) については、St-B 地点の場合、各年代の平均堆積速度は、1946 年から 1960 年までの値がほぼ一定の値になっていたことから、この間の平均堆積速度の平均値 (0.44cm/年) を堆積速度 ( $W_{\infty}$ ) として計算した。また、St-D 地点の堆積速度 ( $W_{\infty}$ ) については、ほぼ一定の値に近づいていると考えられる 1946 年から 1954 年の平均堆積速度の平均値 (0.73cm/年) を堆積速度 ( $W_{\infty}$ ) として計算した。

沈降物中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度 ( $C_d$ ) を推定するための数値計算を行うに当たっては、まず任意の  $C_d$  濃度曲線を与え、(1)式に基づき、タイムステップを 1 年とし、ルンゲクッタ法による数値計算を実施して得られた堆積物中の濃度 ( $C$ ) と堆積物中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度の実測値を比較した。比較した結果に基づき、はじめに与えた  $C_d$  濃度曲線を変化させ、実測値の分布状況を的確に表現できるような  $C$  曲線が得られるまで、同様の手順を繰り返すことにより求めた。

この手法により求められた沈降物中の濃度 ( $C_d$ ) と堆積物中の濃度 ( $C$ ) について、St-B 地点及び St-D 地点のそれぞれについて示したものが、図 1 及び図 2 である。なお、堆積物中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度の実測値は、両図中に併せて示されている。St-BSt-D 地点においては、推定された  $C$  曲線により実測値の値が良好に再現されている。

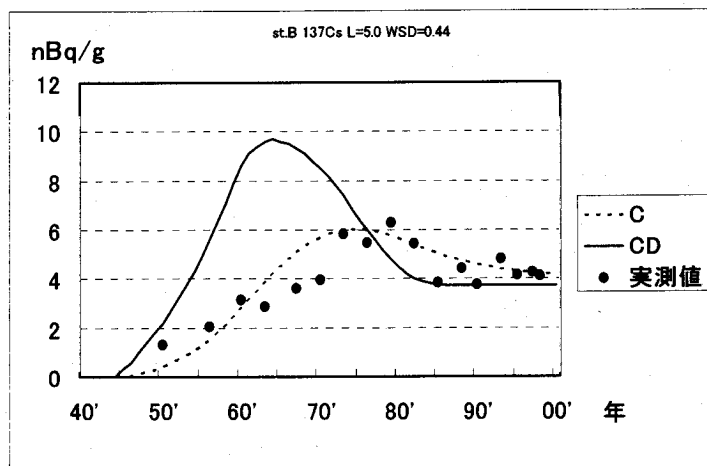


図1 St-B地点におけるC曲線（点線）及び $C_d$ 曲線（実線）

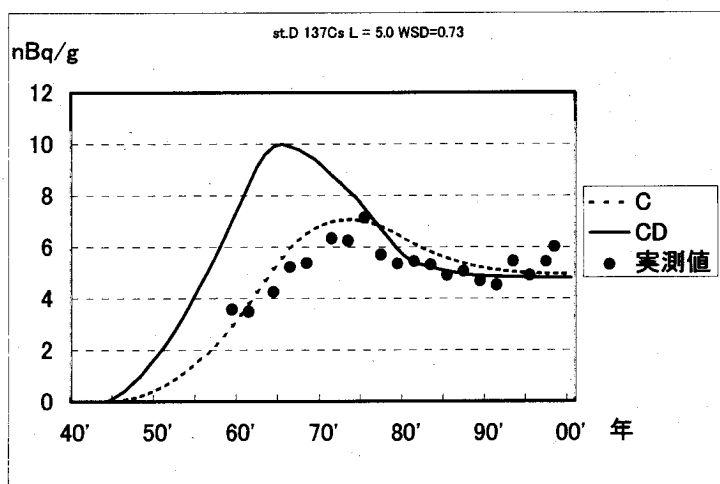


図2 St-D地点におけるC曲線（点線）及び $C_d$ 曲線（実線）

図1及び図2から明らかなように、推定された沈降物中の $^{137}\text{Cs}$ の濃度 ( $C_d$ ) についてはいずれの地点においても1945年頃から濃度が上昇し、1964年頃をピークにその後は減少に転じている。また、1980年以降はほぼ一定の値で推移している。一方、堆積物中の $^{137}\text{Cs}$ の濃度 (C) の近似曲線について見ると、1945年以降上昇し、1975年頃をピークにその後は緩やかに減少する傾向を示している。このため、沈降物中の濃度 ( $C_d$ ) のピークは堆積物中の濃度 (C) のピークが発生する時期より約10年前に出現していたことがいずれの地点においても推定された。また、ピーク時の沈降物中の濃度 ( $C_d$ ) は、いずれの地点においても約10 nBq/gとなっていたものと推定される。

一方、Igarashiら(1996)により別途報告されている1957年以降の東京と筑波において観測されている大気降下物中の $^{137}\text{Cs}$ の活動量 (activity) の経年変化について見ると、図3に示すとおり1963年に濃度のピークが出現し、その後1985年まで濃度が減少している。大気降下物中の $^{137}\text{Cs}$ 濃度に影響を与える大気圏核実験は1963年7月の部分的核実験停止条約成立するまでの間、米国、ロシア、英国により行なわれている(日本海洋学会, 1986)。このた

め、大気降下物中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度は 1950 年代後半から 1960 年代前半にかけて最も濃度が高くなっており、以後同濃度は減少している (Igarashi ら, 1996)。

ここで、図 1 及び図 2 を見ると、沈降物中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度 ( $C_d$ ) のピークが発生した時期と大気降下物中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度のピークが発生した時期は、ほぼ同じ時期になっている。両地点における沈降物中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度 ( $C_d$ ) の分布がほぼ一致していることを踏まえると両地点とも大気降下物による影響を同様に受けた結果、類似のパターンを示しているものと解釈できる。また、1980 年代以降は堆積物中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度 ( $C$ ) 及び沈降物中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度 ( $C_d$ ) が緩やかに減少している。これは大気降下物中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度は減少しているが、一定の  $^{137}\text{Cs}$  が流域から負荷されつづけていることが示唆される。

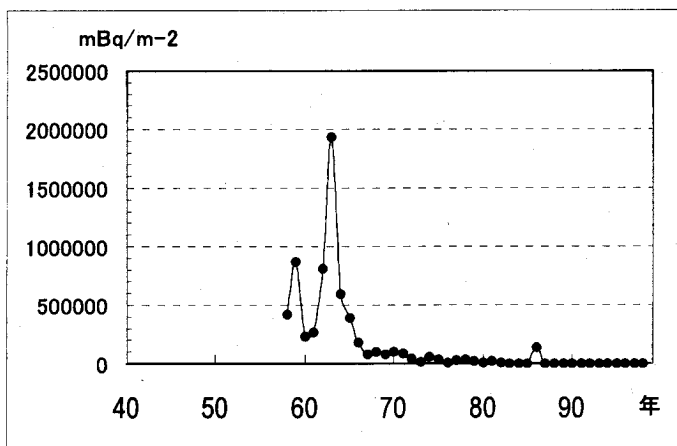


図 3. 大気降下物中における  $^{137}\text{Cs}$  の活動量 (Igarashi ら, 1996)

堆積物中の化学物質の濃度分布を基礎として、過去の化学物質負荷の推移を推定することが可能であることから、今後、長江河口域に本モデルを適用する。

### (3) 長江河川水中の懸濁物中リン濃度

長江本流重慶～河口部近傍吳松口下間における、河川水単位体積当たりの懸濁粒子濃度、および懸濁粒子単位乾燥重量当たりのリン含有濃度分布を、それぞれ図 4, 5 に示す。懸濁粒子濃度は重慶より下流方向に向かって減少傾向にあるが、逆にリン含有濃度は増大傾向にある。城陵磯と湖口の二点では、それぞれ洞庭湖とハン陽湖の連絡水道に位置し、両湖由来の水に影響を受けるために、懸濁態粒子濃度は格段に低くなっている。上流部付近のリン含有濃度の分布についてみると、現在長江本流に唯一存在する葛洲ハダム直下流部にあたる宜都前後で急激に減少している。葛洲ハダム直上流部調査点の懸濁態粒子濃度は、そこから 75 km 上流部の調査点に比較して 4 割ほど減少しており、ダム上流部における顕著な土砂の沈降が示されていた。ダムの直ぐ下流部の調査点である宜都では、懸濁態粒子濃度はほぼ上流部と同じ値に戻っていた。ダム上流部における河川水の流れの停滞に伴い、懸濁粒子の沈降が生じる。懸濁粒子中のリンは、沈降の早い粒子径の大きいものに高濃度で含まれているとすると、見かけ上の濃度が下がることになる。従って図 6 に示すように、河川水単位体積当たりの懸濁粒子含有リン濃度も、ダム上下流部で大幅に減少することになると考えられる。城陵磯と湖口今後、ダム前後における懸濁態粒子の粒度分布を調べ、懸濁態粒子や含有リン濃度との関係を明らかにする必要

がある。

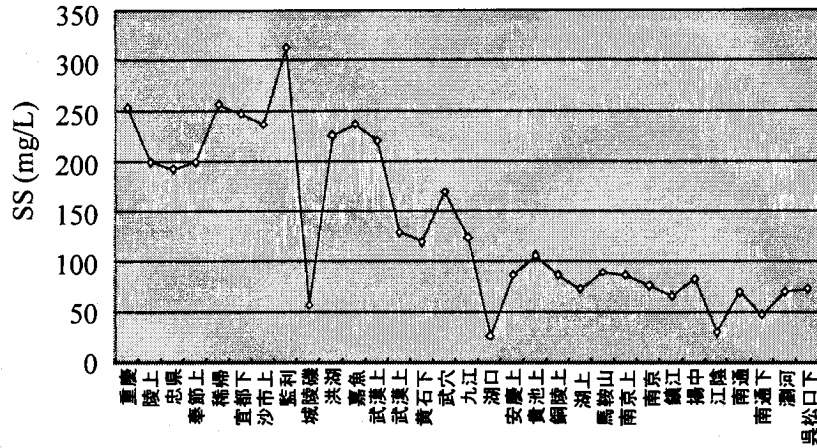


図4. 長江本流における懸濁態粒子の  
河川水単位体積当たりの濃度分布

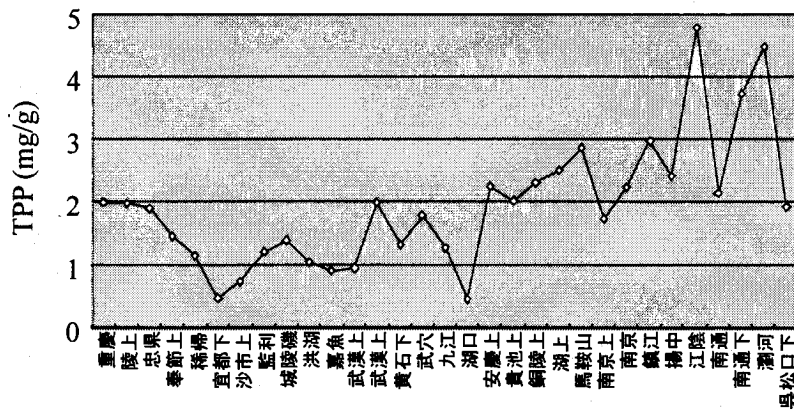


図5. 長江本流における濃度分布懸濁粒子  
単位乾燥重量当たりのリン含有濃度分布

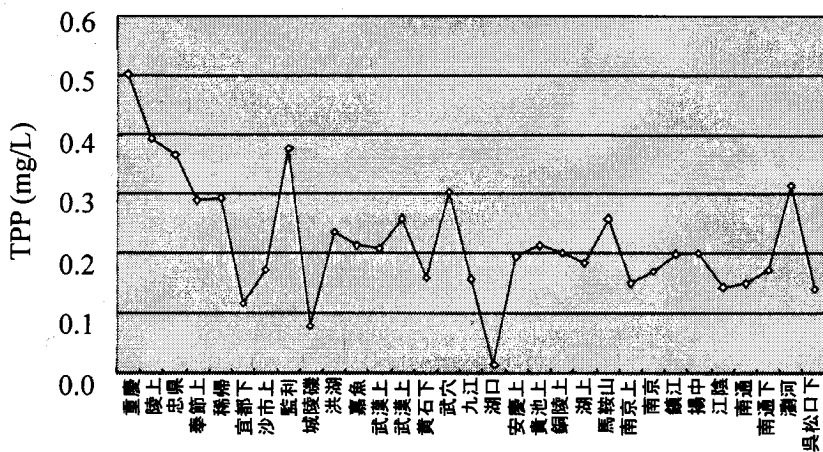


図6. 長江本流における懸濁態粒子含有リンの  
河川水単位体積当たりの濃度分布

また宜都より下流部でリン含有濃度が回復していることから、リンの供給源についてさらに調査・検討することが望まれる。葛洲ハダム～河口部にかけては、概ね懸濁態リン濃度は増加

傾向にあり、懸濁態リンが下流方向に連続的に供給されていると考えられる。しかしながら懸濁態粒子濃度が下流方向に向かって減少傾向にあるため、上流部に比較して河口部での値は低くなっている。最下流部の呉松口下における懸濁粒子のリン含有濃度は 1.9 mg/g であり、97 年秋季と 98 年春季に実施した、長江河口域東方の東海特定海区における定点観測での底質中に含まれるリン濃度 1.4 mg/g とほぼ同じであった。呉松口下から下流部四点間でのリン含有濃度は激しく変動しており、瀏河と南通では 4.5~4.8 mg/g であったのに対し、南通下流部と呉松口下ではその約半分であった。これは東シナ海からの潮汐により、長江本流河川水と海水が混合することにより凝集作用を起し、懸濁態リンも共沈、または水塊部に溶出したことによる可能性が考えられる。

長江総流量は年間 9755 億 m<sup>3</sup> であると見積もられている。今回調査した結果から、最下流部調査点である呉松口下の濃度から計算すると、年間約 1 千 3 百万トンの懸濁態リンが供給されていることになる。長江本流の河川水量は年間変動が激しく、また懸濁態粒子の濃度も大きく異っている。また流域の人的活動のうち、主に農業は季節的な変化が大きく、肥料・農薬の投与・散布量や流出量が大きく変動することが考えられる。そのため、必然的にリンの汚濁変動も大きいことが予想され、今回検討した懸濁態リンについても季節変動を考慮した調査が今後必要である。また巨大な貯水量を有する三峡ダムが 10 年以内に完成することを考えると、懸濁態粒子の挙動と密着したリンの下流域と河口域への汚濁負荷量は、ダム完成後の河川水中の土砂運搬の変化と併せて、事前の調査が重要であると考えられる。また生態学的な影響を考慮すると、懸濁粒子に含まれるリンの内、僅かな環境変化で溶出可能な易分解性で、藻類増殖に利用可能な形態のリンについても検討が必要である。

## 5. 本研究により得られた成果

東シナ海長江河口域の底質に含まれるリンの一大供給源として長江河川水中の懸濁態粒子に着目し、調査・分析を行った。その結果、1) 現在、長江本流に唯一存在する葛洲ハダムの前後で、リン濃度が大きく減少していることから、ダムによる土砂攔止の影響が示され、2) 懸濁態粒子の濃度は下流方向に向かって減少しているのにもかかわらず、粒子に含まれるリン濃度は増大傾向にあり、下流方向に向かって懸濁態リンの供給が続いていることが示された。

中国長江本流域において河川水中の懸濁態粒子を採取し、そこに吸着されている BHC 類、D DT とその分解産物等の有機塩素系農薬の分析を行い、長江河口域へのこれらの農薬負荷量の推定を行った。また堆積物を用いた汚染物負荷過程モデルの開発を行った。

## 6. 引用文献

- ① NOEL MH, Watanabe M: The Japan-China Joint workshop on the Cooperative Study of the Marine Environmental capacity and effects of pollutants on marine ecosystem in the East China Sea-, Tokyo (1999) "Impact of the Sediment-Water Interface in the Nutrient Status of the East China Sea at the Mouth of the Changjiang Estuary."
- ② 駒井 幸雄 底質のリン化合物とその動態～寒川 喜三郎・日色 和夫 編「最新の底質分析と化学動態」技報堂出版より



- ③ Lin M., Z. Lin, W. Zheng et al., (1983) Determination of recent sedimentation rate and sedimentation of the East China Sea Continental Shelf by BHC dating, In: Proceedings of international symposium on sedimentation on the continental shelf with special reference to the East China Sea. China Ocean Press. 868-878
- ④ Ye X. and B. Lu. (1995) The distribution of organic pollutants in the Changjiang Estuary and adjacent coastal areas, Donghai. Oceanogrph. 13 (3-4): 72-83. (in Chinese)
- ⑤ Wu Y., J. Zhang and Q. Zhou. (1999) Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems. Environ. Pollut. 105. 143-150
- ⑥ Berner R. A., Early Diagenesis:Princeton, Univ. Press, 1980
- ⑦ 浦安市(2001):[http://www.city.urayasu.chiba.jp/konnamati/mukasi/mukashi\\_banashi/nepyo\\_kaisetu.html](http://www.city.urayasu.chiba.jp/konnamati/mukasi/mukashi_banashi/nepyo_kaisetu.html).
- ⑧ 環境庁(1999):平成10年度ダイオキシン類コアサンプリング調査(年代別ダイオキシン類測定)結果について, 117p.
- ⑨ 日本海洋学会編(1986):沿岸環境調査マニュアル, 恒星社厚生閣, pp. 37-39, pp. 117-119. 松本英二, 大嶋和雄, 西村昭, 木下泰正, 斎藤文紀, 村上文敏, 青木市太郎, 富樫茂子, 狛武(1981):赤潮による底質汚染機構に関する研究, 昭和56年度環境保全研究成果集(I), 環境庁企画調整局研究調査課編, pp-62. 1-62. 15.
- ⑩ Berner, RA. (1980): Early Diagenesis, Princeton University Press, pp.42-45. Igarashi, Y., M. Otsuji-Hatori, and K. Hirose (1996): Recent deposition of <sup>90</sup>Sr and <sup>137</sup>Cs observed in Tsukuba, Journal of Environmental Radioactivity, 31, PP.157-169.
- ⑪ Stolzenbach, K. D., and E. Eric Adams Eds (2001): Exchange of contaminants between the sediments and the water column, Contaminated Sediments in Boston Harbor, MIT Sea Grant College Program, pp. 45-73.
- ⑫ Yamashita, N., K. Kannan, T. Imagawa, D. L. Villeneuve, S. Hashimoto, A. Miyazaki, and J. P. Glesy (2000): Vertical profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, biphenyls polycyclic aromatic hydrocarbons, and alkylphenols in a sediment core from Tokyo Bay, Japan, Environmental Science and Technology, Vol. 34, pp. 3560-3567.

#### [国際共同研究等の状況]

環境庁と中華人民共和国国家海洋局との間で「東海特定海区河川経由環境負荷及びその海洋生態系に及ぼす影響プロジェクトに関する共同調査研究実施取り決め」が締結され、これに基づき、国家海洋局調査船を用いて共同研究を推進している。また国立環境研究所と中国科学院地理科学与資源研究所及び、華東師範大学との間で「長江流域及びその河口域での生態系機能の観測及び評価モデルの開発」に関する実施取り決めが締結され、これに基づき研究推進を行っている。

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

志々目友博・渡辺正孝・土井妙子 2002. 堆積物コア中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度分布のモデル化に関する研究. 海岸工学論文集 第49巻 (in press).

(2) 口頭発表

なし

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

土木学会地球環境委員会「平成12年度地球環境論文賞」(受賞年月日:平成13年7月19日、受賞者:渡辺正孝、木幡邦男、越川海 [ほか3名との共同受賞])

(5) 一般への公表・報道等

日本経済新聞 (平成14年5月3日)

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

なし