

# 閉鎖性海域の底質中重金属の存在形態と生物利用性に関する研究

横浜国大・環情学府 ○大石健太、西村悠、横浜国大・理工 佐々木佑真、

産総研・安科研 岩崎雄一、内藤航、横浜国大・機分評セ 石原晋次、横浜国大・環情院 益永茂樹

Bioavailability and Chemical Species of Metals in Enclosed Sea Sediments, by Kenta OISHI, Yu NISHIMURA (Grad.

Sch. Env. Inf. Sci., Yokohama Nat. Univ.), Yuma SASAKI, Shinji ISHIHARA (Yokohama Nat. Univ.), Yuichi IWASAKI,

Wataru NAITO (RISS, AIST), Shigeki MASUNAGA (Fac. Env. Inf. Sci., Yokohama Nat. Univ.)

## 1. はじめに

水生生態系において、重金属汚染はその毒性、多様な供給源、非分解性、生物濃縮性などから関心を集める。さらに、底質中重金属は、底質から溶出して上層水を再汚染する他、その多くが底生生物に対してに毒性を発揮する<sup>1)</sup>。底質中重金属の毒性は、その存在形態とそれに伴う生物利用性に依存するため、そのリスク評価にはこれらの考慮が望ましい<sup>2)</sup>。しかし日本において生物利用性を考慮した金属分析、およびその評価例はほとんど存在しない。本研究では日本の閉鎖性海域を舞台に底質中重金属濃度を複数項目から調査し、その存在形態や生物利用性を含めた知見を得ることを目的とする。

## 2. 実験方法

底質試料は、閉鎖性海域である宮城県志津川湾にて4月と8月に採取した(図1)。

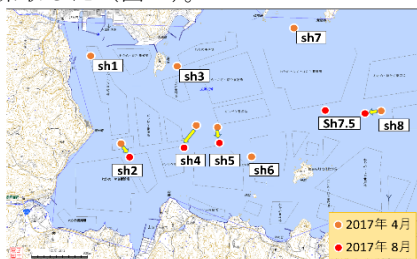


図1 志津川湾における底質採泥地点

採取した底質試料は泥温と硫化物の測定を行った後、外気を遮断して研究室まで持ち帰り冷凍保存した。前処理として2 mmメッシュでふるい分け、均一化を行った。その後遠心分離により、沈殿層の底質固形物試料と、上澄み液の間隙水試料に分離した。底質固形物試料はマイクロ波分解により溶液化、間隙水試料はろ過後に脱塩濃縮を行い、ICP-MSで金属分析を行った。その他に強熱減量、含水量、粒度分布の3項目の分析を環境省 底質調査方法<sup>3)</sup>に記載の実験手順に従った。

金属元素の存在形態を調べるため、EUのCommunity Bureau of Reference (BCR) Programにより開発された方法を改良した改良BCR法<sup>4)</sup>に従い逐次抽出を行った。

分析対象金属は諸外国の底質ガイドライン値の設定状況を参考にNi, Cu, Zn, Cd, Pbの全5元素を選択した。

## 3. 結果と考察

底質固形物試料の全金属濃度の分布は、いずれの月も湾奥から湾口にかけて低くなる傾向が見られたが、魚類の養殖生け簀付近(sh4,5)では高濃度を示した。全金属濃度と各底質指標の相関分析を行った結果、高い相関が見られた指標は、5種の全金属に共通してシルト分率(相関係数0.84-0.95)、強熱減量(有機物)(同0.80-0.98)、FeおよびMn濃度(同0.85-0.99)であった。シルト分率はその表面積が大きいこと、Fe-Mn酸化物は微量金属に対する吸着能が高いことから、このような結果が得られたと考えられる。また有機物と金属濃度の相関は、養殖に起因する有機物と金属の供給の影響が考えられる。

次に逐次抽出の結果を示す。改良BCR法は、残余成分を

含めてStep 1-4に分ける抽出法であり、各Stepにおける金属の存在形態は以下の通りとされる<sup>4)</sup>。

Step 1: 炭酸塩態 Step 2: Fe-Mn酸化物態、  
Step 3: 有機・硫化物態 Step 4: 残渣(ケイ酸塩態等)

各Stepで溶出した金属濃度と相関が高かった底質指標を表1に示す。

表1 各Step 溶出金属濃度と底質指標との相関係数

Step	志津川湾 8月採取試料*
Step 1	Fe 濃度(0.40-0.68), Mn 濃度(0.44-0.71)
Step 2	Fe 濃度(0.64-0.99), Mn 濃度(0.60-0.98)
Step1+2	強熱減量 (0.67-0.84) Cuを除く
Step3	硫化物濃度(0.40-0.85)

\* ( )内の数値は全5種の金属における相関係数の範囲。

表1よりStep 1, Step 2 溶出濃度は、Fe および Mn 濃度と相関が得られ、これらを合計(Step1+2)すると強熱減量との相関が得られた。有機物態は、金属種により溶出のしやすさに差があるのに対し、Fe-Mn酸化物態は金属種に影響を受けずに一定に溶出したと考えられる。Step 3 溶出濃度は硫化物濃度が最も高い相関を示したが、有機物との相関は見られなかった。Step1+2 段階で有機物は溶出していたため、Step3 には現れなかったと考えられる。

志津川湾 8月における、逐次抽出法によるZnの地点別濃度割合と金属毎の濃度割合を図2に示す。

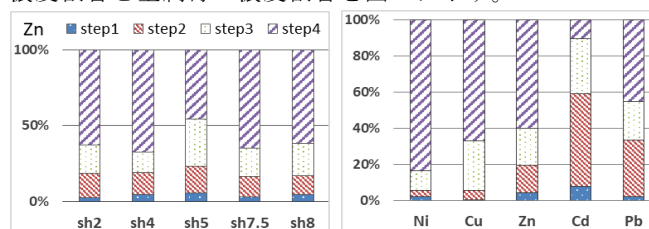


図2 逐次抽出法によるZnの地点別濃度割合(左)と金属毎の濃度割合(sh2~sh8の平均値)(右)

\*Step 4は全金属濃度からStep 1+2+3を引いて算出

図2より、重金属の存在形態の変化は地点毎より金属毎による違いが大きい。先行研究において生物利用性が高いとされているStep 1+2の合計濃度の<sup>5)</sup>割合は、Cd > Pb > Zn > Cu ≒ Niの順序であった。

## 4. 結論

本研究結果から、底質の全金属濃度の支配的要因はシルト分率、有機物、およびFe-Mn酸化物にあり、中でもFe-Mn酸化物と吸着している金属は環境変化により一定に溶出すると考えられる。金属の溶出可能性は、地点よりも金属種に依存しCdとPbが最も溶出しやすく生物利用性の高い金属であることが示された。

## 参考文献

- 1) M. J. Irabien et al., *Environ. Geol.* **1999**, *37*, 54-63
- 2) A. Tessier et al., *Hydrobiologia.* **1987**, *149*, 43-52
- 3) 環境省, 底質調査方法. **2012**
- 4) G. Rauret et al., *J. Environ. Monit.* **1999**, *1*, 57-61
- 5) A. Ahmed et al., *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *135*, 265-280