

6 研究活動報告

環境科学国際センターでは様々な調査研究活動を実施している。それらの成果については積極的に発表し、行政、県民、学会等での活用に供している。学術的な価値のあるものについては論文にまとめて学術誌へ投稿することにより発表しているが、それ以外にも比較的まとまった成果は多い。ここではこれらの調査研究成果のうち、論文や種々の報告書に掲載されていないものを紹介する。今号では、当センターの自主的な研究課題として設定し、研究活動を実施しているもののうち、平成26年度までに終期を迎えた課題のほか、平成27年度に取りまとめた成果や情報について報告する。

6.1 総合報告

山西省水環境保全モデル事業による国際環境協力
..... 高橋基之、田中仁志、木持謙、見島伊織、池田和弘、柿本貴志、渡邊圭司、王効拳、木幡邦男

6.2 資料

植物を用いた土壌修復法の実用化に向けた研究の推進
.....王効拳、米持真一、磯部友護、細野繁雄、三輪誠、米倉哲志、金澤光
埼玉県におけるヤツメウナギ科スナヤツメの採集記録と生息環境 金澤光
フェノール類の酢酸エステルGC/MS測定における保持指標 倉田泰人
野通川における河川水中ネオニコチノイド系殺虫剤濃度の季節変動
..... 大塚宜寿、蓑毛康太郎、野尻喜好、茂木守、堀井勇一
埼玉県内で見られた自然由来の河川景観悪化現象 池田和弘、見島伊織、柿本貴志、高橋基之

[総合報告]

山西省水環境保全モデル事業による国際環境協力

高橋基之 田中仁志 木持謙 見島伊織 池田和弘 柿本貴志 渡邊圭司 王効挙 木幡邦男

要 旨

埼玉県の姉妹友好省である中国山西省において、山西省生態環境研究センターをカウンターパートに、平成25年度から3カ年、河川の診断と修復を目的とした水環境保全モデル事業を実施した。山西省の南部に位置する丹河に設置された人工湿地において、水質浄化効果の調査をしたところ、垂直流人工湿地のCOD_{Cr}及びNH₄-N除去率は平均でそれぞれ31%及び48%となった。また、中心部を流れ、水質が安定している沁河を対象に行った水生生物による水環境評価において、指標生物を調査し水質階級に当てはめると、上流はⅠ～Ⅱ、中流はⅡ～Ⅲ、下流はⅠ～Ⅱであった。この間、山西省でシンポジウムを2回、埼玉県で川の再生セミナーを1回開催し、市民や大学生など多数の参加者に本事業の取組や成果を紹介した。

キーワード: 山西省、水環境、人工湿地、水生生物、水質浄化、指標生物

1 モデル事業の経緯

埼玉県と中国山西省は昭和57年に友好県省に関する協定書を締結し、環境分野では平成6年度から毎年、山西省の技術者を埼玉県に招へいして環境保全技術研修を実施している。また、平成21年には環境分野における技術交流の推進に関する合意書を結び、埼玉県環境科学国際センター(以下、CESS)は廃棄物処理や汚染土壌対策に関する協力事業を実施した。一方、山西省では経済発展に伴い水質汚濁や生態系破壊が問題となっていることから、平成24年2月に山西省から袁書記が来県した際に、水環境保全に関する技術支援の要請があった。そこで県の川の再生事業において実績のあるCESSが担当となり、山西省生態環境研究センター(以下、SRCEE)をカウンターパートに、平成25年度から3カ年の計画で、河川の診断と修復に関する評価技術の内容とした水環境保全モデル事業を実施することになった。

事業の着手に先立ち、平成24年度は事前調査として山西省を訪問し、水環境の実態把握及び事業の具体的な内容の協議のために現地を視察した。山西省側からは、省内で最も水環境保全施策を積極的に進めている晋城(しんじょう)市を対象に共同事業を行いたいとの意向が示された(図1)。山西省は中国国内で石炭埋蔵量が多い地域であり、省南東部に位置する晋城市は特に良質の無煙炭が多く産出されることで有名である。そのため石炭を中心とした鉱工業が盛んであり、工場排水や生活排水による河川の汚濁が深刻化して

いる。市内には黄河支流の沁河(しんが)及び丹河(たんが)が流れており、両河川を視察した結果、丹河の汚濁が著しいこと、また、沁河は水質は良好であるが、降水量が少ないことに加えてダムによる湛水のため、河川流量が減少している地域があることが分かった。特に丹河の汚濁は下流に位置する河南省への影響が過去に問題になったことから、市内下流地域に大規模な人工湿地が造成されていた。

本事業では、河川に新たな浄化施設を設置するなど工事を伴うような内容は行わず、水環境の管理手法や評価技術に関する知見を共有することで双方の意見は一致した。そこで具体的な取組として、造成後間もない人工湿地による水質浄化効果の評価、及び山西省ではこれまで事例のない水生生物による水環境評価の2課題を並行して実施することとした。これら課題の内容及び成果等については後節で紹介することとし、以下に各年度の活動概要を示す。



図1 山西省及び晋城市の位置図

1.1 平成25年度

事業の開始に当たり、木幡研究所長他3名が6月に山西省を訪問し、環境保護庁及びSRCEEにおいて具体的な事業計画及び双方の役割分担について確認した。また、SRCEE袁所長の案内により、事業候補地の沁河及び丹河の流域において河川の汚濁状況、石炭産業事業所の排水処理施設、丹河人工湿地などを視察した。

第1回訪日研修として、SRCEE職員4名及び晋城市環境局職員1名が10月にCESSに来訪した。研修では、水生生物を指標とした水環境評価について講義を、更に都幾川と中津川において水生昆虫採取などの現場実習を行った。また、日本国内では最大規模の人工湿地に当たる渡良瀬遊水地内の植生浄化施設、北本自然観察公園のビオトープ、県立川の博物館及び農業集落排水処理施設など、県内の水環境保全施設を視察した。

2月には坂本総長他4名が山西省を訪問し、環境保護庁で郭庁長と会談(図2)、また、山西大学では日中環境技術検討会が開催され講演を行った。郭庁長からは、水環境保全モデル事業を高く評価し成果を期待していること、また、PM2.5関連の共同研究を実施したいとの申し出があった。環境技術検討会では、CESSからは「日本の大気汚染対策-粒子状物質を中心に-」(坂本総長)、「日本における河川環境管理」(高橋担当部長)、「日本の汚水(排水)処理技術-窒素除去を中心に-」(見島主任)の3題について、山西省側からは「山西省における河川の特性と水環境管理」(SRCEE袁所長)の講演があった。PM2.5や河川水質に対する関心が非常に高く、200人以上の聴講があり質疑応答も盛んに行われた。



図2 坂本総長と郭庁長の会談

1.2 平成26年度

水生生物による水環境評価のための現地調査として、6月に田中主任研究員他3名が太原市及び晋城市を訪問した。太原市では水産科学研究所を訪問し、魚類に関する情報収集を行った。また、沁河及び丹河において水生生物を採取する共同調査を実施した。

人工湿地の浄化効果を現場で把握するために、10月に高橋副室長他3名が晋城市を訪問した。丹河人工湿地の構造及び稼働状況を現地で確認し、簡易水質分析により水質変動等を実測した。これらの実態を踏まえ、今後の水質データの測定及び解析手法等について検討協議した。

第2回訪日研修として、喬主任技師他4名が11月に来訪した。高麗川の中着田で水生生物調査の現場実習を、さいたま水族館で魚類に関する情報収集を行った。また、我が国の下水処理に関する研修として、中川水循環センター及びさいたま市大宮南部浄化センターを視察した。一方、この機会を利用して、11月20日に「川の再生セミナー」をCESS研修室で開催した(図3)。セミナーでは、山西省側から喬主任技師が丹河人工湿地について、日本側から埼玉大学の藤野毅准教授が日本及び東南アジアの水事情に関する課題を、日本大学の中野和典准教授が生態系機能を活用した污水浄化技術について、県水辺再生課の鳴海主幹が埼玉県の川の再生の取組について講演を行った。



図3 川の再生セミナー

1.3 平成27年度

田中主任研究員他3名が5月に山西省を訪問し、SRCEEにおいて日本の水生生物保全に関する講義を行った。また、沁河流域で共同の水生生物調査を行った。

第3回訪日研修として、袁所長他4名が12月に来訪した。埼玉県の水環境保全施策及び水質規制を学ぶために東松山環境管理事務所を訪問し、事務所職員から説明を受けた。また、日本の環境産業に関する情報収集を目的に、東京ビッグサイトで開催していたエコプロダクツ2015展を視察した。その後、CESSにおいて、最終年度における事業報告書の取りまとめ及び今後の共同事業について協議した。

年度末の3月に木幡所長他3名が山西省を訪問し、山西省環境保護庁で安国際合作処長ら幹部とモデル事業の総括に関する会談を行った。また、太原理工大学において、木幡研究所長が日本の水環境保全行政について講演し、田中主任研究員及び木持主任研究員が水生生物による水環境評価に関する成果報告を行った。

2 丹河人工湿地の水質浄化機能評価

2.1 はじめに

丹河は、沁河の主要な支流で、山西省内全長129km、流域面積2,931km²であるが、省内では両者は独立した水系である。石炭化学工業を中心とした流域の急速な発展に伴い、水質汚濁が進行した結果、飲料水、水力発電、観光業が深刻な影響を受けている。排水処理施設の整備は進んでいるものの、十分ではない。そこで、河川直接浄化を目的に、丹河人工湿地が平成20年から5年間かけて晋城市により建設され、稼働中であり、更なる拡張も計画されている(図4)。

丹河人工湿地は、丹河本川と支流である北石店河の河川水を処理するよう、両河川の合流地点に建設されており、本川と支川を合わせて毎日8万tの河川水を処理することができる(図5)。丹河本川は、沈殿池による前処理を受け、垂直流人工湿地により処理される一方、より汚濁の激しい北石店河は、沈殿池による前処理後、まず表面流人工湿地により処理され、更に垂直流人工湿地により処理される。垂直流人工湿地には、主にヨシとガマが植栽されており、良化された景観により環境保護の啓発や、水資源保護の教育施設の役割も果たしている。

初年度における山西省側から埼玉県への訪問、そして埼玉県側からの訪中などを通して、湿地の水質モニタリングや評価手法について議論し、調査計画を策定して文書としてまとめた。汚染状況を考慮して、評価対象物質としてはCOD_{Cr}とNH₄-Nを中心とし、また、浄化機能の中心である2つの垂直流人工湿地に着目することとした。2年度からモニタリングを開始し、日中両者で適宜議論を行い、最終年度に報告書をまとめた。人工湿地での採水と分析は主に中国側が行い、埼玉県側はデータの提供を受け、共同で解析を行った。なお、2年度の山西省訪問時には、共同で実態調査、採水及び分析を行った。この中で、山西省側に、採水方法、パケットなどの簡易分析手法の指導などを行った。さらに、実態調査の成果を受けて、調査計画の調整を行った。また、山西省側が取得したデータの精査の中で疑義点を指摘することで、また適宜質問に回答することで、山西省側の分析精度の向上にも貢献した。

2.2 調査方法について

調査は平成26年7月から27年6月の間で、冬季の氷結期と天候の不安定な時期を除いた、計6回行った。各処理区の入出口で採水し、水温、pH、DO、BOD、COD_{Cr}、SS、TN、TP、NH₄-N、NO₂-N、NO₃-Nのモニタリングを行った。

2.3 垂直流人工湿地について

丹河本川の流量は通常8万t/dであり、第1期垂直流人工湿地はこのうち2.5-3万t/dを処理する。一方、北石店河の流



図4 丹河人工湿地の景観

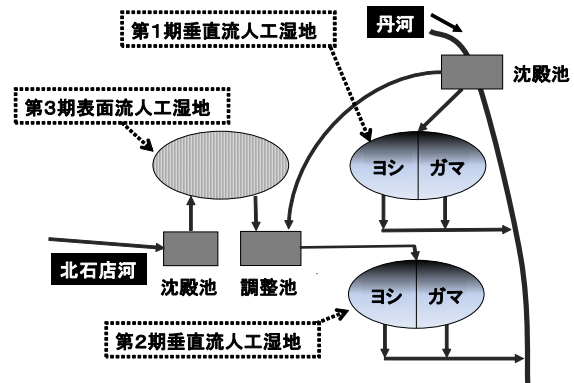


図5 人工湿地の処理工程

量は通常4-5万t/d(7-8月:10万t/d)であり、第2期垂直流人工湿地は全量にあたる4-5万t/dを処理する。第1期垂直流人工湿地は、平成21年完成、面積14ha、水面積負荷0.36-0.42m/d、滞留時間2-2.5dであり、第2期垂直流人工湿地は平成24年完成、面積14ha、水面積負荷0.36m/d、滞留時間2.5dである。いずれも、全高1.5mで5層の砂礫を基盤とし、その上にヨシとガマが植栽されている。湿地の上部は散気管により好気、下部は嫌気あるいは無酸素となるように設計されている。

2.4 調査結果

2.4.1 河川水質について

丹河の水質調査結果を図6-1~2に示す。COD_{Cr}は毎回20mg/Lを超えるレベルであった。特に平成26年9月は100mg/Lを超えた。一方、このときBODは6.5mg/Lであり、COD_{Cr}との差が大きかった。この採水時は降雨があり、道路などに堆積した粉塵や煤塵が河川に流入した結果、難分解の有機物濃度が上昇したと推察された。NH₄-Nについては、冬季の低水温時に濃度が上昇することが確認され、丹河では10mg/Lを超えていた。なお、支流の北石店河の水質も本川と同レベルであった。以上、丹河のCOD_{Cr}とNH₄-Nの汚染レベルは依然として高いことが確認された。

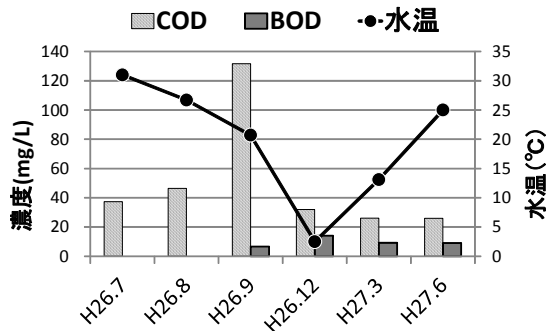


図6-1 丹河の水質(有機物等)

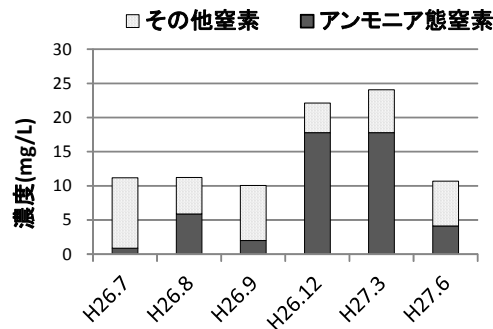


図6-2 丹河の水質(窒素化合物)

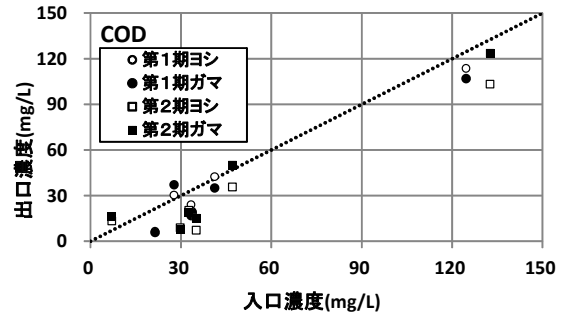


図7 垂直流人工湿地の入口と出口のCOD_{Cr}濃度

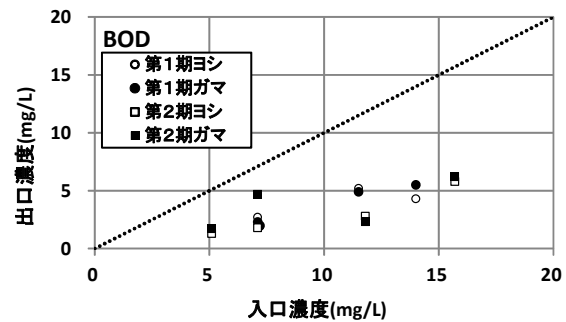


図8 垂直流人工湿地の入口と出口のBOD濃度

2.4.2 COD_{Cr}の除去について

垂直流人工湿地の入口と出口のCOD_{Cr}濃度を図7に示す。COD_{Cr}の除去率は月により変動があり、平均すると31%であった。一方、BODの除去率は比較的安定しており(図8)、平均で53%であった。SSの除去率は65%であった。このことから、難分解性の溶存態有機物が多く流入することがあり、その時はCOD_{Cr}除去率が低下すると推察された。なお、天候の安定した時期である平成27年6月のCOD_{Cr}除去率は59%と高かった。

2.4.3 NH₄-Nの除去について

垂直流人工湿地の入口と出口のNH₄-N濃度を図9に示す。NH₄-Nの除去率は平均で48%であった。なお、TNの除去率は50%であり、硝化だけでなく脱窒も進行していることが示唆された。

NH₄-Nに関する除去速度(First-order area-based removal rate constants)を求め¹⁾、水温と比較した結果を図10に示す。低水温で除去速度の低下がみられた。一方、BODでは顕著ではなかった。

2.5 浄化機能評価のまとめ

設置後数年経過した垂直流人工湿地のCOD_{Cr}及びNH₄-Nの除去特性を評価した。除去率は平均でそれぞれ、31%及び48%であった。比較的良好な処理性能を維持している一方で、雨天時など難分解性溶存有機物流入の際のCOD_{Cr}除去率低下や冬季低水温時のNH₄-N除去率の低下など課題があることも分かった。

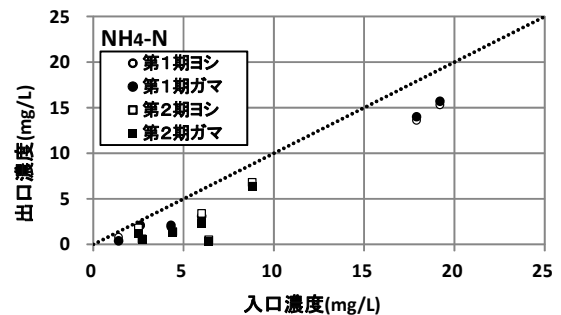


図9 垂直流人工湿地の入口と出口のNH₄-N濃度

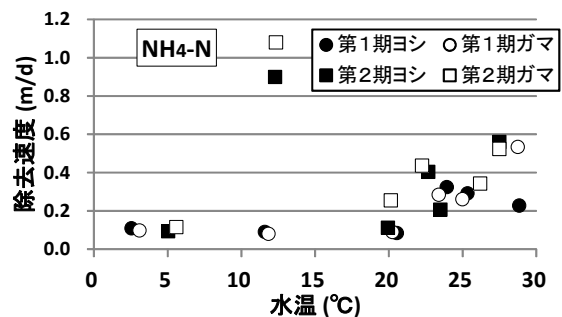


図10 NH₄-N除去に対する水温の影響

3 水生生物による河川環境評価

3.1 調査対象河川「沁河」と水生生物調査方法

調査対象河川の沁河は、河南省において黄河に合流する支流で全長485km、流域面積13,532km²の規模を有し、そのうち山西省内はそれぞれ363km、12,264km²あり、多くの支流が流入する。そして、晋城市内は長さ168km、流域面積4,858km²、落差449mである²⁾。本事業では、晋城市内を流下する沁河において、本流G1-G4の4地点及び支流Qの1地点、合計5地点で調査した(図11)。各調査地点の河床の様子は次のとおりである。最上流にあたるG1はダム湖直下で、河床はこぶし大～頭大の石で、一面が糸状藻類に覆われていたが、透明度は>100cmと高かった。G2は、こぶし大～頭大の石で瀬があった。G3は、こぶし大の石が主体であるが、泥の堆積があった。G4は、調査範囲の最下流になり、栓驢泉水庫(湖)の上流側で水深が浅くなる場所で、こぶし大の石が主体であるが、泥の堆積があった。G4の一带は「山里泉」と呼ばれる自然風景の観光名所として知られる。Qは、沁河の支流でこぶし大～頭大の石の瀬であった。

水生昆虫や魚類を対象にした水生生物調査は、各調査地点について30分間、3～4名が長柄網を用いて、網羅的に水生生物を採集し、併せてパックテストを用いた簡易水質検査を行った³⁾。指標生物による生物学的な水質判定は、中国の小学生等を対象にした環境学習での将来的な活用を考慮し、我が国で国が毎年実施している全国水生生物調査のテキスト「川の生きものを調べようー水生生物による水質判定」⁴⁾を参考にして行った。山西省と埼玉県のコ合同現地調査は、平成26年6月及び平成27年5月の2回行った(図12)。なお、SRCEEでは水生生物調査の経験が全く無かったため、山西省における調査に先だて調査に必要な技術移転を目的として、平成25年10月及び平成26年11月の2回、来県したSRCEE職員に対して県内河川において水生生物調査の実際及び指標生物による水質判定方法について研修を行った(図13)。

3.2 水生生物及び水質調査結果

各調査地点の水生生物調査の結果、我が国と共通したいくつかの水質指標生物を採集することができた。それらは我が国の水質階級では、きれいな水(水質階級Ⅰ)の指標生物であるヘビトンボ、きたない水(水質階級Ⅲ)の指標生物であるタニシ類やシマイシビルの他、指標生物としないと扱われているが、きれいな水とややきれいな水(水質階級Ⅱ)の両方で見られるチラカゲロウ、タニガワカゲロウ類及びヒゲナガカワトビケラ類が確認できた(図14)。また、魚類はナマズやタイリクバラタナゴなど、合計16種類が確認できた。タナゴ類は生きたイシガイ科二枚貝に産卵することが知られているが、産卵場として利用される二枚貝のドブガイの生息もG3及



図11 沁河・水生生物調査地点の位置図

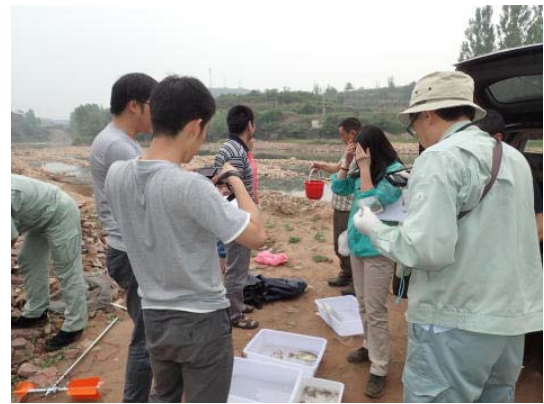


図12 沁河での水生生物合同現地調査



図13 中津川での水生生物調査研修

びG4で確認できた(図14)。また、二枚貝シジミ類はG1～G4のすべての地点で採取された。肉食魚で生態的地位が高いナマズが生息していることから、餌生物を含めた生物相が比較的豊かな河川であると考えられた。

我が国の指標生物を沁河へ適用した場合、各地点の生物学的な水質階級は、タニガワカゲロウ類等が採取できたG1は水質階級Ⅰ～Ⅱ、チラカゲロウやタニガワカゲロウ類等が確認できたG2は水質階級Ⅰ～Ⅱ、タニガワカゲロウ類、ヒ



図14 沁河の調査で採取された水生生物
シロタニガワカゲロウ類(左上)、ヘビトンボ(右上)
シジミ類(左下)、ドブガイ(右下)

ル綱等が確認できたG3は水質階級Ⅱ～Ⅲ、ヒゲナガカワトビケラ類、タニガワカゲロウ類等が採取できたG4は水質階級Ⅰ～Ⅱ、Qはヒル綱も見られたが、ヘビトンボが優占種であり、水質階級Ⅰと判断できた。以上の結果から、上流側のG2に対して、下流側のG3は下位の水質階級が示唆されたことから、G2とG3の両地点間には何らかの汚濁源が存在していると推察された。しかし、各地点の水質を比較すると、DOは8～13mg/L、パックテストによるCODの値は3～5mg/Lの範囲であり、有機汚濁を示す明確な水質変化を捉えることが出来なかった。

4 おわりに

モデル事業の成果として、「丹河人工湿地工程浄化汚水効能評価報告」(中国語、英語)及び「晋城市沁河流域水生生物調査報告」(中国語)を報告書として取りまとめた。また、

水生生物の調査結果は「沁河水生生物図譜」(中国語版・日本語版)として中国において出版される予定である。

CESSは平成22年度から25年度にかけて、廃棄物管理に関するJICA草の根協力事業(山西省環境技術支援事業)をSRCEEをカウンターパートに行っており協力関係は構築されていたが、今回の事業を通じて両機関の信頼関係はより強固なものとなった。共同調査等を共にしたSRCEE担当職員は30代が中心と若く、また、CESS研究員のように日常業務において自ら生物調査や水質分析等を行うことはない技術職であったことから、水生生物調査や水質浄化メカニズムなどの技術及び知見の習得は新鮮かつ有意義なものであったと確信する。また、日常的な担当者間の連絡調整についても、言語の問題を克服してコミュニケーションをとり、相互訪問や報告書等の取りまとめを円滑に進めることができた。

埼玉県と山西省はともに内陸県であることから、河川は貴重な水環境の場となっている。埼玉では河川の汚濁問題はほぼ改善され、現在は豊かで親しみのある水環境をいかに創造していくかが課題となっている。一方、山西省は経済発展に伴う水質汚濁の克服は勿論、水環境、特に生態系の保全を重要視している。気候風土や河川流況はそれぞれ異なることから、山西省の地域特性に応じた水環境保全技術の普及が求められる。今後は、今回の事業で築いた関係を礎に、地域の環境問題だけではなく地球温暖化など将来を見据えた相乗便益型の国際環境協力の展開が期待される。

文 献

- 1) R. T. Kadlec and R. L. Knight (1996) Treatment Wetlands, CRC Lewis, Florida, p269.
- 2) 李・潘(2004)山西河流, 科学出版社, 北京.
- 3) 渡邊ら(2015)環境教育教材の作成を目的とした中国山西省沁河における水質調査, 日本陸水学会第80回大会.
- 4) 環境省・国交省編(2012)川の生きものを調べよう.

Model project on the conservation of the water environment in Shanxi province

**Motoyuki TAKAHASHI, Hitoshi TANAKA, Yuzuru KIMOCHI, Iori MISHIMA, Kazuhiro IKEDA,
Takashi KAKIMOTO, Keiji WATANABE, Kokyo OH and Kunio KOHATA**

Abstract

Joint project with Shanxi Research Center for Eco-Environment was carried out during three years from 2013 in Shanxi province, China which had sister city relationship with Saitama prefecture. The aim of the project was the conservation of water environment by the diagnosis and the purification of rivers. The mean COD_{Cr} and NH₄-N removal efficiencies in the constructed wetland with vertical subsurface flow were 31% and 48%, respectively, in Dan River located in the south of Shanxi province. Classes of water quality evaluated from the investigation of aquatic organisms as indicator species were I-II at upstream, II-III at midstream and I-II at downstream in Qin river located in the center of Shanxi province. The symposium in Shanxi province and the seminar in Saitama Prefecture were held to introduce the contents and outcomes in this project to many participants.

Key words: Shanxi province, water environment, constructed wetland, aquatic organisms, purerification of water quality, indicator species

[資料]

植物を用いた土壌修復法の実用化に向けた研究の推進

王効拳 米持真一 磯部友護 細野繁雄 三輪誠 米倉哲志 金澤光

1 はじめに

土壌は植物生産、環境・生態系機能の保全、生物多様性維持など多様な機能を持つ、人類の生存に不可欠な自然資源である。しかし、有害化学物質による土壌汚染が、世界中でも深刻化・顕在化してきている。日本においては、「土壌汚染対策法」の施行以降に、重金属類や有害な有機化学物質による土壌汚染が顕在化しており、土壌汚染の判明件数は高い水準で推移している。環境省の調査結果¹⁾によれば、日本における土壌汚染調査事例は平成25年度までに計17,809件であり、そのうち重金属類、VOC、複合特定有害物質による汚染事例(基準不適合事例)は8,795件であった。さらに、日本国内における潜在的な汚染の可能性のあるサイトは44~93万件、浄化に要するコストは13~16兆円前後と推計されている²⁾。汚染土壌は日本のみならず、欧米先進国から中国やインド、あるいは発展途上国までも深刻な土壌汚染問題を抱えている。例えば、中国では、耕地の約19.4%(日本農地総面積の4倍以上)、工場跡地や工業団地の土地の約3割が汚染されている³⁾。このような広範囲にわたる汚染土壌に関しては、可能な限り廃棄物として処分するのではなく、自然資源としての有効利用に向けた効率的修復手法として確立することが重要である。

本研究では、汚染土壌の修復技術のうちファイトレメディエーションに着目している。ファイトレメディエーションとは、植物を用いて、土壌の生物生産機能などを維持しつつ汚染物質を吸収、分解、固定する技術である^{4,5)}。ファイトレメディエーションは、植物、太陽光あるいは二酸化炭素などの自然資源を利用するため二次汚染がなく、汚染物質の除去、固定及び風や雨による拡散防止、周辺生態環境の改善、地球温暖化防止などの地球環境保全に役立つクリーンな技術である。

しかし、ファイトレメディエーションの汚染環境修復の研究開発は歴史が浅く、多くの民間企業が参入してきている^{3,5)}が、実用化された事例は乏しいのが現状である^{5,6)}。その原因として、他の技術に比べた修復の低効率や長期化、修復期間の無収益、さらには重金属を高濃度に蓄積した使用済み植物の焼却処理費などが挙げられる。

これらの課題解決及び実用化に向けて、当センターは有

用微生物のスクリーニング、有用植物-微生物複合修復システムの構築による修復効率の向上、資源植物の活用による収益性及び焼却回避の検討、中国等と連携した現場修復試験を行ってきている。文末の参考資料には、当センターが近年行った本研究に関連する主な研究プロジェクトの一覧を示した。本報では、これらの研究の概要を簡単に紹介する。

2 有用微生物のスクリーニング及び植物-微生物複合修復システムの構築⁶⁻¹⁰⁾

2.1 目的

本研究では、有機性汚染物質による低濃度で広範囲な環境汚染において、微生物及び植物を活用した安価で効率的な環境修復技術を探索した。具体的には、①浄化能力を持つ有用微生物のスクリーニング、②有用微生物の特性及び影響因子の検討、③有用微生物(群)及び菌根菌接種による植物-微生物複合浄化システムの構築、④植物-微生物複合浄化システムの効率の改善及び実汚染土壌修復への適応を行った。

2.2 方法

2.2.1 有用微生物のスクリーニング及び微生物活性の影響因子の検討

市販の環境修復用微生物製剤6種及び身近なキノコ(木材腐朽菌)6種の計12種を用いて有用微生物のスクリーニングを行った。市販の微生物に栄養剤及び必須元素を一定量入れた培養瓶に、13種の多環芳香族炭化水素(PAHs:C3~6)をそれぞれ5 μ g添加し、30 $^{\circ}$ Cのインキュベータ内に25日間静置培養し、5日間隔で測定したPAHsの濃度変化から分解能力を評価した。

他方、リグニン分解酵素の分泌、ダイオキシン類(DXNs)やPAHsなどの分解に関与する木材腐朽菌について、アズールなど6種の合成色素を用いた脱色試験でDXNsなどの有害有機化学物質の分解能力を評価した。また、分解・脱色能力が高いと判断された木材腐朽菌を対象に、培養温度、菌液濃度、土壌の存在などの環境因子への適応性を評価した。

2.2.2 植物-微生物複合修復システムの構築及び汚染土壌修復への適用

DXNs汚染土壌を用いたポット栽培試験を以下の3条件下で実施し、植物の地上生育量、土壌微生物数及びDXNs濃度を40日間隔120日間調査した。なお、前節で脱色能力の高い結果が得られたエノキダケ及びヒラタケの2菌種を用いた。

条件① ライ麦(RW)、イタリアライグラス(IG)、ペレニアルライグラス(PG)を植えたポットに、エノキダケの菌液を接種して影響を観察した。

条件② 小麦及び大麦のヒラタケ接種による影響について、発芽率及び成苗率を併せて観察した。

条件③ トウモロコシとヒマワリのヒラタケ根圏接種により、植物生育への影響を検討した。

2.3 結果及び考察

2.3.1 有用微生物のスクリーニング及び微生物活性の影響因子の検討^{7,8)}

有用微生物のスクリーニング試験でPAHsの分解が2種類の製剤で見られた。なお、製剤は高価なため、広範囲の汚染処理に適さない。他方、6種のキノコはPAHsを分解することができなかった。

次に、色素の分解・脱色試験では、エノキダケ、ヒラタケ、マイタケ、ブナシメジ及びエリンギの5菌種が全合成色素に対して高い分解・脱色能力を示した。特に、エノキダケとヒラタケは約80時間で100%脱色した。また、菌液は20~30℃における脱色速度が最も高く、エノキダケに関しては接種量10%でも完全に脱色できることから、汚染土壌修復への実用が期待された(詳しくは参考文献7及び8を参照)。

2.3.2 植物-微生物修復システムにおける植物生育⁹⁻¹¹⁾

条件① エノキダケの菌液の接種により、植物生長の促進及び根圏微生物の増殖が認められた。特に、PGとの組合せは、植物の生長、土壌微生物数の増加に最も有効であった。

条件② 小麦及び大麦の地上生育量を図1に示す。汚染土壌中の小麦及び大麦の発芽率は47~81%、成苗率は21~68%で自然土壌と比べ低かったことから、DXNsなどの汚染物質による阻害が見られた。他方、ヒラタケの接種が、小麦及び大麦の生育量をそれぞれ66%、21%増加させた。

条件③ ヒラタケの接種処理により、トウモロコシ及びヒマワリの生育量はそれぞれ33%、47%増加した。

2.3.3 植物-微生物修復システムにおける土壌中DXNs低減効果

全条件下で植物栽培によるDXNsの濃度低減が見られ、微生物の接種による効果は高かった。例として、条件①のエノキダケ-PGの組合せによる土壌中DXNs濃度の日変化を図2に示した。また、小麦-ヒラタケと大麦-ヒラタケ処理土壌中の全菌と真菌の数は他の処理より高かった(図3)。

身近なキノコから選出した微生物が、植物の生長及び微生物の繁殖を促進することにより土壌中DXNsの除去率を向上させた。これら有用植物-微生物複合修復システムの構築により、他の有機化学物質による汚染土壌の修復効率も改善できると考えられる。

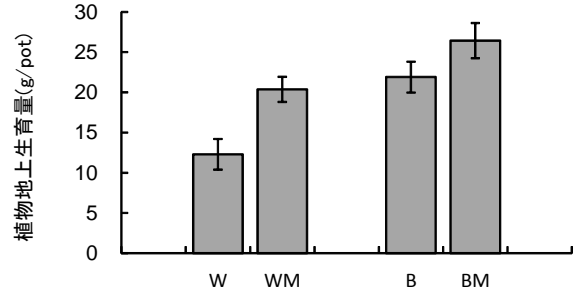


図1 異なる処理における植物の60日目の地上生育量 (W:小麦;B:大麦;WM:小麦+ヒラタケ;BM:大麦+ヒラタケ)

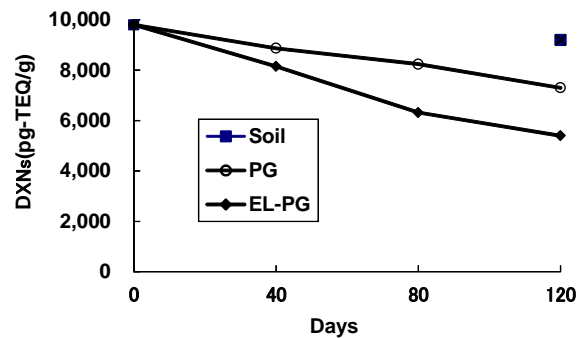


図2 植物-微生物修復システムによる土壌中DXNs濃度の変化 (Soil:土壌のみ;PG:ペレニアルライグラス;EL-PG:エノキダケとPGの組合せ)

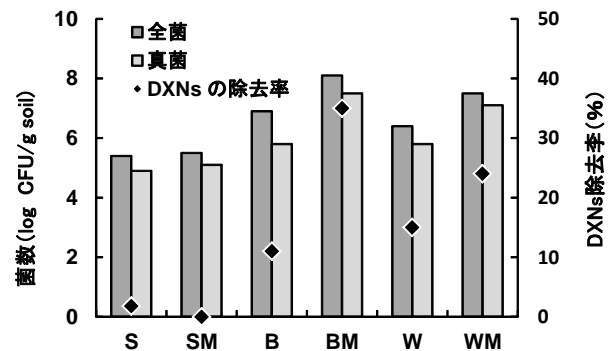


図3 土壌中の微生物量及びDXNsの除去率 (S:土壌のみ;M:ヒラタケ接種;B:大麦;W:小麦)

3 資源植物を用いた収益型汚染土壌修復技術の構築¹⁰⁻¹⁵⁾

3.1 目的と理念

バイオ燃料用資源植物が有する汚染物質の吸収、蓄積、分解などの機能を活用することにより、汚染土壌の有効利用と効率的浄化を同時に実現でき、さらに収益性も加味した修復技術体系を構築した。本手法の研究理念は、汚染土壌の浄化のみを目的とする植物(以下、専用植物)の代わりに、バイオ燃料の原料として利用可能な資源植物を利用する。収穫した植物は、焼却処分ではなく、バイオ燃料として利用する。このため、土地所有者は修復期間も安定した収益を得ることができる仕組みとなる。ここでは、当センターで実施した水耕栽培の試験結果を報告する。

3.2 方法

3.2.1 資源植物の重金属耐性及び修復能力の評価

本手法を確立するため、トウモロコシやヒマワリなどバイオ燃料に使われる資源植物と重金属蓄積性植物である鶏眼草(*Kummerowia striata*, *KS*)と銅草(*Elsholtzia haichouensis*, *ES*)の水耕試験を行った。なお、Pb、Cu及びCdを0.01 mol/Lになるよう培養液に添加し、重金属耐性及び蓄積性を比較した。

3.2.2 資源植物を用いた現地栽培試験

銅により汚染した水の灌漑による中国山西省の汚染土壌の試験地で、トウモロコシやソルガムなど8種の資源植物を栽培した(図4、表1)。土壌中のNi、Cu、Cd及びPbの重金属含有量の平均値はそれぞれ5.0、367、0.8及び283mg/kgである。収穫した植物は部位ごとに測定した乾燥重量と重金属濃度を乗じ、植物が土壌から吸収した重金属量を算出した。また、植物の生育状況、並びに部位ごとの重金属の蓄積特性も併せて調査した。収益性については、試験地で生育した資源植物の子実がバイオ燃料に利用される場合、その子実は一般の農作物と同一価格であると仮定し、収穫量に市場価格を乗じて算出した。ここでは、主に山西省での試験結果を報告する。



図4 中国山西省の水耕栽培試験地

3.3 結果及び考察

3.3.1 資源植物の重金属耐性及び修復能力の評価

本実験で使用した資源植物は、専用植物に比べ生育力に優れており、全体のバイオマス量が多い特徴がある。そのため、単位重量当たりの重金属蓄積効率では専用植物に及ばないものの、植物地上部まで吸引した重金属量はヒマワリで高いことが分かった(図5)。従って、収益性及び土壌資源保全の観点から、専用植物を用いた従来のファイトレメディエーションの代わりに、バイオ燃料用資源植物の利用が有望な手法であることが示された^{11,12)}

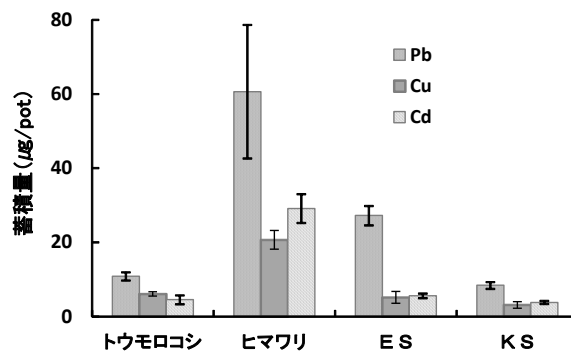


図5 水耕栽培における植物地上部の重金属蓄積量 (µg/pot, n=3、培養液のPb、Cu、Cdの濃度:0.01mol/L)

3.3.2 資源植物を用いた現地栽培試験

植物の全バイオマス量はトウゴマ>ソルガム≒トウモロコシ>ヒマワリ≒油ヒマワリ≒大豆>菜の花>落花生の順で、バイオ燃料として利用しやすい実の収穫量は、トウモロコシとソルガムで最も高かった。

植物の重金属蓄積量を表1に示す。ソルガムは、全ての重金属の蓄積量が最高値で、ヒマワリ、トウゴマ及びトウモロコシも高い蓄積量が示された。なお、植物の地上部位のうち茎と葉の重金属蓄積量が最も高い値を示した。

収益性は、植物種により大きな差が見られ、ソルガムとトウモロコシが最も高く見積もられた(図6)。これにより、ソルガム及びトウモロコシは、重金属の蓄積性が相対的に高く、収益性も期待できるため、汚染土壌の修復と有効利用に活用できると考えられた。

表1 資源植物の重金属蓄積量(g/ha)

	Cu	Pb	Ni	Cd
大豆	76	11	22	0.8
トウモロコシ	141	20	44	1.9
ソルガム	220	46	76	5.7
落花生	28	2.1	8.4	0.5
油ヒマワリ	127	11	24	2.7
ヒマワリ	166	20	78	2.8
菜の花	101	12	31	2.1
トウゴマ	155	27	59	1.0

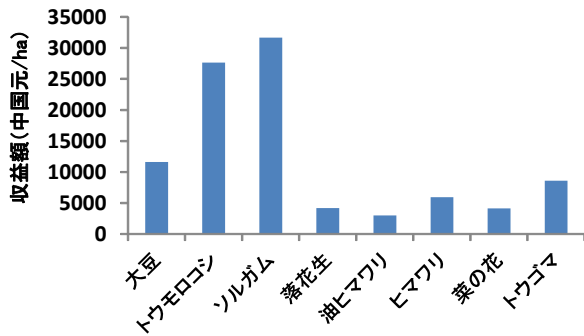


図6 資源植物の収益額の比較 (1中国元=18円)

4 汚染土壌修復における資源植物の品種間評価^{16,17)}

4.1 目的

従来のファイトレメディエーションに代わる高付加価値の資源植物を活用した「収益型のファイトレメディエーション技術」の優位性を述べた。しかし、同じ種類の植物でも、品種による修復効率及び収益の差異が予想されるものの、既存の研究成果が極めて少ないのが実状である。本研究では、大豆(ダイズ)及びトウモロコシを品種別に栽培試験し、各植物のバイオマス量や実の収量、重金属量を調査し、修復効率の高い適切な品種を選出することを目的とした。ここでは、ダイズを例として紹介する。

4.2 方法

4.2.1 試験用植物

バイオ燃料用植物であるダイズ11品種を試験に用いた。品種の選定方法として、収量が比較的多く品種間の差を明確にできること、並びに入手しやすいこととした。なお、11品種のダイズをA~Kとそれぞれ表示した。

4.2.2 栽培試験

当センターの自然光型人工気象室内でポットカルチャー栽培試験を行った。Cu、Pb及びNiに汚染された複合汚染土壌を詰めたポットに資源植物の種3粒を蒔き、発芽3週間後に、間引きして各ポットに植物1個体を定植した。各品種3個体を用いて試験を行った。使用土壌の重金属含有量は、325(Ni)、1770(Cu)、13.9(Cd)、760(Pb)、17.8(As)、230(Cr)mg/kgであった。

4.2.3 バイオマス量、重金属濃度の測定及び浄化能力と収益性の評価

栽培期間終了後に、ダイズは根、茎、葉、莢及び実、トウモロコシは根、茎葉、芯及び実それぞれ区分し、70℃で48時間乾燥して乾燥重量を測定した。また、各部位をミキサーで粉砕し、HNO₃とHClO₄による加熱分解後、ICP-MSによりNi、Cu、Cd、Pb、As及びCrを測定した。

また、植物の部位別のバイオマス量に、それぞれの重金

属濃度を乗じて合計し、植物が土壌から吸収した重金属量(蓄積量)を算出して、修復能力(PEP: phytoextraction potential、 $\mu\text{g}/\text{pot}$)を評価した。収益性はバイオ燃料に使用される実の収量により評価した。

4.3 結果及び考察

4.3.1 植物の生長と収量

試験に用いた汚染土壌は重金属濃度が高いものの、栽培したいずれの品種も大きな阻害を受けずに生長した。ダイズにおいて、総バイオマス量は5.6~14.7g/pot、実の収量は0.6~3.3g/potであり、品種により総バイオマス量は約3倍、収益性を表す実の収量は5倍以上の差があった(図7)。

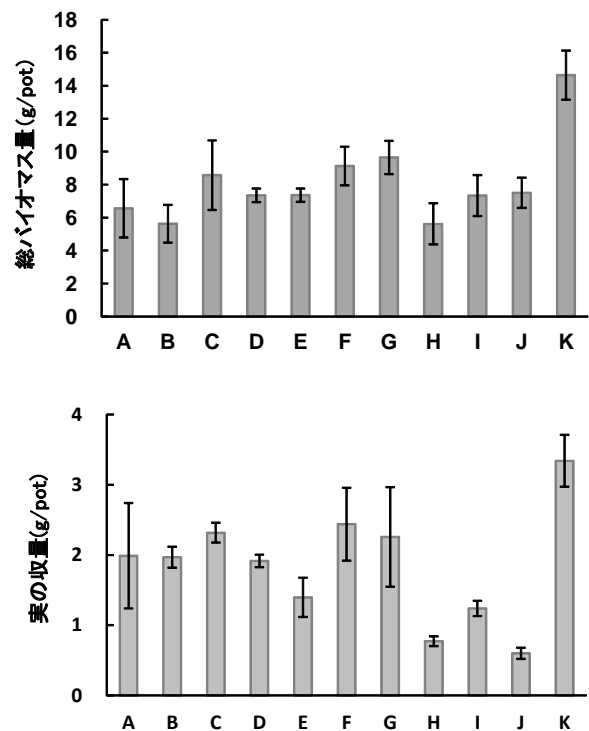


図7 ダイズの品種別の総バイオマス量(上)と実の収量(下)

4.3.2 異なる品種における重金属濃度の分布

ダイズ地上部の重金属含有量を表2に示す。地上部の重金属濃度は、総じてCu>Cd>Pb≒As≒Ni≒Crの順にあり、試験土壌中のCuの含有量が高いこと及びCdが植物に吸収されやすいことが反映された。また、Ni、Cu、Pb及びAsの濃度は品種間の差はそれほどなかったが、Cdの濃度は品種Gで10.0mg/kgと高く、濃度が最も低い品種Cの約5倍であった。Cdに対する高い吸収能力を持つ品種の存在が示された。

また、ダイズの実の部分の重金属濃度は他の部位と比較して低く、植物中の重金属含有量の正常レベル範囲内¹⁸⁾であることから、バイオ燃料の利用に問題がないと考えられる。

表2 ダイズ地上部茎葉の重金属濃度(mg/kg)

品種	Cu	Pb	Ni	Cd	As	Cr
A	13.5	1.7	1.3	4.3	1.5	0.6
B	13.3	1.7	1.3	3.2	1.6	1.2
C	17.1	1.8	1.8	2.2	1.1	2.5
D	14.3	2.0	1.4	5.2	2.0	1.3
E	16.8	1.3	1.6	3.4	1.0	1.1
F	14.0	2.0	1.3	4.7	2.1	0.6
G	14.2	1.7	1.5	10.0	2.0	1.0
H	14.5	3.4	1.9	3.4	1.5	1.1
I	20.5	2.1	2.0	3.8	1.7	0.8
J	12.9	1.2	1.0	5.5	1.5	0.4
K	14.2	1.1	1.3	3.6	1.3	0.6

4.3.3 異なる品種における修復能力の差

ダイズの修復能力を表す重金属別に対するPEPは、7.5～18.7 (Ni)、84～219 (Cu)、18.4～96.2 (Cd)、13.5～24.7 (Pb)、8.2～21.2 (As)、4.0～22.0 (Cr) $\mu\text{g}/\text{pot}$ の範囲内にあり、品種による違いが大きいことが示唆された。品種G、K及びFのPEPは高い傾向を示し、特に品種GはCdのPEPが最も高く、品種B及びHの5倍前後であった(表3)。

表3 ダイズ品種別のPEP値($\mu\text{g}/\text{pot}$)

品種	Cu	Pb	Ni	Cd	As	Cr
A	110	17.9	9.7	32.0	13.4	5.7
B	84	13.5	7.6	18.4	11.4	7.0
C	160	21.6	15.9	22.5	12.6	22.0
D	108	16.5	10.0	37.1	15.1	9.5
E	134	13.5	12.3	26.6	8.2	7.9
F	132	21.4	11.9	42.4	19.8	5.5
G	149	22.9	15.1	96.2	19.0	9.6
H	87	23.6	11.0	21.2	10.7	7.3
I	180	24.7	15.3	31.6	18.1	6.3
J	103	14.7	7.5	41.3	11.6	4.0
K	219	24.4	18.7	55.4	21.2	10.4

上述の結果から、汚染土壤による植物の生長への影響は品種間差が大きく、特に実の収量が総バイオマス量より大きな品種間差があった。品種間の修復能力(PEP)には大きな差が認められ、主に品種間のバイオマス量の差によった。さらに、ダイズに実への重金属の移行量は他の部位より低く、作物の重金属含有量の正常レベルであったことから、これら植物はバイオ燃料として利用できることが判明した。ダイズに関しては、修復能力も収益性も高い品種を把握でき、本研究に用いた汚染土壤に近い土質や汚染レベルの対象地で利用可能な品種と考えられた。

今後、品種間差の要因解析を進め、さらに効果的な品種選定の手法を確立するとともに、実のバイオマス利用を念頭

に収益性を検討する。

5 おわりに

本研究において、有用な微生物を選出して汚染土壤の修復効率を向上させた「植物-微生物複合修復システム」を構築した。さらに、汚染された土地を修復させると同時に、貴重な自然資源として有効利用できる「資源植物を用いた収益型汚染土壤修復技術」を社会に発信した。現在、資源植物の品種による修復効率と収益性の差異を評価するとともに、土壤汚染が深刻化している中国などへの支援策として現場試験と環境教育を推進している。

ファイトレメディエーションは汚染環境媒体(土壤、水など)に対する修復や汚染物質の拡散防止によるリスク低減、緑化による周辺環境の改善など総合効果を持つ環境に優しい技術である。しかし、技術としてはまだ発展の初期段階であり、その普及する価値と効果がまだ十分に理解されていない部分が多い。

今までの研究及び将来のニーズを鑑みると、ファイトレメディエーションの普及と推進において、以下の課題を研究する必要がある。①収穫後の植物残留物(実以外の重金属濃度の比較的高い廃バイオマス)の有効利用、②更なる高付加価値と高修復効率の植物種類と品種の選出、③都市汚染サイトに適したファイトレメディエーションとその総合効果の評価、④環境産業及び環境教育との連携などが挙げられる。

謝辞

本研究の資料収集、試験実施、試料の測定、結果の発表などの研究活動の遂行にあたり、埼玉県及び(独)日本学術振興会科学研究費補助金の助成をいただきました(課題番号:20-08623、23405049、16H05633)。また、上海大学、山西農業大学、吉林省農業科学院、浙江大学等の中国の研究機関及び日本側の研究者のご協力をいただきました。記して深く感謝いたします。

文献

- 1) 環境省 水・大気環境局(2015)平成25年度 土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果、<http://www.env.go.jp/water/report/h27-01/full.pdf>.
- 2) 大川清和, 伊藤洋, 山本勇, 宮崎照美(2009)福岡県における重金属汚染土壤サイトの推定、土木学会第64回年次学術講演会, 361-362.
- 3) 小宮昇平(2014)世界のビジネス潮流を読むAREA REPORTS 中国 土壤汚染対策がビジネスに、ジェトロセンサー, 10, 56-57.
- 4) 王効挙(2007)ファイトレメディエーションによる汚染土壤の改善技術の現状と課題、都市緑化技術, 63, 31-34.

- 5) Lelie A.V.D., Schwitzgubel J.P., Glass D.J., Vangronsveld J. and Baker A.A. (2001) Assessing phytoremediation progress in the United States and Europe, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 446-452.
- 6) Oh K., Cao T., Li T. and Cheng H. (2014) Study on application of phytoremediation technology in management and remediation of contaminated soils, *Journal of Clean Energy Technology*, 2, 216-220.
- 7) 王効挙, 杉崎三男, 細野繁雄 (2005) バイオレメディエーション技術の活用による難分解性有害化学物質汚染土壌の浄化に関する研究, 埼玉県環境科学国際センター報, 5, 135-140.
- 8) 王効挙, 杉崎三男 (2008) 汚染土壌における有用植物-微生物共生修復システムに関する基礎研究, 埼玉県環境科学国際センター報, 8, 141.
- 9) Oh K., Sugisaki M., Hosono S., Li F. and Hirano T. (2007) Study on remediation of dioxin-contaminated soil by plant-microbial combinations, *Organohalogen Compounds*, 69, 2536-2539.
- 10) Oh K., Hosono S., Lin Q., Xie Y.H., Li F.Y., Jiang C.J. and Hirano T. (2009) Remediation of dioxin-contaminated soil with combination of biofuel crops and white rt fungus, *Organohalogen Compounds*, 71, 1177-1182.
- 11) Oh K., Li T., Cheng H., Xie Y. and Yonemochi S. (2013) Study on tolerance and accumulation potential of biofuel crops for phytoremediation of heavy metals, *Int. J. Environ. Sci. Develop.*, 4, 152-156.
- 12) 王効挙 (2014) 土壌汚染と農産物～植物を用いた農地の修復技術の実用化に向けて～, 平成25年度埼玉県環境科学国際センター講演会要旨集, 5-8.
- 13) 王効挙 (2016) 資源植物による収益型汚染土壌修復—山西省での取り組み, 埼玉県環境科学国際センターニューズレター, 30, 3-4.
- 14) Oh K., Cao T., Cheng H., Liang X., Hu X., Yan L., Yonemochi S. and Takahi S. (2015) Phytoremediation potential of sorghum as a biofuel crop and the enhancement effects with microbe inoculation in heavy metal contaminated soil, *Journal of Biosciences and Medicines*, 3, 9-14.
- 15) 王効挙, 米持真一, 細野繁雄, 磯部友護 (2010) バイオ燃料用資源植物を活用した汚染土壌の有効利用と修復システムの構築, (独)日本学術振興会研究報告書.
- 16) 王効挙, 米持真一, 磯部友護, 細野繁雄, 三輪誠, 米倉哲志, 金澤光 (2014) 資源植物による汚染土壌の修復効果にみられる品種間の差の評価, 埼玉県環境科学国際センター報, 14, 116.
- 17) 王効挙, 米持真一, 磯部友護, 細野繁雄, 三輪誠, 米倉哲志, 金澤光 (2015) 資源植物による汚染土壌の修復効果にみられる品種間の差の評価, 埼玉県環境科学国際センター報, 15, 171.
- 18) 農林水産技術会議事務局 (1977) 植物の金属元素含量に関するデータ集録, <http://www.niaes.affrc.go.jp/techdoc/hvymetal>.

参考資料 これまでに行った研究プロジェクト

研究期間	研究テーマ	類型	担当者	概要
2001年4月～ 2007年3月	バイオレメディエーション技術の活用による有害化学物質汚染環境の高度浄化に関する研究	自主研究	王効挙、杉崎三男、細野繁雄	高い分解能力を持つ4菌種を選抜し、その分解活性と環境因子を解明した。また、植物と組合せて、有用植物－微生物複合修復システムを開発した。
2008年4月～ 2011年3月	汚染土壌における有用植物－微生物共生修復システムに関する基礎研究	自主研究	王効挙、杉崎三男、細野繁雄	開発された有用植物-微生物共生修復システムについて、多様な汚染状況に適用できる修復システムの種類の拡大、修復効率向上および基礎的原理の解明を行った。
2008年11月～ 2010年10月	バイオ燃料用資源植物を活用した汚染土壌の有効利用と修復システムの構築	日本学術振興会科学研究費特別研究員奨励費	王効挙 Lin Qi (中国浙江大学)	バイオ燃料用資源植物を選択し、重金属に対する耐性及び蓄積能力を評価した。資源植物による複合汚染土壌修復の植物生育、修復効果を評価し、汚染土壌の有効利用と修復システムを構築した。
2011年4月～ 2014年3月	中国農用地汚染土壌における植物を用いた収益型修復技術の確立	日本学術振興会科学研究費補助金	王効挙、米持真一、磯部友護、細野繁雄(上海大学、山西農業大学、吉林省農業科学院と連携)	中国の汚染土壌を対象として、バイオ燃料用植物による汚染物質の吸収・蓄積機能を利用し、汚染土壌の有効利用と修復を同時に実現できる「資源植物を用いた収益型汚染土壌修復技術」を構築した。
2013年4月～ 2017年3月	資源植物による汚染土壌の修復効果にみられる品種間の差の評価	自主研究	王効挙、三輪誠、米倉哲志、金澤光、米持真一、磯部友護、細野繁雄(上海大学、山西農業大学、吉林省農業科学院と連携)	「資源植物を用いた収益型植物修復手法」の確立において、資源植物の品種による修復効率と収益性の違いを評価し、適切な品種を選定する。

[資 料]

埼玉県におけるヤツメウナギ科スナヤツメの採集記録と生息環境

金澤光

1 はじめに

埼玉県に生息するヤツメウナギ科の仲間には、カワヤツメとスナヤツメが記録されている^{1,2)}。カワヤツメ遡河回遊型は寄生性でアンモニーテス幼生から変態し、海へ下り、他の魚類に吸着しながら成長して、産卵のために再び河川に遡上する。河川に遡上するカワヤツメ遡河回遊型の成体の全長は50～65cmである。本県ではごく希に確認され、1995、1998、2009年に行田市利根川の利根大堰魚道内で記録された³⁾。このうち2009年に確認された個体は全長55cm、体重400gであった。個体の大きさからはカワヤツメ遡河回遊型になる。その他に、著者が1984年5月に三郷市江戸川で採集した個体を精査したところ、全長20.4cm、外鰓孔最後端から肛門までの筋節数74で、第一背鰭と第二背鰭が分離した未成熟個体と同定した。しかしながら、個体の全長が海で回遊生活をしてきた全長50～65cmとは異なり、変態後の全長20.4cmの個体であり、全長だけで推定するとカワヤツメ遡河回遊型ではなく、カワヤツメ河川型であると考えられる。その生態はカワヤツメ遡河回遊型とは異なり、スナヤツメと同じ非寄生性、河川残留型であると考えられている⁴⁾。このような個体の存在は極めて希である。

スナヤツメは、生息数が減少している希少野生生物で、非寄生性、河川残留型である。生活史はアンモニーテス幼生から変態し、変態後は消化管が退化し、餌を取らずに成熟し、産卵後に死亡する。今まで一種とされてきた本種は、遺伝的に分化した2種が含まれ、本県にはこれらスナヤツメ北方種*Lethenteron* sp. N.とスナヤツメ南方種*Lethenteron* sp. S.が共存する⁵⁾。スナヤツメ北方種は三重県海蔵川以北の本州、スナヤツメ南方種は秋田県檜木内川以南の本州にそれぞれ分布している⁵⁾。この2種は形態的特徴が類似する隠蔽種群である。本種は埼玉県レッドデータブック動物編(以下埼玉県RDBという)(2008)⁶⁾では絶滅危惧ⅠB類、環境省(2015)⁷⁾絶滅危惧Ⅱ類、近隣都県では、群馬県(2012)⁸⁾絶滅危惧ⅠB類、千葉県(2011)⁹⁾重要保護生物(絶滅危惧B類)、東京都(2011)¹⁰⁾絶滅危惧ⅠA類にそれぞれなっている。

本県における本種の生息環境については、埼玉県RDB(1996)¹¹⁾に記載されており、埼玉県RDB(2002¹²⁾、2008⁶⁾ま

でほとんど変更のない記載内容である。既存の知見は、スナヤツメは、大河川には生息せず、低標高の湧水や伏流の水田や谷津田の泥底または砂泥底を好み生息し、生息地は耕作水田に隣接する私有地の小水路がもともと多く、農家の水田管理方法が旧来のまま保持される必要があり、とされ、千葉県印旛沼や手賀沼周辺の谷津の細流や丘陵地の谷津などの生息環境⁹⁾と類似している。さらに、著者がこれまでに本県で本種を採集してきた生息地では、小河川の記録はなく、水田、谷津での生息は確認されていないことや具体的な生息地が記載されていないなど多くの不明な点がある。

そこで、人目に触れることが非常に希な本種の現況を著者が今まで採集してきた記録と生息環境について取りまとめたので報告する。本報告は今後の希少野生生物保全の基礎資料となるものである。

2 調査方法

(1) 調査時期および調査対象の調査名

1978年以降の埼玉県が実施してきた埼玉県主要水系水質汚濁監視事業(1978～1981)、埼玉県天然記念物基礎調査(1985～1989)、埼玉県魚類分布調査(1991～1995)、埼玉県の魚類等モニタリング調査(2005～2009)、絶滅危惧種調査(2003～)の本種の未発表採集データの一部を取りまとめた。

(2) 調査対象河川

利根川、入間川、高麗川、越辺川、都幾川、槻川など。

(3) 採集方法

漁具は、さで網を使い採集した。さで網の形状は口径約30cmのたま網で柄の長さは1.5mのものを使用した。採集は胴付き長靴を着用し、水深1.5mまでの範囲で行った。

(4) 採集の記録

採集年月日(一部日付記録漏れ有り)、河川名、市町名、全長、成熟度(形態からアンモニーテス幼生、変態前成体、変態後の成体に分類した)、砂礫組成を記録し、採集個体は、ホルマリン10%で固定していたが、北方種および南方種のDNA解析用にエチルアルコール100%で固定して、保管した。

(5) 採集場所の砂礫組成

本種を採集した底質の砂礫組成は以下の基準に従った。

砂粒径2mm以下、細礫同2～4mm、中礫同4～64mm、大礫同64～256mm、巨礫同256mm以上とした。粒径1mm以下のものを泥とした。

3 結果

本種の生息が確認された河川は、入間川(図1)、柳瀬川、利根川(図2、3)、高麗川(図4)、都幾川であった。採集年月日、採集地、一緒に採集した生息魚類等、本種の大きさ、標本の有無、採集した水深と砂礫組成を取りまとめた(表1)。

このうち、高麗川は1978年に生息を確認し、それ以降30年近く毎年何度も調査を続け、2014年に1個体を採集し、生息している事実が確認された。柳瀬川の採集箇所は、立入は禁止されている。調査には、東京都水道局職員が同行し、船舶で遡上しながら採集した記録である。現在でも立入禁止になっており、水源が涸渇しない限り、何の対策もしていないが結果的に保全されている唯一の水域である。



図1 入間川産スナヤツメ成体



図2 利根川産スナヤツメ(アンモニーテス幼生)

利根川は利根大堰の下流の加須、行田市で生息が確認されていた¹⁾が、その後、堰上流の熊谷、深谷、本庄市で連続して生息分布していることが判明した。No.5の採集地では、流れを変更させる瀬回しの工事過程で多くの個体が見られていた。生息数はかなり多く、河岸の改修などで生息場所が破壊され、減少することが危惧された。No.7、8の生息地は利根川よりも水温が高く、湧泉が出ている場所であった。

入間川では、2000年のコクチバス駆除時に胃内容物からアンモニーテス幼生が確認されたことから周辺の河川を踏査

した。生息域は、これまで県内から報告された場所よりも標高が高く、ヤマメの生息域である。支川及び本川をくまなく踏査したが、この付近の支川は河川勾配が急で、仮に本種が生息していたとしても、台風等の出水により本種は流されてしまう。本川であれば、流れが緩やかなもしくは流れに影響が少ない場所へ逃避あるいは、そのような場所が本種の生息地であると考えられた。



図3 スナヤツメ(アンモニーテス幼生)



図4 高麗川の採集地

都幾川では30年前に、嵐山町の槻川合流から下流の護岸改修時に本種の情報はあったが現物を確認できなかった。ときがわ町が2015年末から2016年にかけて魚道設置工事を施工する時に、本種の生息の可能性を町役場に伝えたことから本種の発見に至った。本種は全長13.5cmの変態後の成体で第一背鰭後端と第二背鰭が融合している成熟個体であった。この年に産卵に参加出来る個体であった。

また、採集記録がない荒川、越辺川、槻川、小山川、神流川などでも継続して調査を行っているが採集できないでいる。

以上、著者が本種を採集してきたデータの一部を整理した内容である。

表2に既往の知見として埼玉県RDB(1996¹¹⁾、2002¹²⁾、2008⁹⁾のスナヤツメ記載内容と今回の結果から得た新たな

表1 スナヤツメの採集記録

No.	確認年月日	採集地、他の生き物、成熟度、標本の有無	水深・底質
1	1978年6月	坂戸市の高麗川、成体、標本無	水深50cm 細礫～中礫
2	1985年10月15日	入間市の柳瀬川、ホトケドジョウ、シマドジョウ、タカハヤ。アンモニーテス幼生、変態前の成体(全長16.5cm)、ホルマリン標本有	水深1m 細礫～中礫
3	1993年4月	加須市の利根川、アユ、ワカサギ、ギンブナ、成体、標本無	水深1m 砂～細礫
4	2008年11月28日	飯能市の入間川、ギバチ、カジカ、ウグイ、アブラハヤ、シマドジョウ、成体(全長12.9cm)、標本無(図1)	水深1.5m 細礫～巨礫
5	2010年4月9日	本庄市の利根川、オイカワ、アブラハヤ、ウグイ、ジュズカケハゼ、ドジョウ、変態後の成体やアンモニーテス幼生、アンモニーテス幼生、アルコール標本有(図2)	水深1m 細礫～巨礫
6	2010年12月1日	同上、アンモニーテス幼生、標本無	水深1m 細礫～巨礫
7	2011年11月21日	深谷市・熊谷市の利根川、オイカワ、モツゴ、タモロコ、ヌカエビ、アンモニーテス幼生、アルコール標本有(図3)	水深1m 砂～中礫
8	2012年11月13日	本庄市の利根川、シマドジョウ、ウグイ、オイカワ、ニゴイ、ジュズカケハゼ、ヌマチチブ、ウキゴリ、テナガエビ、ヌカエビ、アメリカザリガニ、変態前成体、標本無	水深50cm 砂～中礫
9	2014年11月30日	坂戸市の高麗川(図4)、ギンブナ、カワムツ、オイカワ、モツゴ、アブラハヤ、シマドジョウ、ドジョウ、ナマズ、ジュズカケハゼ、カワリヌマエビ属の一種、ウシガエル幼生、ミシシッピアカミミガメ、変態前成体(全長10cm)、アルコール標本有	水深1m 砂～中礫
10	2016年1月7日	ときがわ町の都幾川、コイ、カワムツ、オイカワ、ウグイ、アブラハヤ、タモロコ、モツゴ、カマツカ、キンブナ、ドジョウ科ドジョウ、シマドジョウ、ホトケドジョウ、カラドジョウ、カジカ、ムサシノジュズカケハゼ、トウヨシノボリ、ナマズ、サワガニ、テナガエビ科スズエビ、カワリヌマエビ属の一種、ヌカエビ、成体(全長13.5cm)、アルコール標本有	水深50cm 細礫～巨礫

知見をまとめた。まとめた10データのうち、重複するNo.5、6を1カ所とすると9カ所で生息を確認し、その標高は、10～293mの低地帯から低山帯であり、大河川の伏流水や湧泉に分布していた。既往の知見では低標高の水田や谷津田となっているが、そのような場所では生息を確認できなかった。

採集地の底質は細砂から巨礫であった。既往の知見では泥および砂泥であったが、そのような底質の場所では生息を確認できなかった。採集した水深は0.5～1.5mであった。

形態では、最大全長は16.5cm～最小10cmの変態前の成体個体が採集された。分布は、高麗川、柳瀬川、入間川、利根川、都幾川の5河川であった。

生息状況は、柳瀬川では前でも述べたように東京都水道局が管理しており、立入が禁止、動植物採集禁止になっていることから、保全されている。利根川では、加須市から上流の行田、熊谷、深谷、本庄市までの長い距離で連続して分布していることがわかった。他の水域では採集個体数が少ないことから生息状況は不明であった。

生態的特徴は、非寄生性で河川型、今まで1種とされたが北方種と南方種が存在する。形態的特徴が類似する隠蔽種群である。生息地の条件は、台地・丘陵帯や加須・中川低地では、湧泉や伏流水が確保された水域で砂礫底質が必要である。生存に対する脅威は、河川の砂利採集、河川工事により生息地の消失・破壊がおこる。ほとんど人目に触れることはなく、生息の存在は知られていない。そのため河川改修等により生息地が破壊されるおそれがあることがわかった。

新たな知見として生息地が9カ所確認でき、具体的な生息地が明らかになり、採集個体から形態や生態の一部の把握ができた。既存の知見では、具体的な生息地の記載がなく、生息地の水田、谷津田、底質の泥、砂などの不明な点が多く残された。

文 献

- 1) 金澤光(1991)埼玉県に生息する魚類の総括的知見, 埼玉県水産試験場研究報告, 50, 92-138.
- 2) 金澤光, 田中繁雄, 山口光太郎(1997)埼玉県の生息魚類の分布について, 埼玉県水産試験場研究報告, 55, 62-106.
- 3) 金澤光(2014)埼玉県に生息する魚類の生息状況について, 埼玉県環境科学国際センター報, 14, 95-106.
- 4) いわてレッドデータブック(2014)<http://www2.pref.iwate.jp/~hp0316/rdb/06tansuigyo/0758.html>.
- 5) 中坊徹次編集(2013)第三版日本産魚類検索全種の同定, 東海大出版会.
- 6) 埼玉県(2008)埼玉県レッドデータブック2008動物編.
- 7) 環境省レッドリスト(2015)<http://www.env.go.jp/press/files/jp/28060.pdf>.
- 8) 群馬県(2012)群馬県レッドデータブック2012年改訂版.
- 9) 千葉県(2011)千葉県レッドデータブック動物編2011年改訂版.

10) 東京都環境局自然部(2013)レッドデータブック東京2013.

12) 埼玉県(2002)埼玉県レッドデータブック動物編.

11) 埼玉県(1996)さいたまレッドデータブック動物編.

表2 既往の知見と新たな知見

1996 ¹¹⁾ 、2002 ¹²⁾ 、2008 ⁹⁾ 年版埼玉県レッドデータブック記載内容	著者の1978年以降の採集記録からの新たな知見
<p>【摘要】一生を淡水で過ごす円口類で国内では熊本・大分県以北の全国に分布していたが、生息に必要な低標高の泥または砂泥の湧水流が消失することにより全国的に急速に減少している。</p> <p>【形態の記載】全長20cm以下。北海道に生息するシベリヤヤツメとよく似ているが、無対鰭後端に黒色素がなく、明るい色であることから区別できる。</p> <p>【分布の概要】県内でかつては低山帯以下の緩やかな傾斜の湧水流に広く分布していた可能性が高い。現在、県内ではほとんど見かけることができない。</p> <p>【生息状況】県内では、わずかにしか確認できない状況になっている。現在、確認できるのはいずれも小規模な湧水流であり、また、生息地は連続しておらず互いに隔離されているので、今後一過性の渇水などによっても容易に死滅する可能性がある。</p> <p>【生態的特徴】他の多くの円口類と異なって吸血性はなく、幼生は泥中のデトリタス(微小な有機物)・珪藻類を中心に食す一方、成魚になると一切摂餌を行わず、全長・体重はむしろやや減少し、湧水源近く又は伏流のある砂または砂礫底に産卵し斃死する。</p> <p>【生息地の条件】湧水の下流または伏流のある小川に生息。時に水田にも出現する。低標高の泥底または砂泥底を好むため、湧水があっても山地や傾斜の大きな河川源流部などには生息しない。</p> <p>【生存に対する脅威】丘陵帯など元来小規模の通水が多い場所で圃場整備による掘り下げ・護岸が行われ、河床湧水や泥底が消失すること。また、谷津田の休耕又は放棄田化により、水田地帯の遊水機能が失われて水路流量の日常的増減が激化したり、水田水路が消失すること。</p> <p>【特記事項】生息地はもともと耕作水田に隣接する私有地の小水路が多く、今後の生息も農家の水田管理方法が旧来のまま保持される必要があり、保護は困難である。特に谷あい水田から水路へのデトリタスの供給が生息を支える可能性がある。</p> <p>※スナヤツメは最近南方種と北方種とに区分されるようになったが、埼玉県産については精査されていないため、従来取り扱いのままとした(2008追加カ所)。</p>	<p>【摘要】本種の生息確認標高は、10～293mの低地帯から低山帯であり、大河川の伏流水や湧泉に分布。昭和30年代まで元小山川、元荒川、円良田湖の流れ込みなどの湧泉にも広く分布した。</p> <p>【形態の記載】全長は16.5cm～10cm(変態前の成体個体)。成熟個体(全長13.5cm)は第一背鰭の後端と第二背鰭が融合している。</p> <p>【分布の概要】利根川、入間川、高麗川、都幾川、柳瀬川に分布しているが、ほとんど人目に触れることがない。</p> <p>【生息状況】利根川の生息地では、加須、行田、熊谷、深谷、本庄市と連続して分布。柳瀬川支流では、生息地への立入が禁止されており、唯一保全されている水域である。他の水域では採集データが少なく、生息状況は不明である。</p> <p>【生態的特徴】非寄生性で河川型。今まで1種とされたが北方種と南方種が存在する。形態的特徴が類似する隠蔽種群。本県には両種が生息すると思われるが、今後精査したい。</p> <p>【生息地の条件】台地・丘陵帯や加須・中川低地では、湧泉や伏流水が確保された水域で砂礫底質が必要。</p> <p>【生存に対する脅威】河川の砂利採集、河川工事により生息地の消失・破壊。</p> <p>【特記事項】ほとんど人目に触れることはなく、生息の存在は知られていない。そのため河川改修等により生息地が破壊されるおそれがある。</p>

[資 料]

フェノール類の酢酸エステル GC/MS測定における保持指標

倉田泰人

1 はじめに

フェノール類は、ベンゼン環、ナフタレン環、その他の芳香族性の環に結合する水素原子が水酸基で置換されたものの総称であり、アルキル基、ハロゲン基、ニトロ基などの置換基がつくことにより多種類のフェノール類が存在する。

フェノール類は、有機合成化学工業における基礎物質であり、フェノール樹脂、染料、農薬などの原料として多量に使用されてきた。フェノール類から製造された製品は、多目的かつ多量に使用されており、様々な経路で環境中に放出されている。また、焼却のような処理過程や燃料の消費により発生する。そのため、河川水などの環境水¹⁻³⁾、底質^{3,4)}、大気^{5,6)}、自動車排ガス⁷⁾、パルプ工場排水^{3,8)}、その他事業所排水⁹⁾などでフェノール類が検出された事例が報告されている。

著者はこれまでに、一般河川における水質および底質¹⁰⁾、一般廃棄物埋立地の浸出水および放流水¹¹⁾、建設廃材木くずチップ¹²⁾、廃棄物焼却炉の煙道ガス凝縮水¹³⁾、埋立廃棄物からの溶出液や浸出水^{14,15)}から多種類のフェノール類を検出し、報告してきた。

検出されたフェノール類のうち、アルキルフェノール類として、フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、tert-オクチルフェノール、ノニルフェノールなどが一般環境水、埋立地浸出水、廃棄物焼却残さで検出された。また、ハロフェノール類は、埋立地浸出水、建設廃材木くずチップ、焼却施設における煙道ガス凝縮水で検出された。

現在まで、フェノール類の分析は、遊離フェノール類として測定する他、誘導体化した後にGC/MS等で測定することが一般的に行われてきた。誘導体化法は、ペンタフルオロベンジル化、アセチル化、アルキル化、シリル化など多種類の手法が採用されてきたが、これらの詳細は著者が総説¹⁶⁾としてまとめているのでそれを参照されたい。

現在までに、いくつかのフェノール類の分析方法が公定法として採用されてきた。例えば、日本においては、遊離フェノール類として分析するJIS K 0450-20-10(2006)が公定法として採用されているが¹⁷⁾、同法にはアセチル誘導体化法(直接アセチル化)による定量法が附属書3に、さらにトリメ

チルシリル(TMS)誘導体化法による定量法が附属書4に規定されている。また、米国においては、廃水の公定分析法として、Method 604¹⁸⁾やMethod 1653¹⁹⁾が採用されており、それぞれ工業廃水、製紙工業廃水に対して適用されている。

現在までに様々な誘導体化法を用いた分析方法が提出されてきたが、誘導体化法によっては誘導体化されるフェノール類の種類が限定されることや生成した誘導体の安定性の問題などに関する長所・短所がそれぞれあり¹⁶⁾、より多種類のフェノール類を一斉分析することのできる誘導体化法は限定される。著者は、これら誘導体化法の中から、アセチル化法の一つである直接アセチル化を採用し、GC/MSで測定してきた。同法は、環境分野で検出される可能性の高いフェノール類に対して、共通の条件下で適用できる誘導体化法である。

直接アセチル化法は、酸性の弱いアルキルフェノール類から、酸性の強いハロフェノール類までを水試料中で短時間に容易に誘導体化することができる長所がある。また、生成した酢酸エステル類は非常に安定であり、GC/MS測定では生成した誘導体間のカラム分離が良好であるとされている。

しかしながら、GC/MSによりフェノール類を測定する場合、対象とするフェノール類は多種類であること、フェノール類によっては構造異性体が多種類存在することから、フェノール類の同定・定量作業に多くの労力を要する。特に、GC/MS測定における誘導体のカラム分離が不十分な場合は、別の測定条件を検討する必要がある。

本報では、直接アセチル化法により生成したフェノール類の酢酸エステルをGC/MSにより測定する場合のカラム分離についての知見を提供することを目的とした。具体的には、フェノール類をアセチル化させて酢酸エステル類を合成する。生成した酢酸エステル類を複数種のキャピラリーカラムを用いてGC/MSで測定し、それぞれの酢酸エステル類について保持時間とマススペクトルを求める。さらに、対象としたフェノール類の酢酸エステルとは別に測定した直鎖アルカン類の保持時間を求めて、フェノール類の酢酸エステルの保持指標(PTRI; Programmed Temperature Retention Index)を算出する。そして、得られたPTRI値とモニターイオンの情報から酢酸エステル類のカラム分離に関する知見を提供する。

表1 対象としたフェノール類

No.	Compound	CAS Registry	No.	Compound	CAS Registry	No.	Compound	CAS Registry
1	Phenol	108-95-2	43	2,4-Dichlorophenol	120-83-2	85	3,4,6-Trichlorocatechol	32139-72-3
2	o-Cresol	95-48-7	44	2,5-Dichlorophenol	583-78-8	86	Tetrachlorocatechol	1198-55-6
3	m-Cresol	108-39-4	45	2,6-Dichlorophenol	87-65-0	87	Resorcinol	108-46-3
4	p-Cresol	106-44-5	46	3,4-Dichlorophenol	95-77-2	88	4-Chlororesorcinol	95-88-5
5	2,3-Dimethylphenol	526-75-0	47	3,5-Dichlorophenol	591-35-5	89	4,6-Dichlororesorcinol	137-19-9
6	2,4-Dimethylphenol	105-67-9	48	2,3,4-Trichlorophenol	15950-66-0	90	Hydroquinone	123-31-9
7	2,5-Dimethylphenol	95-87-4	49	2,3,5-Trichlorophenol	933-78-8	91	Pyrogallol	87-66-1
8	2,6-Dimethylphenol	576-26-1	50	2,3,6-Trichlorophenol	933-75-5	92	Phloroglucinol	108-73-6
9	3,4-Dimethylphenol	95-65-8	51	2,4,5-Trichlorophenol	95-95-4	93	2-Methoxyphenol	90-05-1
10	3,5-Dimethylphenol	108-68-9	52	2,4,6-Trichlorophenol	88-06-2	94	3-Methoxyphenol	150-19-6
11	2,3,5-Trimethylphenol	697-82-5	53	3,4,5-Trichlorophenol	609-19-8	95	4-Methoxyphenol	150-76-5
12	2,3,6-Trimethylphenol	2416-94-6	54	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	4901-51-3	96	2-Ethoxyphenol	94-71-3
13	2,4,6-Trimethylphenol	527-60-6	55	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	58-90-2	97	3-Ethoxyphenol	621-34-1
14	2-Ethylphenol	90-00-6	56	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	935-95-5	98	4-Ethoxyphenol	622-62-8
15	3-Ethylphenol	620-17-7	57	Pentachlorophenol	87-86-5	99	4-Chloroguaiacol	16766-30-6
16	4-Ethylphenol	123-07-9	58	2-Chloro-4-methylphenol	6640-27-3	100	3,4-Dichloroguaiacol	77102-94-4
17	2-n-Propylphenol	644-35-9	59	2-Chloro-5-methylphenol	615-74-7	101	4,5-Dichloroguaiacol	2460-49-3
18	4-n-Propylphenol	645-56-7	60	2-Chloro-6-methylphenol	87-64-9	102	4,6-Dichloroguaiacol	16766-31-7
19	2-Isopropylphenol	88-69-7	61	4-Chloro-2-methylphenol	1570-64-5	103	3,4,5-Trichloroguaiacol	57057-83-7
20	3-Isopropylphenol	618-45-1	62	4-Chloro-3-methylphenol	59-50-7	104	3,4,6-Trichloroguaiacol	60712-44-9
21	4-Isopropylphenol	99-89-8	63	4-Chloro-2,6-dimethylphenol	1123-63-3	105	4,5,6-Trichloroguaiacol	2668-24-8
22	2-tert-Butylphenol	88-18-6	64	4-Chloro-3,5-dimethylphenol	88-04-0	106	Tetrachloroguaiacol	2539-17-5
23	3-tert-Butylphenol	585-34-2	65	4,6-Dichloro-o-cresol	1570-65-6	107	Trichlorosyringol	2539-26-6
24	4-tert-Butylphenol	98-54-4	66	2,6-Dichloro-p-cresol	2432-12-4	108	2-Hydroxybenzaldehyde	90-02-8
25	2-sec-Butylphenol	89-72-5	67	2-Bromophenol	95-56-7	109	3-Hydroxybenzaldehyde	100-83-4
26	4-sec-Butylphenol	99-71-8	68	3-Bromophenol	591-20-8	110	4-Hydroxybenzaldehyde	123-08-0
27	4-tert-Amylphenol	80-46-6	69	4-Bromophenol	106-41-2	111	o-Vanillin	148-53-8
28	Pentylphenol	14938-35-3	70	2,4-Dibromophenol	615-58-7	112	Vanillin	121-33-5
29	Hexylphenol	2446-69-7	71	2,6-Dibromophenol	608-33-3	113	Isovanillin	621-59-0
30	Heptylphenol	1987-50-4	72	2,4,6-Tribromophenol	118-79-6	114	5-Chlorovanillin	19463-48-0
31	tert-Octylphenol	140-66-9	73	2-Bromo-4-chlorophenol	695-96-5	115	6-Chlorovanillin	18268-76-3
32	n-Octylphenol	1806-26-4	74	4-Bromo-2-chlorophenol	3964-56-5	116	5,6-Dichlorovanillin	18268-69-4
33	Bisphenol A	80-05-7	75	4-Bromo-2-chloro-6-methylphenol	2530-27-0	117	Syringaldehyde	134-96-3
34	Nonylphenol	84852-15-3	76	2-Bromo-4-methylphenol	6627-55-0	118	2-Chlorosyringaldehyde	76341-69-0
35	1-Naphthol	90-15-3	77	2,6-Dibromo-4-methylphenol	2432-14-6	119	2,6-Dichlorosyringaldehyde	76330-06-8
36	2-Naphthol	135-19-3	78	Tetrabromobisphenol A	79-94-7	120	2-Nitrophenol	88-75-5
37	o-Phenylphenol	90-43-7	79	Catechol	120-80-9	121	3-Nitrophenol	554-84-7
38	p-Phenylphenol	92-69-3	80	4-Chlorocatechol	2138-22-9	122	4-Nitrophenol	100-02-7
39	2-Chlorophenol	95-57-8	81	3,4-Dichlorocatechol	3978-67-4	123	2,4-Dinitrophenol	51-28-5
40	3-Chlorophenol	108-43-0	82	3,6-Dichlorocatechol	3938-16-7	124	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	534-52-1
41	4-Chlorophenol	106-48-9	83	4,5-Dichlorocatechol	3428-24-8			
42	2,3-Dichlorophenol	576-24-9	84	3,4,5-Trichlorocatechol	56961-20-7			

2 方法

2.1 対象とするフェノール類

和光純薬工業(株)、関東化学(株)、東京化成工業(株)、Sigma-Aldrich社、AccuStandard社、Lancaster社から購入した表1に示す124種のフェノール類を対象とした。なお、本報では、表1のフェノール類にそれぞれ番号を付記したのでそれを使用する。

フェノール類は、それぞれ1,000mg/Lの濃度のアセトン溶液を調製し、標準原液とした。また、混合溶液で供給されたAccuStandard社製の標準溶液(表1のNo.80~No.86、No.99~No.107、No.114~No.116、No.118、No.119)は、アセトンで10倍希釈したものを使用した。各標準溶液は、さらにアセトンで適当な濃度に希釈してから使用した。

2.2 直接アセチル化による誘導體化とGC/MS測定における酢酸エステル類のPTRI値測定

2.2.1 誘導體化に使用する試薬類

- (1)精製水:硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液を蒸留したものを使用した。
- (2)炭酸カリウム、アスコルビン酸:和光純薬工業(株)試薬特級をそのまま使用した。

(3)無水酢酸:関東化学(株)試薬特級を3回蒸留したものを使用した。

(4)直鎖アルカン類のヘキサン溶液:PTRI値を測定するために、C10からC32までの直鎖アルカン類のヘキサン混合溶液を1mg/Lの濃度で調製した。

2.2.2 直接アセチル化によるGC/MS測定試料の調製

直接アセチル化による誘導體化は、水試料中のフェノール類をアルカリ条件下で無水酢酸と反応させることにより、図1の反応により進行する。この場合、炭酸カリウムのような比較的弱塩基を使用するのが一般的である。

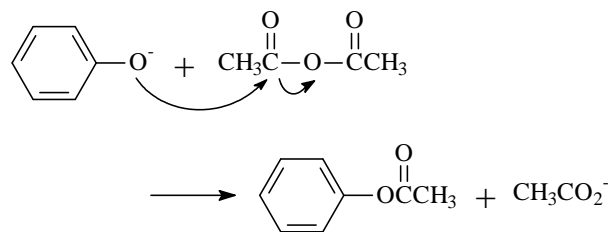


図1 直接アセチル化による酢酸エステルの生成メカニズム

試料調製の手順は以下のとおりである。

精製水500mLを1L容のネジロメディウム瓶に入れ、そこへ2.5gの炭酸カリウムと40mgのアスコルビン酸を加えた。マグネチックスターラーにより攪拌しながら、フェノール類をそれぞ

表2 GC/MS測定における操作条件

Gas chromatograph	TRACE GC (Thermo Fisher Scientific Inc.)
MS detector	TRACE MS (Thermo Fisher Scientific Inc.) Ionization energy : 70 eV (Electron Ionization; EI) Scan mode
Column	J&W DB-1ms (30 m × 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 μm) J&W DB-5ms (30 m × 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 μm) J&W DB-17ms (30 m × 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 μm)
Temperature	Column oven : 50 °C(1 min) $\xrightarrow{5\text{ °C/min}}$ 320 °C Injection port : 250 °C, Transfer line : 250 °C, Ion source : 200 °C
Carrier gas	He (carrier flow 1mL/min, under constant flow mode)
Injection mode	Splitless injection (purge activation time, 1 min)
Injection volume	1 μL

れ1mgを含むアセトン標準溶液を添加した後、素早く5mLの無水酢酸を添加した。攪拌は15分後に止めた。水溶液は1L容の分液ロートに入れ、50mLのジクロロメタンで振とう抽出した。ジクロロメタン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水させ、常圧KD濃縮装置により5mLまで濃縮させた。この作業中にヘキサンに溶媒転溶させた。

2. 2. 3 GC/MSによるPTRI値測定

使用したGC/MSと測定条件等を表2に示す。

PTRI値を求めるには、直鎖アルカン類および対象としたフェノール類の酢酸エステルの保持時間をそれぞれ求める必要がある。GC/MS測定では、直鎖アルカン類の保持時間測定とフェノール類の酢酸エステルの保持時間測定を交互に行い、測定した3回の保持時間の平均値を用いて対象物質の保持時間とし、それをPTRI値の算出に使用した。PTRI値は下式により計算した。

$$\text{PTRI} = 100 \times \frac{T_A - T_Z}{T_{Z+1} - T_Z} + 100Z$$

ここで、

- TA: 対象フェノール類の酢酸エステルの保持時間
- TZ: 酢酸エステルの直前に溶出する直鎖アルカン類(Cz)の保持時間
- Tz+1: 酢酸エステルの直後に溶出する直鎖アルカン類(Cz+1)の保持時間
- Z: 直鎖アルカン類(Cz)の炭素原子数

3 結果と考察

3. 1 酢酸エステル類のPTRI値とモニターイオン

表1のフェノール類の酢酸エステルに対して、3種類のGC分離カラムに対するPTRI値を求めたところ、表3の結果を得

た。また、各フェノール類の酢酸エステルのモニターイオンも合わせて示した。

3. 2 アルキルフェノール類のカラム分離(対象フェノール類: No.1~No.38, No.79, No.87, No.93~No.98)

以下の議論において、DB-5msカラムを使用した場合を中心に、酢酸エステル類のカラム分離を説明する。

Phenol(No.1)には、水酸基の位置に対して、2-(o-)位、3-(m-)位、4-(p-)位、5-(m-)位、6-(o-)位に置換することが可能であり、その組み合わせから多種類の構造異性体が存在する。例えば、メチル基が1個置換したクレゾール類は、2-, 3-, 4-位にメチル基がそれぞれ置換した、o-Cresol(No.2)、m-Cresol(No.3)、p-Cresol(No.4)の3つの構造異性体が存在する。また、2個のメチル基が置換した場合、その組み合わせから6個の構造異性体が存在する(No.5~10)。これらの異性体はお互いに分子量が同じである。また、置換基の種類は異なるが、メチル基が2個置換した場合とエチル基が1個置換した場合には、見かけ上の構造は異なるが、分子量が同じである場合もあり、GC/MSによる測定でも保持時間とモニターイオンが同じとなる場合もある(例えば、No.5、No.10、No.16)。同様の関係は、2,4,6-Trimethylphenol(No.13)と3-Isopropylphenol(No.20)の間でも認められる。分子式は異なるが、Hexylphenol(No.29)と4,6-Dichlororesorcinol(No.89)の間でも保持時間とモニターイオンが同じであることが認められることから、DB-5msカラムだけによる定性・定量分析は難しいことがわかる。

このうち、No.10とNo.16はDB-17msカラムにおけるPTRI値も同じであるが、DB-1msカラムでPTRI値が2異なることから、DB-1msカラムの使用によりわずかに分離されるものと期待される。その他の組み合わせではいずれもDB-17msカラムによりピーク分離が行われ、定性・定量を行うことが可能である。

表3 フェノール類の酢酸エステル のPTRI値とモニタリーイオン

No.	Parent phenols	PTRI		Monitor ion (m/z), (Intensity ratio)		Parent phenols	PTRI		Monitor ion (m/z), (Intensity ratio)	
		DB-17ms	DB-5ms	Primary	Secondary		DB-17ms	DB-5ms	Primary	Secondary
1	Phenol	1032	1058	94(100)	66(22)	4-Chloro-2,6-dimethylphenol	1353	1375	156(100)	158(31)
2	o-Cresol	1106	1130	108(100)	107(40)	4-Chloro-3,5-dimethylphenol	1409	1434	156(100)	158(31)
3	m-Cresol	1158	1158	108(100)	107(47)	4,6-Dichloro-o-cresol	1387	1411	176(100)	178(60)
4	p-Cresol	1137	1164	108(100)	107(58)	2,6-Dichloro-p-cresol	1395	1424	176(100)	178(64)
5	2,3-Dimethylphenol	1234	1258	122(100)	107(72)	2-Bromophenol	1272	1241	174(100)	172(97)
6	2,4-Dimethylphenol	1210	1233	122(100)	107(63)	3-Bromophenol	1278	1309	174(100)	172(96)
7	2,5-Dimethylphenol	1205	1229	122(100)	107(63)	4-Bromophenol	1284	1317	174(100)	172(97)
8	2,6-Dimethylphenol	1178	1198	122(100)	107(52)	2,4-Dibromophenol	1484	1518	252(100)	254(49)
9	3,4-Dimethylphenol	1261	1287	122(100)	107(88)	2,6-Dibromophenol	1451	1487	252(100)	254(49)
10	3,5-Dimethylphenol	1230	1256	122(100)	107(61)	2,4,6-Tribromophenol	1679	1711	330(100)	332(98)
11	2,3,5-Trimethylphenol	1331	1354	136(100)	121(95)	4-Bromo-4-chlorophenol	1392	1423	208(100)	206(79)
12	2,3,6-Trimethylphenol	1305	1325	136(100)	121(78)	2-Bromo-2-chlorophenol	1688	1697	208(100)	206(76)
13	2,4,6-Trimethylphenol	1278	1297	136(100)	121(78)	4-Bromo-2-chloro-6-methylphenol	1399	1431	222(100)	220(79)
14	2-Ethylphenol	1163	1205	107(100)	122(70)	2-Bromo-4-methylphenol	1478	1503	186(54)	186(51)
15	3-Ethylphenol	1219	1245	107(100)	122(94)	2,6-Dibromo-4-methylphenol	1351	1381	266(100)	268(49)
16	4-Ethylphenol	1232	1257	107(100)	122(46)	Tetrabromobisphenol A	1563	1597	529(100)	544(83)
17	2-n-Propylphenol	1262	1282	107(100)	136(46)	Catechol	1334	1365	110(100)	152(17)
18	4-n-Propylphenol	1323	1349	107(100)	136(31)	4-Chlorocatechol	1487	1516	144(100)	146(32)
19	2-isopropylphenol	1230	1250	121(100)	136(38)	3,4-Dichlorocatechol	NA	1651	178(100)	180(64)
20	3-isopropylphenol	1273	1297	121(100)	136(60)	3,6-Dichlorocatechol	NA	1593	178(100)	180(65)
21	4-isopropylphenol	1294	1318	121(100)	136(31)	4,5-Dichlorocatechol	NA	1674	178(100)	180(65)
22	2-tert-Butylphenol	1311	1332	135(100)	150(33)	84 3,4,5-Trichlorocatechol	NA	1791	212(100)	214(96)
23	3-tert-Butylphenol	1332	1355	135(100)	150(38)	85 3,4,6-Trichlorocatechol	NA	1728	212(100)	214(95)
24	4-tert-Butylphenol	1363	1385	135(100)	150(21)	86 Tetrachlorocatechol	1893	1905	248(100)	246(77)
25	2-sec-Butylphenol	1304	1323	121(100)	150(27)	87 Resorcinol	1397	1432	110(100)	152(17)
26	4-sec-Butylphenol	1380	1402	121(100)	150(20)	88 4-Chlororesorcinol	1522	1555	144(100)	146(32)
27	4-tert-Amylphenol	1484	1486	167(100)	107(24)	89 4,6-Dichlororesorcinol	1625	1654	178(100)	180(63)
28	Pentylphenol	1527	1551	107(100)	164(29)	90 Hydroquinone	1405	1440	110(100)	152(13)
29	Hexylphenol	1629	1654	107(100)	178(28)	91 Pyrogallol	1628	1661	126(100)	168(29)
30	Heptylphenol	1732	1755	107(100)	192(27)	92 Phloroglucinol	1745	1781	126(100)	168(24)
31	tert-Octylphenol	1665	1682	135(100)	177(16)	93 2-Methoxyphenol	1221	1254	124(100)	109(74)
32	n-Octylphenol	1834	1858	107(100)	206(26)	94 3-Methoxyphenol	1296	1296	124(100)	94(35)
33	Bisphenol A	2304	2344	213(100)	270(15)	95 4-Methoxyphenol	1274	1307	124(100)	109(89)
34	Nonylphenol	1755-1821	1767-1842	144(100)	115(54)	96 2-Ethoxyphenol	1275	1302	110(100)	138(46)
35	1-Naphthol	1528	1565	144(100)	115(54)	97 3-Ethoxyphenol	1336	1367	110(100)	138(48)
36	2-Naphthol	1548	1587	144(100)	116(12)	98 4-Ethoxyphenol	1348	1379	110(100)	138(48)
37	o-Phenylphenol	1572	1607	170(100)	141(21)	99 4-Chloroguaiacol	1382	1415	158(100)	160(33)
38	p-Phenylphenol	1745	1786	170(100)	141(15)	100 3,4-Dichloroguaiacol	NA	1540	192(100)	194(66)
39	2-Chlorophenol	1164	1193	128(100)	130(33)	101 4,5-Dichloroguaiacol	NA	1585	192(100)	194(64)
40	3-Chlorophenol	1193	1221	128(100)	130(33)	102 4,6-Dichloroguaiacol	NA	1531	192(100)	194(64)
41	4-Chlorophenol	1229	1248	128(100)	130(32)	103 3,4,5-Trichloroguaiacol	NA	1693	226(100)	228(98)
42	2,3-Dichlorophenol	1328	1368	162(100)	164(65)	104 3,4,6-Trichloroguaiacol	NA	1630	226(100)	228(97)
43	2,4-Dichlorophenol	1310	1340	162(100)	164(62)	105 4,5,6-Trichloroguaiacol	NA	1727	226(100)	228(97)
44	2,5-Dichlorophenol	1310	1340	162(100)	164(63)	106 Tetrachloroguaiacol	1800	1814	262(100)	260(79)
45	2,6-Dichlorophenol	1286	1316	162(100)	164(64)	107 Trichlorosyringol	1815	1833	256(100)	258(95)
46	3,4-Dichlorophenol	1355	1396	162(100)	164(64)	108 2-Hydroxybenzaldehyde	1258	1298	122(100)	121(85)
47	3,5-Dichlorophenol	1339	1353	162(100)	164(64)	109 3-Hydroxybenzaldehyde	1287	1331	122(100)	121(96)
48	2,3,4-Trichlorophenol	1505	1533	196(100)	198(96)	110 4-Hydroxybenzaldehyde	1299	1346	121(100)	122(81)
49	2,3,5-Trichlorophenol	1461	1483	196(100)	198(98)	111 o-Vanillin	1456	1498	152(100)	106(64)
50	2,3,6-Trichlorophenol	1447	1475	196(100)	198(97)	112 Vanillin	1517	1517	152(100)	151(86)
51	2,4,5-Trichlorophenol	1466	1490	196(100)	198(97)	113 Isovanillin	1521	1571	152(100)	151(86)
52	3,4,5-Trichlorophenol	1431	1451	196(100)	198(95)	114 5-Chlorovanillin	1628	1628	186(100)	188(33)
53	3,4,6-Trichlorophenol	1524	1548	196(100)	198(97)	115 6-Chlorovanillin	NA	1640	186(100)	188(33)
54	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	1652	1671	232(100)	230(79)	116 5,6-Dichlorovanillin	1737	1770	220(100)	222(62)
55	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	1592	1611	232(100)	230(79)	117 Syringaldehyde	1659	1705	182(100)	181(44)
56	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	1588	1607	232(100)	230(78)	118 2-Chlorosyringaldehyde	1750	1784	162(100)	218(34)
57	Pentachlorophenol	1775	1786	266(100)	264(81)	119 2,6-Dichlorosyringaldehyde	1900	1929	250(100)	252(65)
58	2-Chloro-4-methylphenol	1272	1301	107(100)	142(81)	120 2-Nitrophenol	1331	1378	139(100)	109(20)
59	2-Chloro-5-methylphenol	1269	1297	107(100)	142(94)	121 3-Nitrophenol	1396	1439	139(100)	109(10)
60	2-Chloro-6-methylphenol	1239	1264	142(100)	107(89)	122 4-Nitrophenol	1414	1461	139(100)	109(131)
61	4-Chloro-2-methylphenol	1278	1304	142(100)	107(85)	123 2,4-Dinitrophenol	NA	1689	NA	43(100)
62	4-Chloro-3-methylphenol	1302	1330	142(100)	107(87)	124 2-Methyl-4,6-dinitrophenol	NA	1760	240(3)	43(100)

注1) "NA"は未測定である。注2) モニタリーイオンは、フェノール類の酢酸エステルをEI法により測定した場合のものである。注3) Secondary ionの括弧内の数字は、Primary ionの強度を100とした時の強度比である。注4) Nonylphenolは混合物であり、異性体ごとにモニタリーイオンが異なるため、表記していない。

3.3 ハロフェノール類のカラム分離(対象フェノール類: No.39~No.78)

塩素や臭素などのハロゲンが置換基であるクロロフェノール類やブロモフェノール類等を総称してハロフェノール類と言う。この場合もアルキルフェノール類と同様に、置換基の数や種類の組み合わせにより多種類のハロフェノール類が存在する。

クロロフェノール類の場合、一塩化物としてNo.39~No.41の3種類、二塩化物としてNo.42~No.47の6種類、三塩化物として、No.48~No.53の6種類などの構造異性体が存在する。DB-5msカラムによる測定では、これら構造異性体のうち、2,4-Dichlorophenol(No.43)と2,5-Dichlorophenol(No.44)のPTRI値とモニターイオンが一致しており、他の分離カラムの使用が必要である。この場合、DB-17msカラムによりわずかにピークが分離される。しかしながら、DB-17msカラムでは2,5-Dichlorophenolと2,6-Dichlorophenol(No.47)のPTRI値とモニターイオンは同じであり、2,5-Dichlorophenolのみを定性・定量することは難しい。そのため、2,4-Dichlorophenolのような他のフェノール類と含量で測定することになる。

対象としたブロモフェノール類やクロロメチルフェノール類などの構造異性体におけるPTRI値はいずれも異なることから、GC/MS測定上の問題は見受けられない。

3.4 多価フェノール類のカラム分離(対象フェノール類: No.79~No.92)

多価フェノール類は、酸素存在下における直接アセチル化反応で分解されやすい物質群である。特にレゾルシン類でその傾向が強い。そのため、誘導体化においては、アスコルビン酸を添加することによりフェノール類の分解を抑制させる必要がある。

対象とした同物質群で問題となるのは、Catechol(No.79)である。Catecholは3-Ethoxyphenol(No.98)とPTRI値およびモニターイオンが同じである。この場合、DB-17msカラムによるピーク分離は十分であることから、測定上の問題は解消される。

3.5 ニトロフェノール類の直接アセチル化とGC/MS測定における問題点(対象フェノール類: No.120~No.124)

ニトロフェノール類は直接アセチル化により誘導体化される。特に重要なNo.120~No.124の5種類のニトロフェノール類のうち、モノニトロフェノール類のPTRI値はそれぞれ異なることから、GCによるピーク分離は十分である。しかしながら、これらモノニトロフェノール類の基準ピークは m/z 43であり、[M-42]のピーク(m/z 139)が比較的小さいため、GC/MS測定における感度は他のフェノール類と比較して1オーダー低いという問題点がある²⁰⁾。

さらに問題となる点は、ジニトロフェノール類であるNo.123

とNo.124についてである、これらの基準ピークも m/z 43であり、その他のピークは分子イオンピークが基準ピークに対してそれぞれ1%、3%と小さく、その他にも強度の大きいピークがないことから、GC/MSによる測定が事実上行えないということである²⁰⁾。

3.6 ノニルフェノール(No.34)のカラム分離

環境省はノニルフェノールの分析法を提示している²¹⁾。同方法によれば、標準品として使用している4-ノニルフェノールには13種の異性体があることが示されており、各異性体の定量用および確認用質量数が示されている。それらの質量数は異性体により異なり、GC/MS測定においては単一の質量数だけをモニターすればよいというわけではない。例えば、定量用質量数としては、 m/z 121、135、149、163、191が挙げられている。

ノニルフェノールの酢酸エステルについてDB-5msカラムによるクロマトグラムを調べたところ、図2が得られた。検出されたピークの保持時間に対するPTRI値を示すと、27.96分(1767)、28.17分(1777)、28.40分(1788)、28.54分(1794)、28.64分(1799)、28.85分(1808)、28.87分(1809)、28.98分(1814)、29.08分(1819)、29.23分(1827)、29.41分(1836)、29.53分(1842)であった。

図2は酢酸エステル類のクロマトグラムであることから、遊離のノニルフェノールとは溶出パターンが異なるが、遊離ノニルフェノールの定量用質量数を用いることにより定性・定量が行えると考えられた。

なお、ノニルフェノールのPTRI値は、DB-1msカラム、DB-5msカラム、DB-17msカラムに対してそれぞれ、1755~1821、1767~1842、1964~2057の範囲であった。

4 まとめ

本報で対象としたフェノール類はジニトロフェノール類を除いていずれもGC/MS測定が行える誘導体が直接アセチル化により生成した。直接アセチル化による誘導体化は、試料調製が容易であること、誘導体の安定性が高いこと、また多くのフェノール類のGC/MSによるピーク分離は、PTRI値を調べたところ十分であると考えられたことから、多様なフェノール類の測定に有効な手法と考えられた。

ニトロフェノール類は、測定感度は低下するものの、モノニトロフェノール類に対しては適用できるものと考えられた。

しかしながら、構造異性体が多いアルキルフェノール類のいくつかに対しては、単一の分離カラムによる測定では測定結果に疑義が生じる可能性があり、タイプの異なる別の液層を使用した分離カラムによる確認が重要である。その場合、DB-5msカラムを定性・定量用カラムとし、DB-17msカラムを確認用カラムとすることが望ましい。

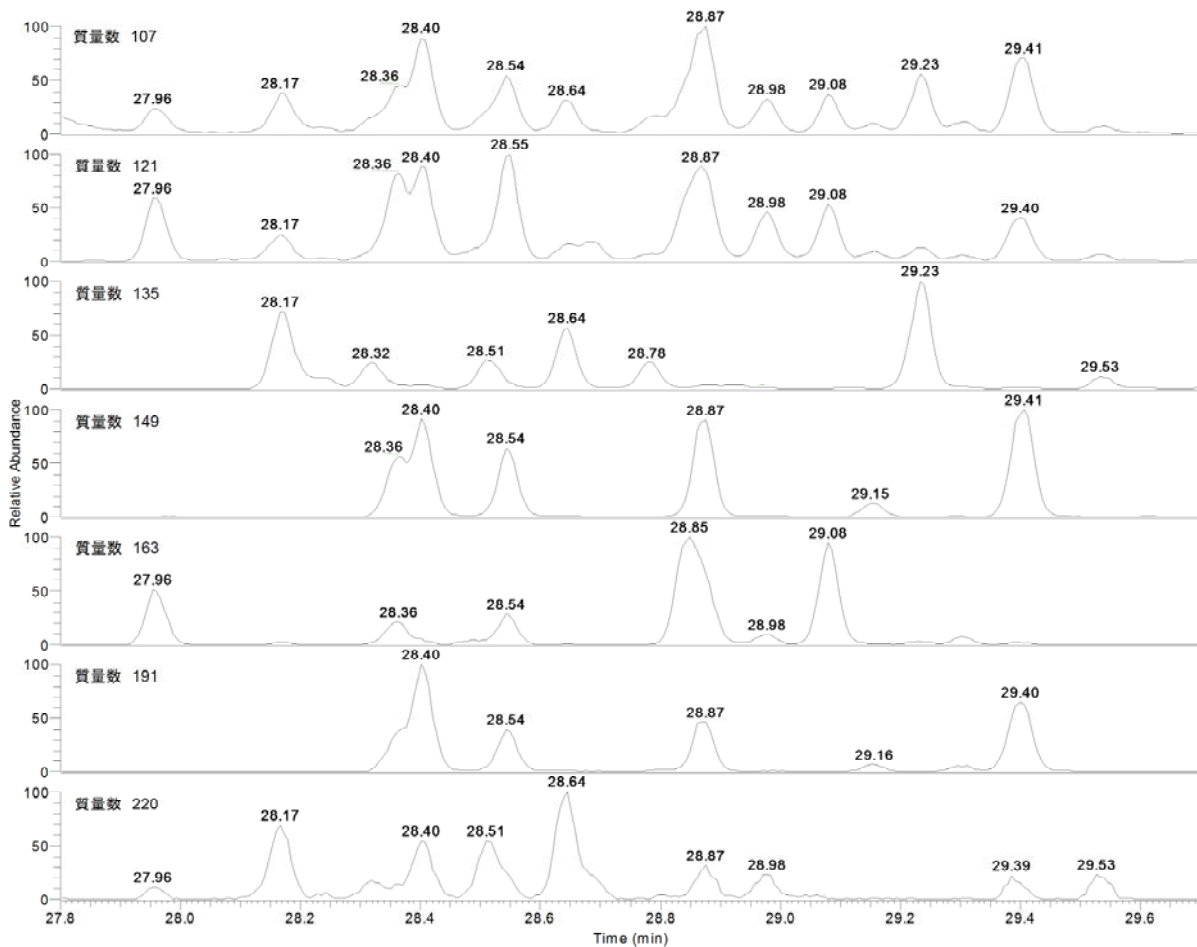


図2 ノニルフェノールの酢酸エステルのクロマトグラム(分離カラム:DB-5ms)

文献

- 1) Matsumoto, G. *et al.* (1977) Gas chromatographic-mass spectrometric identification of phenols and aromatic acids in river waters, *Water Res.*, 11, 693-698.
- 2) Wegman, R.C.C. and Hofstee, A.W.M. (1977) Chlorophenols in surface waters of the Netherlands (1976-1977), *Water Res.*, 13, 651-657.
- 3) Xie, T.M. *et al.* (1986) Distribution of chlorophenolics in a marine environment, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 457-463.
- 4) Wegman, R.C.C. *et al.* (1983) Chlorophenols in river sediment in the Netherlands, *Water Res.*, 17, 227-230.
- 5) Hoshika, Y. and Muto G. (1978) Gas-liquid-solid chromatographic determination of phenols in air using Tenax-GC and alkaline precolumns, *J. Chromatogr.*, 157, 277-287.
- 6) Kuwata, K. *et al.* (1980) Determination of phenol in polluted air as p-nitrobenzeneazophenol derivative by reversed phase high performance liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 52, 857-860.
- 7) Kuwata, K. *et al.* (1981) Reversed-phase liquid chromatographic determination of phenols in auto exhaust and tobacco smoke as p-nitrobenzeneazophenol derivatives, *Anal. Chem.*, 53, 1531-1534.
- 8) Knuutinen, J. (1982) Analysis of chlorinated guaiacols in spent bleach liquor from a pulp mill, *J. Chromatogr.*, 248, 289-295.
- 9) Swaminathan, K. *et al.* (1987) Identification of organics in nitroaromatic manufacturing wastewater, *Indian J. Environ. Health*, 29, 32-38.
- 10) 倉田泰人 (1995) 水質・底質試料中フェノール類の直接アセチル化による定量, *環境と測定技術*, 22, 36-49.
- 11) Kurata, Y. *et al.* (2008) Occurrence of phenols in leachates from municipal solid waste landfill sites in Japan, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 10, 144-152.
- 12) Kurata Y. *et al.* (2005) Concentrations of organic wood preservatives in wood chips produced from wood wastes, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 7, 38-47.
- 13) 渡辺征夫, 工藤雅子, 倉田泰人 (2004) 焼却炉排ガス中のクロロフェノール類の液体クロマトグラフィーによる連続測定(2)実炉でのLC/EChD測定値のGC/MS法による検証, *環境化学*, 14,

- 633-641.
- 14) 小野雄策, 川寄幹生, 渡辺洋一, 山田正人, 遠藤和人, 小野芳朗 (2008) 最終処分場内部保有水質制御のための浸透性反応層(HPRB)技術の開発, 廃棄物学会論文誌, 19, 197-211.
 - 15) 渡辺洋一, 川寄幹生, 長谷隆仁, 小野雄策, 小野芳朗 (2005) 高アルカリ性水溶液による廃棄物中化学物質の溶出特性, 第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 1031-1033.
 - 16) 倉田泰人 (1992) 環境におけるフェノール類の分析, 埼玉県公害センター研究報告, 19, 1-32.
 - 17) JIS K 0450-20-10 (2006) 工業用水・工場排水中のアルキルフェノール類試験方法.
 - 18) USEPA (1984) Method 604 "Phenols" (Appendix A to 40 CFR Part 136 "Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater").
 - 19) USEPA (1996) Method 1653 "Chlorinated phenolics in wastewater by in situ acetylation and GCMS".
 - 20) 倉田泰人 (1994) 水中のフェノール類の直接アセチル化による定量, 環境化学, 4, 55-64.
 - 21) 環境省, 水質汚濁に係る環境基準, 付表11、ノニルフェノールの測定方法. http://www.env.go.jp/kijun/wt_a11.html (平成27年8月3日確認)

[資料]

野通川における河川水中ネオニコチノイド系殺虫剤濃度の季節変動

大塚宜寿 蓑毛康太郎 野尻喜好 茂木守 堀井勇一

1 はじめに

ネオニコチノイド系殺虫剤は、1993年頃から使用されるようになった比較的新しい殺虫剤であり、現在7化合物が農薬取締法に基づいて登録されている。ネオニコチノイド系殺虫剤は、神経伝達を阻害することで殺虫活性を発現し、適用害虫の範囲が広いという特徴がある¹⁾。また、水溶性であることから植物体への浸透移行性が高く、適用できる植物の範囲も広い¹⁾。しかし、ネオニコチノイド系殺虫剤の無脊椎動物に対する毒性は、害虫でない昆虫などの急性毒性だけでなく、近年、さまざまな慢性毒性が報告されている²⁾。また、脊椎動物に対する免疫機能や生殖機能の低下などの慢性毒性も報告されており³⁾、本殺虫剤による直接的および間接的な生態系への影響が懸念されている⁴⁾。

ネオニコチノイド系殺虫剤は、河川水等から検出がされている⁵⁾ことから、環境汚染物質としての関心も高まりつつある。我々は、埼玉県内のほとんどの河川からネオニコチノイド系殺虫剤が検出され、殺虫剤の使用が多い時期と考えられる夏季にその濃度が高くなる傾向があることを報告した^{6,7)}。また、農地から河川への移行に着目し、県北東部の農業排水路水の濃度を1年間調査した結果でも、夏期を中心とした6月～11月にかけて比較的高くなる傾向が見られた⁸⁾。しかし、県北東部を流れる野通川(やどおりがわ)の河川水を週1～2回の頻度で採水し、ネオニコチノイド系殺虫剤濃度を約1年間調査した結果、他の河川とは異なり、夏期より冬期に高くなる傾向がみられたので報告する。

2 方法

2.1 調査地点の概要

野通川は、県北東部を流れる全長14.4km、流域面積52.53km²の利根川水系の一級河川である。その流域は、主に稲作を中心とした農地であり、野菜、果物、花卉等の栽培も行われているほか、工業団地やゴルフ場もある。野通川は、蓮田市で元荒川に合流する。野通川と調査地点の位置を図1に示した。調査地点は、野通川中流部に位置する小宮橋(鴻巣市郷地)である。

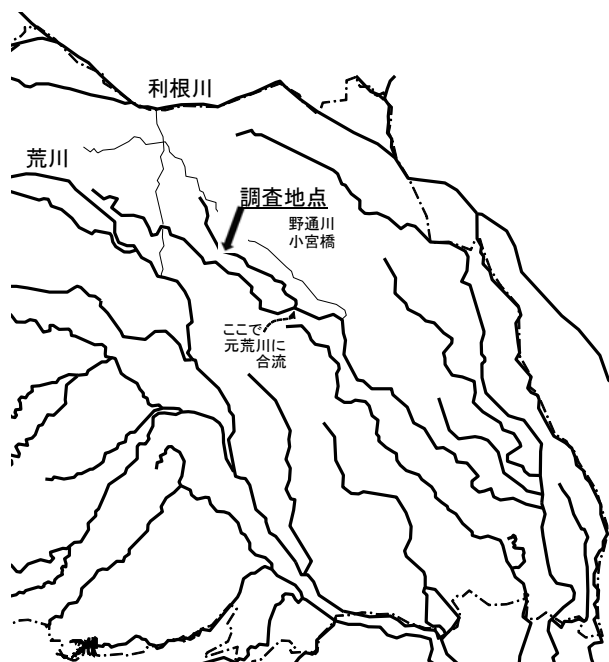


図1 野通川と調査地点の位置

2.2 試料水中のネオニコチノイド系殺虫剤の測定

2013年4月1日から2014年4月30日にかけて週に1～2回、野通川の「小宮橋」で合計78検体の河川水試料を採取した。ネオニコチノイド系殺虫剤として登録されているジノテフラン、クロチアニジン、イミダクロプリド、チアメトキサム、アセタミプリド、チアクロプリド、ニテンピラムの7化合物を調査対象物質とし、我々が開発した方法⁹⁾で河川水中濃度を測定した。試料に*o*-クロチアニジン、*d*₄-イミダクロプリド、*d*₄-チアメトキサム、*d*₃-アセタミプリドを内標準物質として添加し、InertSep Pharma FFカートリッジ(ジーエルサイエンス社製)で固相抽出し、アセトンで溶出して得られた溶出液をInertSep GCカートリッジ(ジーエルサイエンス社製)でクリーンアップした後に濃縮したものをLC/MS/MSで測定した。

3 結果

3.1 検出率

表1にネオニコチノイド系殺虫剤7化合物の検出下限、検出率、国内出荷量、県内出荷量を示した。本調査では、出

荷量¹⁰⁾が比較的少ないチアクロプリドとニテンピラムは、他の化合物に比べて検出率が低かった。これは、県内を流れる35河川の38地点で季節毎に1年間調査した結果^{6,7)}や、農業排水路である備前堀川の河川水を週1～2回の頻度で約1年間調査した結果⁸⁾と同様であった。

表1 野通川におけるネオニコチノイド系殺虫剤の検出率と国内および県内出荷量¹⁰⁾

化合物	検出下限 (ng/L)	検出率 (%)	国内出荷量 (t)	県内出荷量 (t)
ジノテフラン	0.8	100 (78/78)	152.1	2.1
クロチアニジン	0.7	100 (78/78)	66.7	0.9
イミダクロプリド	0.6	100 (78/78)	64.9	0.9
チアメトキサム	0.6	100 (78/78)	36.8	0.4
アセタミプリド	0.4	94 (73/78)	49.6	0.3
チアクロプリド	0.4	4 (3/78)	15.0	0.1
ニテンピラム	1	6 (5/78)	7.1	0.4

3.2 濃度分布

調査した野通川河川水試料の全78検体から検出されたネオニコチノイド系殺虫剤の濃度分布を、図2に箱ひげ図で示した。出荷量¹⁰⁾が多いジノテフランの濃度が高くなる傾向がみられた。これは、県内を流れる35河川の38地点で季節毎に1年間調査した結果^{6,7)}や、農業排水路である備前堀川の河川水を週1～2回の頻度で約1年間調査した結果⁸⁾と同様であった。また、本調査ではチアメトキサムやニテンピラムが比較的高濃度となるような試料が観測されたが、我々が行った他の調査⁶⁻⁸⁾では、ほとんど観測されていない。観測された最高濃度は、ジノテフランの380ng/Lであった。

3.3 濃度の季節変動

図2に示した野通川におけるネオニコチノイド系殺虫剤の

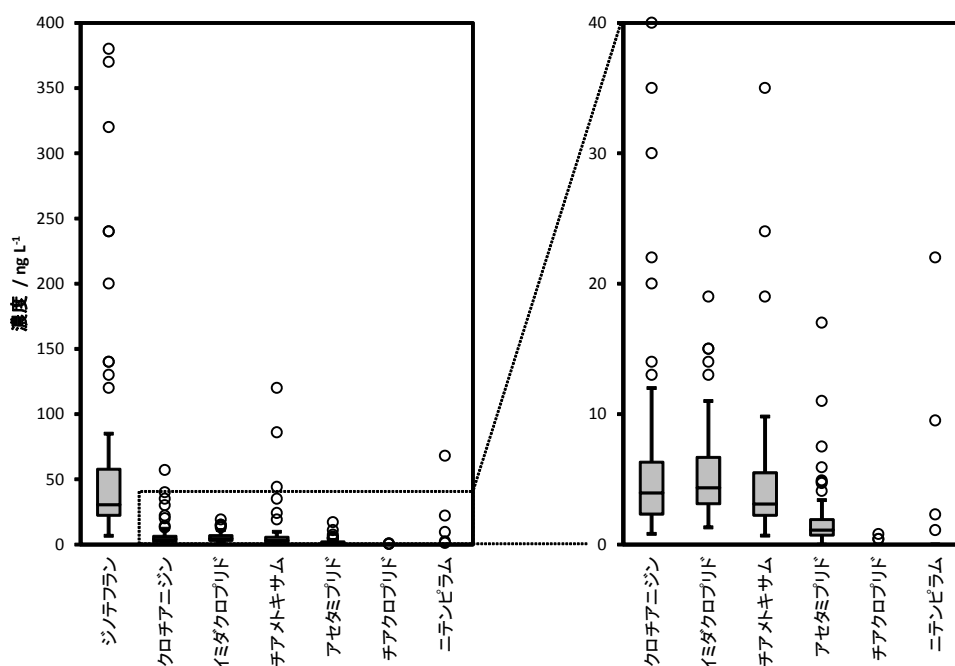


図2 野通川におけるネオニコチノイド系殺虫剤の濃度分布

濃度分布を見てわかるように、ジノテフラン、チアメトキサム、クロチアニジン、ニテンピラムは、濃度が50ng/Lを超過する試料がみられた。これらのネオニコチノイド系殺虫剤4化合物の濃度の季節変動を図3に示した。野通川では、夏期ではなく、10月から4月にかけて比較的濃度が高くなった。特にジノテフランは、1月中旬から2月中旬および3月に連続して高濃度となった。

4 考察

Morrisseyら¹¹⁾が提案しているネオニコチノイド系殺虫剤の水生無脊椎動物群に対する影響を回避するための短期での閾値である200ng/Lをジノテフランで5検体(全検体の6%)が、長期での閾値である35ng/Lをジノテフランで35検体(全検体の45%)、チアメトキサムで3検体、クロチアニジンで2検体、ニテンピラムで1検体が上回っていた。これらのことから、本河川では、ネオニコチノイド系殺虫剤による水生無脊椎動物群に対する影響が懸念される。

本河川では、我々がこれまでに行ってきた県内河川での調査⁶⁻⁸⁾で見られたような、一般的に殺虫剤の使用が多いと考えられる夏期を中心とした期間ではなく、冬期を中心とした期間に濃度が比較的高くなる傾向が見られた。本河川の流域では、1年を通じて花卉栽培が行われている。ネオニコチノイド系殺虫剤が冬期を中心とした期間に比較的高濃度となったことは、本殺虫剤が花卉栽培にも使用されることと、10月から4月にかけて本河川の水量が少なくなることが一因と考えられる。

以上のように、農地利用の多い流域の河川水から冬期を

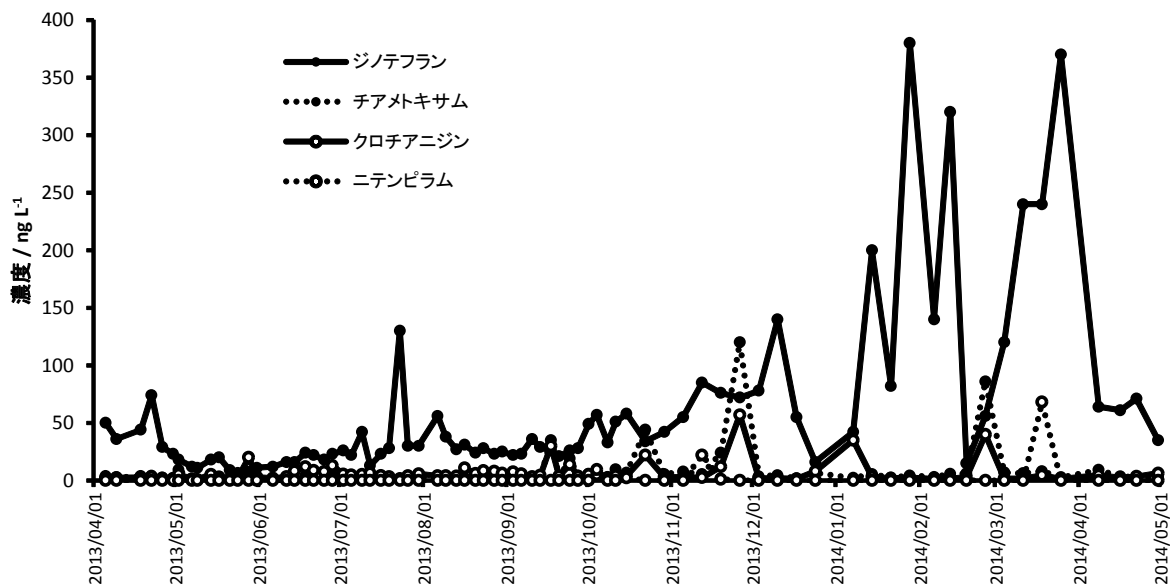


図3 野通川におけるネオニコチノイド系殺虫剤の季節変動

中心とした時期に比較的高濃度のネオニコチノイド系殺虫剤が継続して検出され、水生無脊椎動物生態系に対する影響が懸念されることから、今後も注視していく必要がある。

文 献

- 1) Simon-Delso, N., Amaral-Rogers, V., Belzunces, L. P., Bonmatin, J. M., Chagnon, M., Downs, C., Furlan, L., Gibbons, D. W., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreutzweiser, D. P., Krupke, C. H., Liess, M., Long, E., McField, M., Mineau, P., Mitchell, E. A. D., Morrissey, C. A., Noome, D. A., Pisa, L., Settele, J., Stark, J. D., Tapparo, A., Van Dyck, H., Van Praagh, J., Van der Sluijs, J. P., Whitehorn, P. R. and Wiemers, M. (2015) Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites, *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 5-34.
- 2) Pisa, L. W., Amaral-Rogers, V., Belzunces, L. P., Bonmatin, J. M., Downs, C. A., Goulson, D., Kreutzweiser, D. P., Krupke, C., Liess, M., McField, M., Morrissey, C. A., Noome, D. A., Settele, J., Simon-Delso, N., Stark, J. D., Van der Sluijs, J. P., Van Dyck, H. and Wiemers, M. (2015) Effects of neonicotinoids and fipronil on non-target invertebrates, *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 68-102.
- 3) Gibbons, D., Morrissey, C. and Mineau, P. (2015) A review of the direct and indirect effects of neonicotinoids and fipronil on vertebrate wildlife, *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 103-118.
- 4) Chagnon, M., Kreutzweiser, D., Mitchell, E. A., Morrissey, C. A., Noome, D. A. and Van der Sluijs, J. P. (2015) Risks of large-scale use of systemic insecticides to ecosystem functioning and services, *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 119-134.
- 5) Bonmatin, J.-M., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreutzweiser, D. P., Krupke, C., Liess, M., Long, E., Marzaro, M., Mitchell, E. A. D., Noome, D. A., Simon-Delso, N. and Tapparo, A. (2015) Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil, *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 35-67.
- 6) Ohtsuka, N., Nojiri, K., Minomo, K., Motegi, M. and Horii, Y. (2014) Occurrence of neonicotinoid insecticides in river waters in Saitama prefecture, Japan, *International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014*, P-36.
- 7) 大塚宜寿, 茂木守, 野尻喜好, 蓑毛康太郎, 堀井勇一 (2014) 県内の河川におけるネオニコチノイド系殺虫剤の汚染実態の把握, 埼玉県環境科学国際センター報, **14**, 118.
- 8) 大塚宜寿, 野尻喜好, 蓑毛康太郎, 茂木守, 堀井勇一 (2015) 農業排水路におけるネオニコチノイド系殺虫剤の季節変動, 日本環境化学会第24回環境化学討論会, P-107.
- 9) 大塚宜寿, 野尻喜好, 蓑毛康太郎, 茂木守, 堀井勇一 (2013) 河川水中のネオニコチノイド系殺虫剤の分析, 日本環境化学会第22回環境化学討論会, 2PD-19.
- 10) 日本植物防疫協会 (2013) 農薬要覧 -2013-.
- 11) Morrissey, C. A., Mineau, P., Devries, J. H., Sanchez-Bayo, F., Liess, M., Cavallaro, M. C. and Liber, K. (2015) Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review, *Environment International*, **74**, 291-303.

[資料]

埼玉県内で見られた自然由来の河川景観悪化現象

池田和弘 見島伊織 柿本貴志 高橋基之

1 はじめに

県内においては甚大な有機汚濁は大幅に改善したが、親しみやすい水環境を維持あるいは創造することも重要である。油や泡、着色水の流下は、河川の景観を著しく悪化させ、河川への親しみを奪う。県内では水質事故が毎年200件程度報告され、平成25年度には油の流出が116件、着色水・濁水の流出が35件発生している。一方、汚濁のそれほど激しくない水環境においても発泡や着色や油膜のようなざらつきが観察されることがある。原因となりそうな人工の化学物質が検出されないことから、自然現象と推察されるが未解明点が多い。両現象は異常水質事故として、県民からの通報が多く寄せられており、説明し、安心を与えるためには現象解明が強く望まれている。本報では、自然由来の河川景観悪化現象について解説し、県内での事例について、その原因を調査した結果を報告する。



図1 油膜にみえる鉄の被膜

2 自然由来の河川景観悪化現象

2.1 発泡現象

埼玉県の比企丘陵を流れるI川では、遅くとも平成16年ころから現在まで泡の流下が観察されているが、人工の界面活性剤は検出されず、自然由来と疑われていた。中禅寺湖(栃木県)、宇治川(京都府)、奥入瀬溪谷(青森県)、四万十川(高知県)、霞ヶ浦(茨城県)、天竜川(長野県)、徳山ダム(岐阜県)、弥栄ダム(広島県)など全国でも類似の現象が報告¹⁾されている。中禅寺湖の例では発泡と糖類濃度の関連性が指摘され²⁾、他の例でも同様の報告もあるが、詳細な原因物質や発生機構についてはいくつかの検討はあるものの不明な点も多い。海外においてはライン川(ドイツ)において、大規模な泡の流下が報告³⁾され、調査の結果、水生植物から産生された疎水糖であるサポニンが原因であると主張されている。一方、同濃度のサポニンを含む河川では泡の発生は見られず、泡の生成に対し、河川の物理的環境の影響があることが示唆されている。

2.2 油膜のようなざらつき

水面に形成された鉄の被膜があたかも油膜のように見える現象(図1)は比較的によく知られた現象であるが、油の流出による汚染と疑われ、県民から通報が寄せられることがある。

地下水の還元的環境で存在する2価鉄が、地下水のくみ上げや湧水により地表に現れ、空気と接して溶存酸素が増えることにより、酸化され3価となる。このとき、3価となった鉄が水面に集まれば被膜が形成され、大量に生成して沈殿すればマットとなる。鉄の酸化には、通常、鉄酸化細菌(鉄バクテリア)が関与する。鉄が多く含まれる水をかなげ水⁴⁾というが、県内のいくつか地域の地下水はこれに相応する。地下水を使用する田圃、湧水の流れ込む池沼でよくみられる現象であるが、造成地では鉄を高濃度に含む地下水が湧く場合があり、鉄の被膜が形成され、景観を悪化させることもある。県内外において観察されるこの現象については、様々な公共団体がHP、看板あるいは広報などで油汚染でないことを告知している。鉄の被膜か油かを見分ける方法を表1に示す。

表1 鉄の被膜か油かを見分ける方法

分類	判断方法
周辺の状況	水底に赤いマット状の物質がある、また水が流入している周辺が赤く染まっている場合は鉄の可能性大。赤く見えるのは酸化鉄の沈殿の可能性。
臭い	油の臭いがしない場合は鉄の被膜の可能性大。
状態	棒でつつくなどして、割ってしばらくそのままの場合は鉄による現象、直ぐに元の被膜を形成すれば油の可能性大。
採取後の変化	採取して容器などに入れて振ったとき、被膜が消えて沈殿ができれば鉄の可能性大。

2.3 着色水

湖沼では、藻類が高密度に発生し水面が着色する水の華という現象が見られることがある。田圃や池沼ではユーグレナ・サンガイネア(以下ユーグレナと記す)による着色現象がよく観察される。しかしこれまでは、これらの現象が河川で大規模に発生したという報告は、県内外でもなかった。平成22年の夏は晴天が続き、水温が高くなったが、堰などにより水が滞留している県内の河川で、ユーグレナによる着色が複数報告された。原因の一つとして埼玉県河川の栄養塩濃度が高いことが考えられる(図2)。リン濃度は $100\mu\text{g/L}$ を超える地点が多数あり、湖沼の富栄養度でいえば、過栄養に分類されるレベルである。つまり、これらの河川の水が湖沼のようによどめば、ユーグレナをはじめ植物プランクトンの大発生が起きる可能性がある。

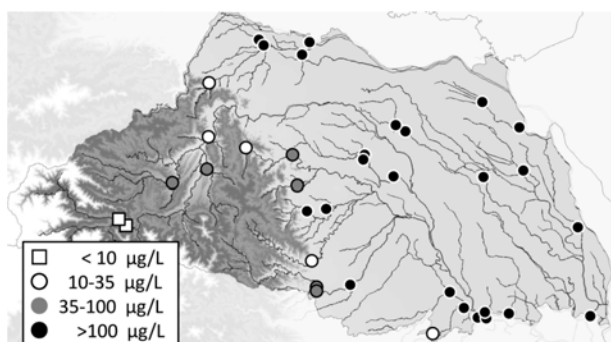


図2 県内河川のリン濃度(平成24年度平均)

3 事例1 :I川における発泡現象

I川は、調節池放流先を起点とし、最終的にはH川に合流する河川延長約1.2kmの普通河川である。泡の流下は日により変動するが、季節を問わず断続的に観察される。

3.1 調査方法

調査は平成22年度に計5回、図3に示す地点で行った。I川のBODは、発泡が著しかった5月21日でも $2.3-3.4(\text{mg/L})$ であり有機汚濁が著しいとは言えない。地点2では付着藻類が大量に繁茂しており、高いpH(9.0)が観察された。

採水は数日間天候の安定した晴天時に行い、現地でも溶存酸素(DO)などの測定を行った。また、プランクトンネットを河川水表面に設置し、トラップされる泡を適宜ビンに移すことで泡試料も採取した。試料は保冷して持ち帰り、速やかにpH、電気伝導度(EC)の測定を行った。ろ過はガラス繊維ろ紙(GF/F)により行い、溶存有機物濃度(DOC)の測定(島津製作所 TOC-5000およびTOC-L)、フェノール硫酸法による糖分析、Bladford法によるタンパク質分析、および三次元励起蛍光スペクトル(EEM)法による蛍光分析(日立ハイテックF-2500)を行った。蛍光分析の直後に吸光度を測定し(島津

製作所UV-2550)、内部遮蔽効果の補正を行い、 $50\mu\text{g/L}$ の硫酸キニーネの励起波長 345nm 、蛍光波長 430nm の蛍光強度を1QSUとする正規化を行い、EEMスペクトルを得た。腐植物質に対応するピーク(励起波長 320nm 、蛍光波長 430nm)の強度を抽出し、有機物特性の評価に用いた。また波長 254nm の吸光度を測定し、DOC濃度で除した値であるSUVAも有機物の芳香族性の指標として用いた。試料の濃縮は攪拌加圧型膜処理装置(日本ミリポア model8400)に分画分子量 1000Da のUF膜を用いて行った。生分解性試験は懸濁体を含む試料を用い 20°C の好気性、暗条件で行った。

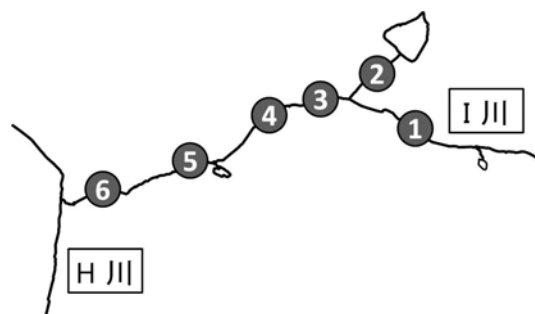


図3 I川と調査地点

原因調査には発泡性と水質の比較が必要となる。河川水試料の発泡性の評価にはこれまで振とう法、ロスマイルズ試験法などが使用されてきた⁴⁾。ロスマイルズ試験法は必要試料量が多いこと、連続して多検体を評価する際にアセトンなどで徹底した洗浄が必要であるが試験器が大型なため甚大な労力と時間が必要なことがあり、今回の調査には不適であった。そこで、振とう法による発泡性評価を行うこととし、試験条件を検討した。試験容器、液量、振とう条件をノニオン系界面活性剤であるアルコールエトキシレート(Polyoxyethylene(8)Dodecyl Ether)の発泡試験を行い、定量性、感度、再現性をみることで最適化した。その結果 10mL 遠沈管を用い、液量 2mL 、 300rpm 、5分間縦振とうを行った直後の泡高さで評価する方法がもっとも優れていた。ロスマイルズ試験ではPolyoxyethylene(8)Dodecyl Etherの発泡限界は 0.02mg/L と報告されているが、本手法でも同濃度で発泡性が確認できた(図4)。このことから、この条件で発泡試験を行うこととした。

3.2 調査結果

I川において発泡の著しかった5月21日の河川水の有機物特性と発泡性を表2に示す。現場で泡のみられた地点2~6の河川水は同程度の発泡性が確認された。地点2~6の糖濃度は $1.8\sim 2.2\text{mg/L}$ であり、中禅寺湖で自然由来の発泡が観察された時の糖濃度²⁾に匹敵した。また糖の有機物に占める割合は $21\sim 28\%$ と通常の河川と比べ⁵⁾著しく高かった。タンパク質も $2.7\sim 4.1\%$ とやや高かった。蛍光強度/DOCは、通常の河川($0.25\sim 0.30$)と比べ⁶⁾やや低く、フルボ酸以外の

有機物の比率が高いことが示唆された。なお、泡では蛍光強度/DOCは0.09～0.10とさらに低かった。以上より、この河川水には生物由来の有機物が多く含まれることが示唆された。

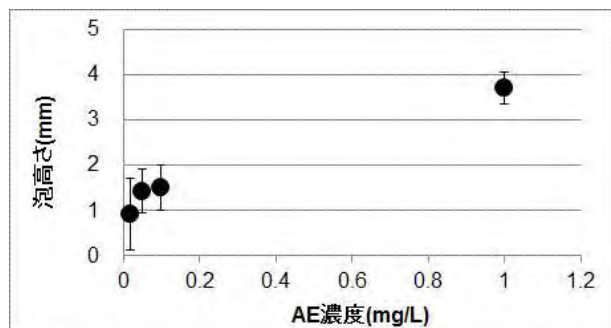


図4 振とう法によるアルコールエトキシレート(AE)の発泡性評価、エラーバーは標準偏差を示す

表2 発泡の著しかった平成22年5月21日に採水した河川水の有機物特性と発泡性

地点番号	1	2	3	4	5	6
現場の発泡	なし	小	大	大	大	大
発泡試験 (mm)	2.7	5.8	5.7	5.1	5.1	5.0
TOC (mg/L)	1.9	4.4	3.9	3.4	3.4	3.3
DOC (mg/L)	1.9	3.6	3.5	3.2	3.2	3.4
糖 (mg/L)	1.0	2.1	1.8	2.2	2.2	1.8
タンパク質 (mg/L)	0.10	0.23	0.18	0.27	0.27	0.23
蛍光強度 /DOC (QSU* μ L/mg)	0.28	0.21	0.23	0.23	0.23	0.22
SUVA (L/mg \cdot cm)	0.033	0.027	0.028	0.028	0.028	0.032

地点3および5で採取した泡の分析結果を表3に示す。ろ過により発泡性が上昇していることから懸濁体は発泡に寄与していないと考えられた。また、泡には有機体の窒素とリンが豊富であり、生体由来の有機物が多く含まれることが示唆された。このことは、地点3の泡の三次元励起蛍光スペクトル(図5)にタンパク質様物質のピークが強く観察されることから確認できる。

地点6下流の泡の生分解試験を20日間行ったところ、DOCは5.5mgC/Lから4.6mgC/Lと若干の減少となったが、発泡性は4.4mmから1.8mmと激減した。糖濃度は7.8mg/Lから5.3mg/Lとなり、糖は比較的多く分解された。糖の炭素の比率を40%と仮定すると、DOCの減少のほとんどは糖の分解によると考えられた。このことから糖の発泡への寄与が強く示唆された。

表3 泡の分析結果

地点番号		3	5
発泡性 (mm)	原水	9.6	9.5
	ろ液	12	11
水質 (mg/L)	DOC	19	27
	org-P	0.48	0.72
	org-N	6.3	8.4

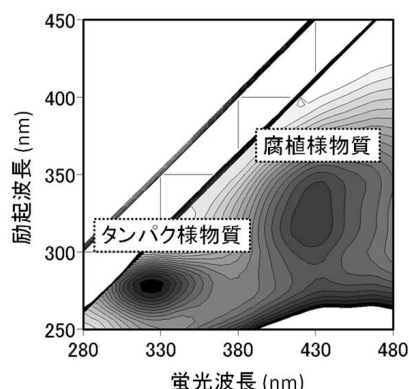


図5 泡の蛍光特性

3.3 調査のまとめ

比企丘陵のI川での調査により、以下の知見を得た。①発泡時の河川水の糖濃度は1.8～2.2mg/Lと非常に高く、タンパク質濃度も高い。②泡の有機体窒素・リンの比率は高く、蛍光特性もタンパク質のピークのある特徴的なものであり、生体由来有機物が豊富である。③分解試験での発泡性変化から、発泡には糖が大きく寄与している。

4 事例2:K川における発泡現象

K川は比企丘陵を流れる河川延長約2.6kmの普通河川で水源はI川と近接している。I川よりさらに生活系汚濁の少ない河川であるが、泡の流下が観察されていた。調査地点から1.5kmほど下流での水質調査結果から、平成22年度の年平均BODは0.6mg/Lと報告⁷⁾されている。

4.1 調査方法

発泡現象の調査・観察は、平成23年1月から24年1月まで計18回行ったが、毎回発泡を確認した。調査地点を図6に示す。K川は谷筋の水が土壌からしみ出た地点を水源とし、落葉広葉樹の林間(地点1-3)を抜け、人工護岸の水深が5cm程度の浅い区間(地点4以降)を流れる。地点4の上流で湧水の流入がある。

調査方法は前章に準じているが、発泡性試験は試料をロータリーエバポレーターで20倍に濃縮してから行った。表面

水の採水はガラスプレートを利用する方法を用いた。疎水性の糖（以下疎水糖と記す）の定量は岡田らの方法⁸⁾に準じて行った。

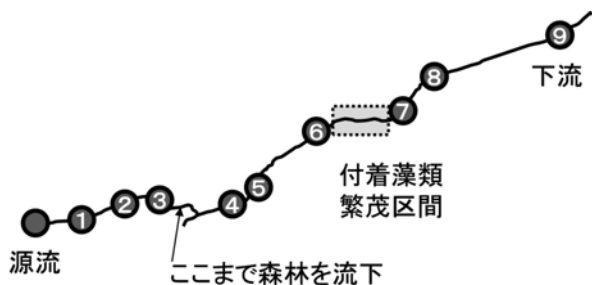


図6 K川と調査地点

4.2 調査結果

典型的な水質調査結果を表4に示す。調査区間で唯一の流入水路（地点5）には数世帯分の生活排水が混入している可能性もあるが、蛍光分析の結果、蛍光増白剤（DSBP）は検出されずECも低いことから、水質に影響は及ぼしてはいると考えられる。DO飽和度およびpHは基本的に流下にとともに上昇し、特に付着藻類や植物の繁茂する区間（地点6と7の間）では大幅に上昇し、内部生産の影響がみられた。この区間ではDOCとともに糖濃度の上昇（例えば9月14日は0.5から0.7mg/Lに上昇）もみられ、内部生産有機物の産生が確認された。地点8は滞留域であり、河床に落差があるので地点7の水が滝状に50cmほど落下し、目につくレベルの発泡（図7）が毎回観察された。特に、晩秋から冬期は落葉の影響で水が滞留しやすく、また落葉に付着した泡が安定化するため、泡が流下・消滅せずよく貯まっていた。なお、地点8ほどは目立たないが、泡の流下は調査地点の区間を通して散見された。

表4 平成24年11月2日に採水した河川水の水質特性、泡は地点8で採取した

地点番号	地点1	地点2	地点3	地点4	地点5	地点6	地点7	泡
水温 (°C)	13.5	14.2	15.4	13.8	16.0	16.1	18.4	
DO (mg/L)	9.7	8.1	10.6	10.5	10.8	10.7	13.2	
DO飽和度 (%)	94	79	106	110	109	108	141	
pH	6.7	7.0	7.6	7.5	7.6	7.6	9.3	
EC (mS/cm)	9.1	12.9	17.7	17.0	13.6	17.1	14.4	
SS (mg/L)	2.0	5.0	1.2	2.4	1.0	2.0	1.2	
TOC (mg/L)	2.0	2.2	2.2	1.8	2.4	1.8	2.3	
DOC (mg/L)	1.7	2.0	2.1	1.6	2.2	1.7	2.2	5.0
フルボ酸蛍光強度/DOC (FSU・L/mg)	0.24	0.27	0.28	0.28	0.26	0.27	0.25	0.26
タンパク質蛍光強度/DOC (PSU・L/mg)	0.07	0.07	0.08	0.07	0.05	0.06	0.06	0.18

発泡原因物質調査を目的とした調査結果を、表5に示す。ここでは各地点のDOC、全糖、疎水糖、鉄濃度と発泡性との関連性を調べた。河川水の発泡性試験の結果、源流から高

い発泡性が認められ、また付着藻類繁茂区間では発泡性の上昇がみられた。全糖濃度も源流から高く、途中若干低くなるが、付着藻類繁茂区間で上昇した。各成分濃度と発泡性の関係を調べると全糖濃度と発泡性に比較的良好な相関がある（図8）ことが分かった（ $R^2=0.65$ ）。一方、調査した他の項目については相関性がよくなかった。これらより、K川の発泡原因物質は糖類であり、水源からすでに発泡するほどの高濃度で存在しており、また付着藻類や植物なども濃度上昇に寄与していることがわかった。表5からK川の糖類のほとんどは疎水糖であることが分かった。ここで疎水糖はSep-pak PS 2カラムで抽出される糖であり、採用した分画手法は天然の界面活性剤であるサポニンを抽出・定量する時に用いられるものと同一である。このことからサポニンなどの疎水糖が発泡に関係している可能性が示唆された。ただし、付着藻類の繁茂する区間では疎水糖濃度の上昇はみられず、区間での発泡性の上昇はそれ以外の糖の寄与と考えられた。



図7 地点8で発生し貯まる泡

表5 平成24年1月18日の発泡性と水質特性

地点番号	源流	地点1	地点6	地点7	地点8	地点9
発泡試験 (mm)	2.0	1.7	1.6	2.7	2.5	2.2
DOC (mg/L)	1.1	0.7	1.0	1.2	2.5	1.3
全糖 (mg/L)	0.48	0.30	0.35	0.49	0.60	0.44
全糖中炭素/DOC	0.18	0.17	0.14	0.16	0.10	0.14
疎水糖 (mg/L)	0.28	0.26	0.45	0.33	0.48	0.48
疎水糖/全糖	0.59	0.88	1.27	0.68	0.81	1.10
鉄 (mg/L)	0.18	0.09	0.07	0.05	0.05	0.21

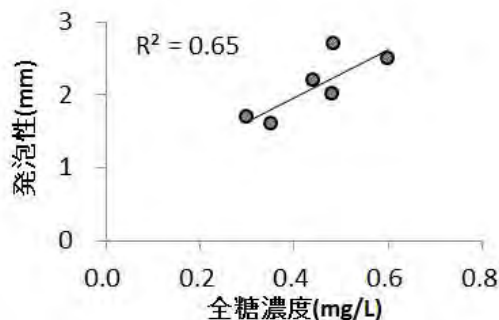


図8 河川水の発泡性と糖濃度の関係

4.3 泡の発生機構に関する考察

前述したように、発泡およびその消長には、原因物質の存在や濃度だけでなく、河川の物理的環境も関与する。その一つとして河川の滞留域の寄与を示唆する報告がある⁹⁾。

表6に、この河川の滞留域である地点8の水質調査結果を示す。ここでは、Surface microlayerと呼ばれる表面水と中層から採水したバルク水の間で、水質と発泡性を比較した。なお、発泡試験は濃縮せずに行った。表5より、表面水には有機物、特に糖やタンパク質が濃縮されていることが分かる。また、表面張力も低くなり、発泡性が高くなっていることが分かった。滞留域で発泡原因物質が特異的に表面に濃縮されていることが分かり、ここに落水など刺激があれば、容易に発泡する可能性が高いと推察された。

表6 地点8の水質調査結果(表面水とバルク水の比較)

調査日	11月24日		12月16日	
	バルク水	表面水	バルク水	表面水
DOC (mg/L)	1.83	3.65	1.65	2.10
糖濃度 (mg/L)	0.33	1.38	0.32	0.73
糖/DOC (%)	7	15	8	14
フルボ酸蛍光強度/DOC (FSU・L/mg)			0.22	0.19
タンパク質蛍光強度/DOC (PSU・L/mg)			0.10	0.15
発泡試験 (mm)	0.0	4.0	0.0	1.7
表面張力 (mN/m)	72.5	72.1	72.3	71.3

一方、地点6と7間には、付着藻類の繁茂する200mほどの区間が存在する。この区間はコンクリート護岸がなされ、川幅は1-2m、水深は数cmであり、年間を通して付着藻類を中心とした植物の繁茂が見られた。この上下の水質を比較したところ、全ての調査日において区間の上流より下流側でDO濃度および飽和度の上昇とpHの上昇が見られ、水温の高い夏期だけではなく、冬季も内部生産が活発であることが分かった。この区間では測定した全ての調査日で、糖濃度が上昇した(図9)。分解量を上回る糖の生産が確認された。一般に、泡の安定性には溶液の粘度が関係し、粘度が高いほど安定する。糖類は粘性を高める性質があるため、この生産された糖が上流で発生した泡の安定性を高め、泡の下流への流下を助けた可能性がある。

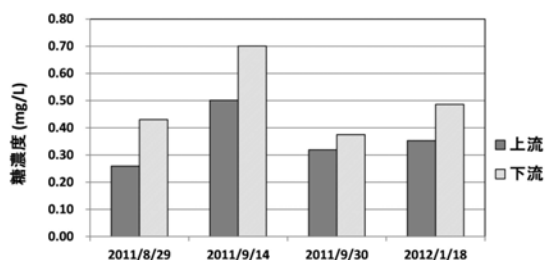


図9 区間上下での糖濃度の変化

4.4 調査のまとめ

比企丘陵のK川での調査により、以下の知見を得た。①発泡の主要な原因物質の1つは疎水糖である。②発泡性は水源直下からあり、付着藻類が繁茂している地点を経ると上昇する。③水が滞留し、河川表面に発泡原因物質が濃縮されるプロセスが重要な可能性がある。

5 事例3: 東松山の池で見られた油膜のようなざらつき

東松山のある池では油膜に見える現象が発生し、目視などからは鉄の被膜の可能性が高いと考えられたが、油流出による人為汚染の可能性もあり、原因調査を行った。

5.1 調査方法

油膜状物質の存在する表面水とバルク水を採水し、その鉄濃度を測定した。ここで鉄濃度はAESにより測定した。

5.2 調査結果

表面付近の鉄濃度は10mg/Lであり、中層の濃度(0.09mg/L)と比較しても極めて高濃度であり、鉄が水面付近に集まり被膜を形成していることが分かった。また、池の周辺で水が湧いているところに赤い沈殿があったことから原因は鉄であると判断され、油流入が原因ではないことが分かった。

5.3 鉄の被膜の特性解析

被膜を形成する鉄の化学的形態は、シュベルトマナイト($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$)であるとの報告¹⁰⁾があるものの調査は限定的である。被膜について県民に説明する上で、不安を解消するためには、その把握が求められる。

鉄の被膜を採取し、硝酸セルロースろ紙上に回収したものを、X線吸収微細構造法(立命館大学 SR CENTER)で分析し、鉄の化学形態を解析した。試料のスペクトルを様々な形態の鉄(Fe 、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)のスペクトルと比較し(図10)、帰属させた。

その結果、被膜には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が37%、 Fe_3O_4 が63%含まれることが分かった。既報¹⁰⁾の結果とは異なる結果であるが、鉄被膜は自然環境下で生物学的および物理化学的に生成・熟成されるため、生物種、温度、できてからの時間など、状況によって被膜中の鉄の形態は異なってくると考えられた。県民の不安にこたえるためには、引き続き、被膜形成機構の把握に努める必要がある。

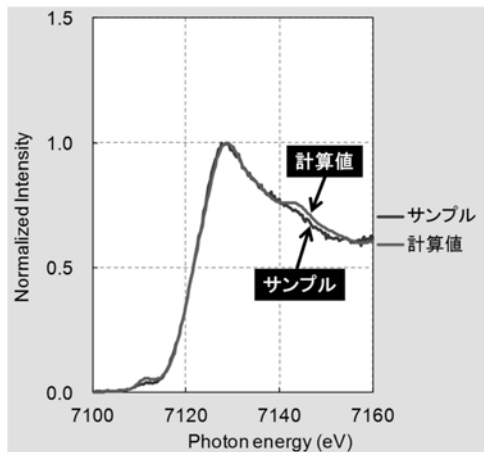


図10 油膜状物質のX線吸収微細構造スペクトル、計算値のスペクトルは α -Fe₂O₃が37%、Fe₃O₄が63%含まれるときに得られるもの

6 事例4：平成22年の夏に多発した着色水の流下

平成22年の夏は晴天が続き、8月は記録的な高温となり、30年に一度の猛暑となった。このとき、河川水が赤色、オレンジ色、黄色に染まるという着色による異常水質事故の通報が相次いだ。現場を調査すると、着色した浮遊物が確認されたので原因調査を行った。採水した試料を持ち帰り顕微鏡観察を行ったところ、大きさが約0.1mmの多数の緑色の球体が見え、中に赤色の塊が観察された。紡錘形や楕円形のものあり、ミドリムシの一種でユーグレナ・サングイネアという微生物であることが分かった。

6.1 ユーグレナの水質汚濁性評価

〇川でユーグレナが大発生した現場では魚の斃死が観察され、エラを詰まらせたことが原因と考えられた。さらに、一般には、ユーグレナは有機汚濁源となる可能性がある。そこでユーグレナの分解実験を行った。分解実験の条件は暗所、20℃、マグネティックスターラーでの攪拌とし、100日間以上の長期試験をおこなった。有機物量はTOCおよびDOCで測定し、懸濁態有機物量POCはTOC-DOCから計算した。分解実験結果を図11に示す。

POCが急速に低下したことからユーグレナは比較的早く分解することが分かった。一方、DOCはまず急激に増加し、その後徐々に減少した。すなわち、ユーグレナの分解に伴い、やや分解されにくい溶存態有機物が生産されたことが分かった。この有機物の特徴や環境影響は不明であり、今後検討が必要である。

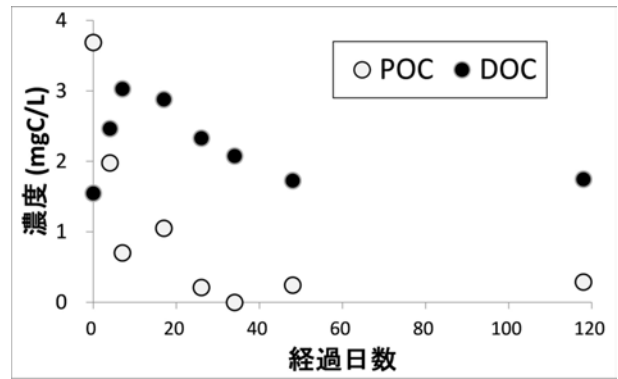


図11 ユーグレナの生分解試験結果

7 おわりに

本報では、埼玉県内で見られた自然由来の河川景観悪化現象について、原因調査と現象解明を行った結果と得られた知見を報告した。

取り上げた景観悪化現象は、泡の流下、油膜に見えるぎらつき、着色水の流下である。まとめると以下ようになる。①国内外の発泡現象に関する報告をレビューし、糖が原因と疑われる例が多いことが分かった。②河川・池沼水の発泡性を定量的に評価する試験法を開発した。③比企丘陵2河川について、発泡状況の観察と発泡性の評価、成分および分子量など有機物特性の調査を、年間を通して行った。I川については、通常の河川より著しく糖濃度が高いこと、河川水の室内分解実験における糖濃度と発泡性の関係性から、糖が発泡に寄与していることが分かった。また、K川ではサポニンを含む疎水性糖の定量を行い、発泡性とよい相関がみられることから主な原因物質であることが分かった。また、糖類濃度は源流から既に高く、河床の付着藻類の寄与もあることも判明した。④表面水の水質分析から、堰などによる滞留域で原因物質が濃縮され、発泡する可能性が示唆された。⑤油膜に見えるぎらつき現象の調査を行い、油膜状物質は鉄化合物であることを確認し、放射光XAFS法によってその化合物の情報を得た。⑥藻類による着色現象の調査を行い、ユーグレナが原因であることを判定した。河川水中のユーグレナの分解実験から、比較的分解しにくい溶存有機物の産生に寄与することを確認した。

謝辞

本研究の一部は(元)埼玉大学大学院の木村弘明氏の協力によって行われた。また、異常水質事故時の調査は、環境科学国際センター水環境担当の職員を中心に行った。ここで謝意を表す。

文献

- 1) 塔の島地区環境問題対策研究会 (2007) 第3回研究会資料,

- 2-1.
- 2) 世取山ら (1987) 中禅寺湖のアワ発生機構(1) アワ成分とその起源についての検討, 水質汚濁研究, 10, 31-38.
 - 3) Wegner C. et.al. (2002) Occurrence of Stable Foam in the Upper Rhine River Caused by Plant-Derived Surfactants, *Environ. Sci. & Technol.*, 36, 3250-3256.
 - 4) 田畑彰久ら (1998) 界面活性剤の発泡性に関する研究, 衛生工学シンポジウム論文集, 6, 189-193.
 - 5) E.M.Thurman (1985) *Organic geochemistry of natural waters*, Kluwer Academic Publishers, 153 and 184.
 - 6) 高橋基之ら (2004) 蛍光分析法による環境水中溶存有機物の計測, 水環境学会誌, 27, 721-726.
 - 7) 鳩山町 (2010) 平成22年度鳩山町行政報告書, 80.
<http://www.town.hatoyama.saitama.jp/gyosei/chosei/gyosei/1447296219840.html>(閲覧日:平成28年3月31日)
 - 8) 岡田真治ら (2007) 固相抽出法を用いたサポニンの定量と排水処理施設での応用事例, 環境工学研究フォーラム講演集, 44, 10-12.
 - 9) 藤村茂夫ら (2001) 四万十川あわ発生機構解析調査結果, 高知県環境研究センター所報, 16, 15-57.
 - 10) 佐々木直哉ら (2001) 生体鉱物化作用によりバイオフィルムに形成したschwertmannite, 地質学雑誌, 107, 659-666.