

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22710036

研究課題名（和文） 亜鉛等重金属の存在形態を考慮した生態リスク評価手法の開発と適用に関する研究

研究課題名（英文） Development and application of a bioavailability-based ecological risk assessment of metals

研究代表者

内藤 航 (NAITO WATARU)

独立行政法人産業技術総合研究所・安全科学研究部門・主任研究員

研究者番号：10357593

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、地域特異的な水質要因(例えば硬度、懸濁物濃度、pH)の違いを考慮して、亜鉛等重金属類の水生生物へのリスクを定量的に評価する技術の開発と現実的なリスク管理のあり方を提案することである。これまでの調査では、亜鉛等重金属の汚染レベルが比較的高い地域と下水処理施設周辺河川を対象として、硬度や有機物濃度等の水質要因の異なる複数の地点（休廃止鉱山周辺と都市河川）において環境水のサンプリングをして、重金属類の濃度（生物利用可能量含む）と様々な水質項目の測定を行った。生物利用可能量の把握には、特殊な膜を通過できる形態の金属のみを測定する薄膜拡散勾配（DGT）法と金属化学平衡モデル（WHAM：Windermere Humic Aqueous Model）を用いて、両者の比較検証を行った。その結果、金属ごと、地点ごとに生物利用可能量に違いが見られ、各金属の生物利用可能量と溶存有機炭素の関係より、重金属の生物利用性に対して水中に存在する有機物が重要な役割を果たしていることが確認された。河川における生物利用可能量の把握は、DGT法と金属化学平衡モデルの結果が必ずしも合致せず、現段階では両方を相互補完的に使用していくことが必要と考えられた。このような知見を踏まえ、重金属の汚染レベルが高い水域において、亜鉛と銅を事例に、生物利用可能量を考慮した水生生物へのリスクを評価したところ、水域によってはリスクの大きさに2倍程度の差が生じることがわかった。これは、各金属と有機錯体を形成する有機物の種類とその錯体生成能の違いに起因していると考えられた。このように、生物利用可能な金属濃度は河川の水質状況に依存するので、日本の河川において実態に即した評価のためには、他の水質項目も合わせて、金属の生物利用性や毒性を考慮することが必要であると考えられた。

研究成果の概要（英文）：

It is generally accepted that the bioavailability and toxicity of trace metals in surface water to aquatic life depend on the speciation of metal, not on total or dissolved metal concentration. To develop efficient and effective methods of assessing and managing the risk posed by metals to aquatic life, it is important to determine the effects of water chemistry on the bioavailability of metals in surface water. Diffusive gradients in thin-films (DGT) and WHAM were used to gain information on the bioavailability of metals (Zn, Cu) in Japanese water systems and evaluate the impact of incorporation of bioavailability on risk assessment of metals in various Japanese surface waters. The DGT measurements showed that the biologically available fractions of metals in urban rivers are relatively low compared with those in rivers adjacent to abandoned mines and the bioavailable fractions (i.e., DGT fraction) of Zn appear to be higher than that of Cu. This implied that the quality and the quantity of DOC (i.e., natural or anthropogenic organic matter) play an important role in determining biological fraction of metals. DGT labile concentrations of zinc and copper were compared with the calculated dynamic metal concentrations estimated using WHAM 7 and found to be similar to the WHAM 7 result for zinc and vary somewhat among sampling site for copper. Ecological risks estimated using SSD approach showed that generic SSDs for zinc and copper (i.e., bioavailability is not considered) may over or under predict the

ecological risks using BLM_based SSD approach. Additional efforts are needed to develop and validate the bioavailability-based approach for a range of species living in Japanese environment and examine the applicability of bioavailability concept into regulatory risk assessment and management for Japanese water environment [in general, water hardness is lower.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境影響評価・環境政策

キーワード：陸圏・水圏・大気圏影響評価

1. 研究開始当初の背景

社会にとって有用であり代替困難な化学物質（例えば亜鉛等重金属）に対する、政策立案等を支援する現実的な生態リスク評価・管理の方法は確立されておらず、そのような方法が国内外において必要とされている。

日本では水生生物保全に係る化学物質の初めての環境基準が2003年に亜鉛について設定され、それを受け亜鉛の排水基準が強化された。水生生物保全のための基準の設定は日本においては画期的なことであったが、実環境中における亜鉛の化学形態や他物質の共存状況等（水質の変化）による毒性変化等は考慮されなかった。水生生物保全の水質目標の設定等をより適切で合理的なものとするためには、水質の変化による毒性変化など水環境中の汚染物質の水生生物への影響に関する科学的情報の更なる充実が重要と、環境省は述べていた。

一方、欧米における重金属の環境ガイドライン等の設定やリスク評価では、水質要因の違いを反映させていこうとする流れがある。そのような状況から近年、環境水中に存在する重金属の生物に利用可能な割合を評価する biotic ligand model (BLM) の開発や適用に関する論文が多く発表されている。しかしながら、水質の違いを考慮して効率的に重金属のリスクを評価する汎用的な手法は確立されておらず、水質要因が重金属の水生生物に対するリスクに及ぼす影響を網羅的に把握した例もない。

欧州の化学物質のリスク評価では手続き的な評価（安全係数の設定）を重視するあまり、非現実的なリスク判定濃度（無影響濃度）が提示されるというケースがある。亜鉛のよ

うな社会にとって不可欠な物質のリスク管理を行う場合、机上の計算だけで屋上屋を架す基準を設定するのではなく、水域の特徴を踏まえ、野外調査の結果も利用しながらリスクを評価・管理していく枠組みが必要である。

生態系保全の管理対策では、管理目標として「生物個体群の存続」が謳われることが多いが、化学物質の生態リスク管理・対策では国内外ともに、そのような評価・管理体制にはなっていない。化学物質の生態リスク評価・管理においても、他の環境政策の目標と整合性のある評価・管理の枠組みを構築することは、限られたリソースにおいて政策の優先順位を決定する観点からもしても重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、地域特異的な水質要因の違いを考慮して、亜鉛等重金属類の水生生物へのリスクを定量的に評価する技術の開発と現実的な生態リスク管理のあり方を提案することを目的とする。具体的には、以下の課題を設定し、段階的に研究を推進する。

(1) 亜鉛等重金属の汚染レベルが同程度であり、硬度や有機物濃度等の水質要因の異なる複数の地点において環境水のサンプリングを行い、重金属類の濃度（生物利用可能量含む）と様々な水質項目の測定を行い、各地点の水質プロファイルを明らかにする。生物利用可能量の把握には、特殊な膜を通過できる形態の金属のみを測定する DGT (diffusive gradient in thin films) 法を用いる。

(2) その分析結果と既存の化学平衡モデルをベースに生物利用可能量推定モデルを構築する。その際、すべてのパラメータの値がなくても、限られた情報から生物利用可能量推定モデルの入力パラメータの値を推論する

手法の開発も同時に進める。

(3) 測定データと開発した生物利用可能量推定モデルを活用して、代表的な公共用水域における亜鉛等重金属の生物利用可能量を考慮した水生生物へのリスクを評価して、高リスク地点の特徴と傾向を明らかにするとともに、これらに基づき実態に即した生態リスクの新しい管理のあり方を提案する。

3. 研究の方法

(1) 調査地域：

本調査研究では、まず複数地点での河川水サンプリングを行った。亜鉛等重金属の生物利用可能量は硬度や有機物濃度等水質によって変化することが知られており、生物に利用可能な重金属濃度と水質との関係を定量的に把握するためには、水質の異なる複数地点でのデータが不可欠となるからである。調査地域は以下の通りとした。

秋田県小坂川水系（休廃止鉱山と自然汚濁）、宮城県迫川（休廃止鉱山と自然汚濁）、群馬県粕川（工場・事業場）、群馬県碓氷川（工場・事業場と過去の汚染）、神奈川県鶴見川（下水処理場）。なおデータの解析においては本調査より前に取得したデータも用いた。

(2) 水質データの取得：

本調査研究では、横浜国立大学の調査グループに協力をお願いし、河川水サンプリング調査と水質分析を実施した。各河川のサンプリング地点で採取した水を河川水サンプルとして、主要イオン、重金属濃度、pH、硬度、TOC、DO、電気伝導度等を分析に供した。重金属濃度については溶存態と全濃度、さらにDGT (diffusive gradient in thin films) 法を用いて形態別に分析を行い、河川ごとの汚染プロファイルを把握した。DGT 法は1990年代後半に開発され、水中にキットを沈めて生物利用可能な金属量を濃縮させる簡易なものであるが、金属の形態によって薄膜を透過性が異なることを利用して生物利用可能な重金属濃度を測定することができる。以上の調査から、亜鉛等重金属の全濃度、環境水質項目や生物利用可能量と底生動物の種数や生物量との関係を定量的に把握するための解析を行った。

(3) 化学平衡モデルを用いた生物利用可能量の把握：

化学平衡モデル Windermere Humic Aqueous Model (WHAM) 7.0 は WHAM 6.0 の改良版で、水中や土壌中でのプロトンや金属と自然界の有機物質との間の競争的な反応を推定することを目的としている。本研究では、モデルによる金属形態の計算は金属-フミン物質結合に対して WHAM 7.0 で提示されている既定値（デフォルト値）を用い

て行った。フミン物質は金属との結合する主たる物質であると見なし、その濃度は DOC から求めた。すなわち、DOC の 60% がフミン物質で、フミン物質は 50% の炭素からなると仮定した)。従って、フミン物質濃度は $1.2 \times \text{DOC}$ としたことになる。すなわち、自然水中で一般的であるように、フミン物質は 90% のフルボ酸と 10% のフミン酸からなるとして WHAM 7.0 の計算を行った。

水質パラメータ (pH、水温、全溶存元素 (Na、Mg、K、Ca、Cl、NO₃、SO₄、および PO₄) と、溶存金属濃度は実測値を入力した。炭酸濃度は、WHAM 7.0 のデフォルト値である大気 CO₂ 分圧 ($\text{PCO}_2 = 3.50 \times 10^{-4} \text{ atm}$) と、炭酸に対する標準平衡定数 ($\log K_o = 18.149$) によって推定した¹³⁾。次いで、OH⁻、Cl⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻ イオンは WHAM 7.0 のデフォルトデータベースの定数を利用して求めた。

(4) リスク評価：

生物利用可能量を考慮した水生生物に対するリスク評価をするためには、環境水と毒性試験の条件を合わせる必要がある。本研究では、生物リガンドモデル (BLM) を用いて銅と亜鉛の種の感受性分布 (SSD) を水質補正し (加茂ら 2011, 環境毒性学会 14:127-139)、生物利用可能量の考慮の有無によるリスクの定量化を試みた。

生物利用可能量を考慮したリスク評価では、下式を用いて、収集。作成したデータセットで毒性値を水質で補正したうえ、補正した毒性値を用いて種の感受性分布を推定した。

$$v = \frac{K_M [M^{2+}]}{1 + K_M [M^{2+}] + K_{Ca} [Ca^{2+}]}$$

4. 研究成果

(1) 水質データ

本調査では、(A) 比較的高い溶存炭素と低い硬度を持つ都市河川（鶴見川水系；0-1, Tsu-1, Tsu-2, Tsu-3）、(B) 高い硬度を持つ河川（迫川；H1, H2, H3, 下内川；S-1, 碓氷川；U-1）、(C) 低い硬度と低い溶存有機炭素濃度を持つ河川（粕川；Ka-1, Ka-2, Ka-3, 小坂川；Ko-1, Ko-2, Ko-3, Ta-1, 柳瀬川；Y1, Y2）においてサンプリング調査を行った。pH の値は平均 6.6 から 8.3 の範囲であり、すべてのサンプリング地点において、DGT キットの適用可能な範囲 (pH 5 - 8.3) 内に収まっていた。電気伝導度 (EC) と溶存有機炭素 (DOC) の範囲は、それぞれ 0.1-2.6 mS/cm と 0.8-6 mg/L であった。DOC の範囲は、(A) のグループが 2~6 mg/L、(C) グループが 0.8~2 mg/L であった。高い DOC の原因としては都

市下水処理水が河川流量の多くを占める（約70%）ことがあげられる。DO C は、(B) グループの碓氷川のサンプリング地点においてかなり高い値（8.1 mg/L）が検出された（原因不明）。休廃止鉱山の処理施設からの排水の影響を大きく受ける迫川水系のサンプリング地点では、Ca や Mg の値が他の地点と比較して高かった。(B) のグループでは、硬度が110~300 mg_{CaCO3}/L 程度であった。

(2) 実測金属データ

各河川のサンプリング地点における金属濃度の測定結果(図1; 亜鉛と銅を例示)を基に作成した各金属の全濃度と溶存態濃度に対するDGTのLabile濃度(DGT_{Labile})に対する割合を図2に示す。

ほぼすべてのサンプリング地点において対象とした金属は定量された。工場排水の影響を受けていると考えられる粕川や碓氷川における金属濃度が相対的に高い傾向を示した。鶴見川水系の金属濃度は相対的に低かった。鶴見川水系では下水処理施設の下流に位置するサンプリング地点(Tsu-2, 3)において、金属濃度が高い傾向があった。亜鉛はほぼすべての場所で高い傾向があった。特に小坂川のサンプリング地点(Ko-1)における濃度が特に高かった。休廃止鉱山周辺では、下内川におけるサンプリング地点(S-1)において、高濃度のCuとNiが検出された。事業所由来だと考えられる金属が検出された粕川や碓氷川では、Cu(U-1)、Ni(U-1)とZn(Y-1)が特に高くなる地点が存在した。

全濃度(Total)あるいは溶存態濃度(Dissolved)に対するDGT_{Labile}の割合は、CuやPbがNiやZnよりも低い傾向にあった。溶存態濃度に対するDGT_{Labile}の割合(平均的な値)は、Cuで20%程度、Pbで10%程度、Znで70%程度、Niで60%程度であった。それぞれのサンプリング地点が位置する環境の特徴別にみると、都市河川(鶴見川水系)では溶存態濃度に対するDGT_{Labile}の割合は、Niで45-85%、Cuで12-28%、Znで59-70%、Pbで1.1-18%であった。休廃止鉱山の影響を受ける水系では、溶存態濃度に対するDGT_{Labile}の割合は、Niで41-136%、Cuで8.9-43%、Znで81-98%、Pbで<46%であった。金属製品製造業などの事業所からの排水の影響を受ける水系では、溶存態濃度に対するDGT_{Labile}の割合は、Niで58-80%、Cuで8.0-53%、Znで48-98%、Pbで<10%であった。Niについては、検出濃度が検出下限に近いデータが多く、ばらつきが大きいので、傾向を把握することが困難であった。ZnやNiは溶存態濃度に対するDGT_{Labile}の割合の割合が総じて高く、このことはZnやNiについては溶存態(0.45 μm フィルターを通過する化学種)として存在するものの大部分が生物に利用可能である

ことを示している。一方、CuやPbは溶存態で存在するとしても生物には利用されない割合が高いことを示している。つまり、ZnやNiは河川中において、生物に利用可能な遊離イオンや無機錯体として存在する割合が高く、CuやPbは粒子吸着態や溶存有機物と結合し有機錯体を形成し存在する割合が高いことが考えられた。

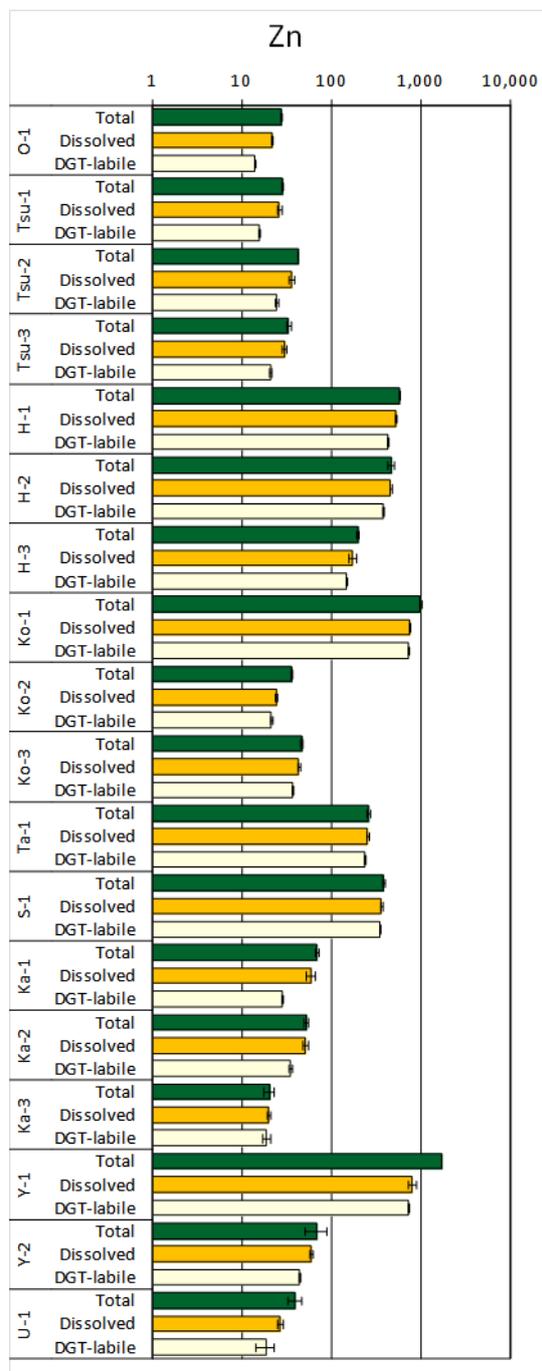


図1a 各サンプリング地点における亜鉛の測定結果. 単位はμg/L.

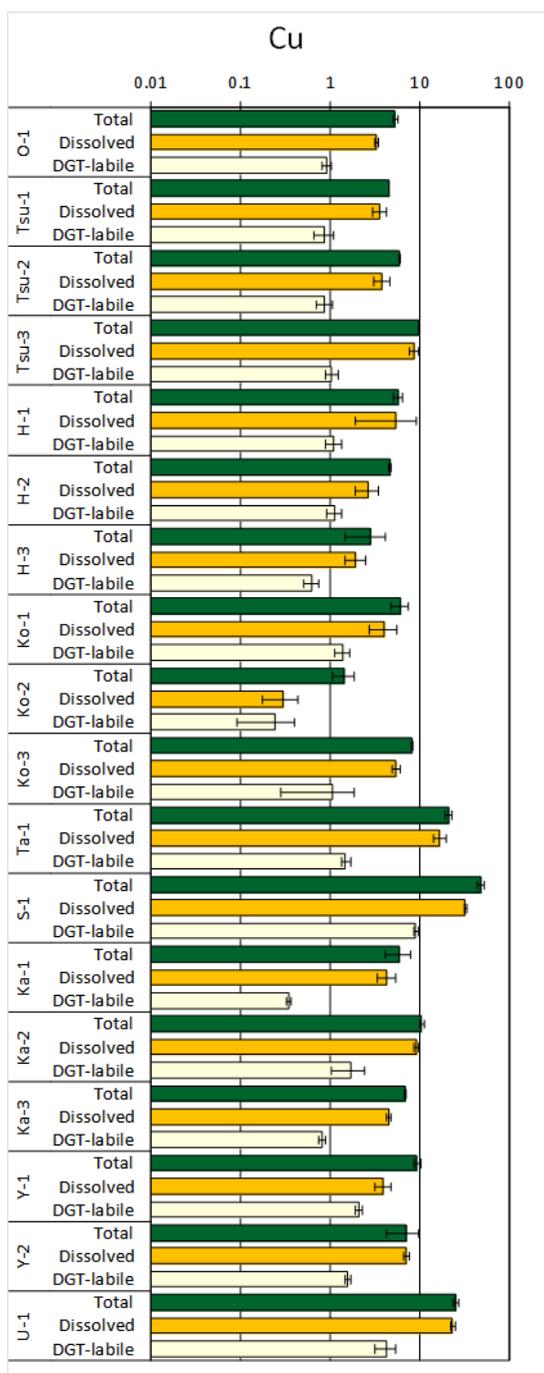


図 1b 各サンプリング地点における銅の測定結果. 単位は µg/L.

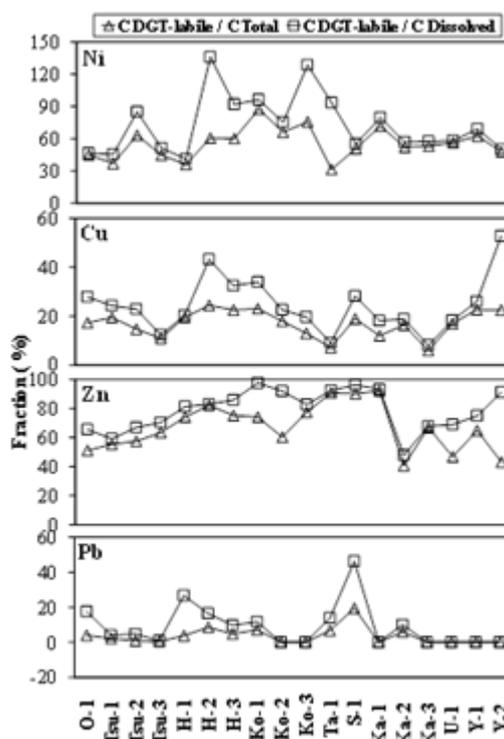


図 2 各金属の全濃度と溶存態濃度に対する DGT-Labile 濃度の割合

(3) DGT と化学平衡モデル(WHAM)による推定の比較

溶存鉄 (III) と溶存アルミニウム (III) に関する 3つの仮定の下で WHAM 7.0 による動的な金属の存在形態の推算を行った。その仮定は以下の通り：①全ての溶存態鉄 (III) と溶存態アルミニウム (III) がフミン物質と反応する、②全ての溶存アルミニウム (III) はフミン物質と反応し、金属の酸化鉄への吸着が起こる、③全ての溶存態鉄 (III) はフミン物質と反応し、金属の酸化アルミニウムへの吸着が起こる。

ニッケルと亜鉛に関しては、これら 3つの仮定の下での最大ダイナミック金属濃度の推定結果の違いは小さかった。これらの結果は、ニッケルと亜鉛では溶存態の大部分が無機態と自由イオン態で存在したためと考えられる。

銅の最大ダイナミック濃度については、3つの仮定の下での推算に大きな違いはなかったものの、①と③の仮定より②の仮定の下では推定値が小さかった。この理由は、①と③の仮定では、溶存態銅の大部分がフミン物質複合体で存在 (S-1 は例外) したが、②では、溶存態銅はコロイド性酸化鉄に吸着されたためと考えられる。

鉛では、3つの仮定の間で推定されたダイ

ナミック濃度は異なった。酸化鉄への吸着し
か考えない場合、他の2つ仮定に比べて鉛の
ダイナミック濃度は最も低く推定された。こ
れらの結果から、検討した金属の中では、鉛
だけがかかりのコロイド酸化鉄複合画分と
して存在することが示唆された。

(4) 生物利用可能量を考慮した水生生物に 対するリスクの評価

複数の地点について水質補正ありとなし
の種の感受性分布(SSD)を作成した(図3: 亜
鉛、図4: 銅)。亜鉛では、H-2 地点を除き、
すべての地点において、水質補正ありの SSD
が水質補正なしの SSD より左に移動した。硬
度が高い H-2 では右側に移動した。これより、
亜鉛については、日本の大半の水環境におい
て水質補正をすると、リスクは水質補正なし
のときよりも大きく推定されることがわか
た。一方、銅については、DOC が比較的こさい
Ko-2 と Ka-2 では、水質補正ありの SSD が
なしの SSD よりも左側に位置し、DOC が比較
的高い値をもつ他の地点では、水質補正あり
の SSD が水質補正なしの SSD より右側に位置
した。これらより、日本の水環境においても、
硬度や DOC などにより SSD の位置が変化し、
ひいてはリスクの大きさにも影響を及ぼす
ことが考えられた。

前述した SSD を用いて、それぞれの測定濃
度におけるリスクを推定した結果を表1に示
す。亜鉛については、H-2 除き、補正ありの
リスクの方が補正なしよりも大きい値を示
した。銅については、全体的にリスクは低い。
DOC が比較的低い Ka-2 では、補正ありのリス
クが補正なしのリスクよりも大きい値とな
った。これは、各金属と有機錯体を形成する
有機物の種類とその錯体生成能の違いに起
因していると考えられた。

表 1 生物利用可能量の考慮の有無による推
定リスク[%]の違い

場所	Zn		Cu	
	補-無	補-有	補-無	補-有
Tsu-2	11	12	4	1
H-2	80	61	2	3
Ko-2	6	13	<0.1	<0.1
Y-2	90	95	5	4
Ka-2	18	35	16	24

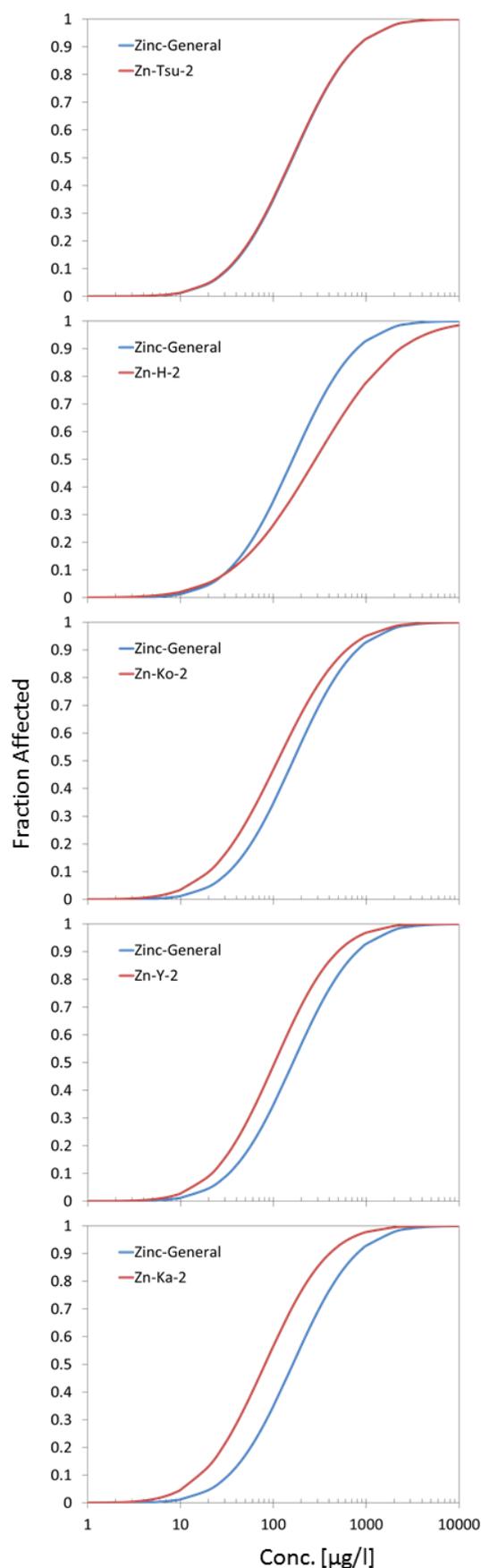


図 3 亜鉛の種の感受性分布(SSD). 青線: 水
質補正なし、赤線: 水質補正あり

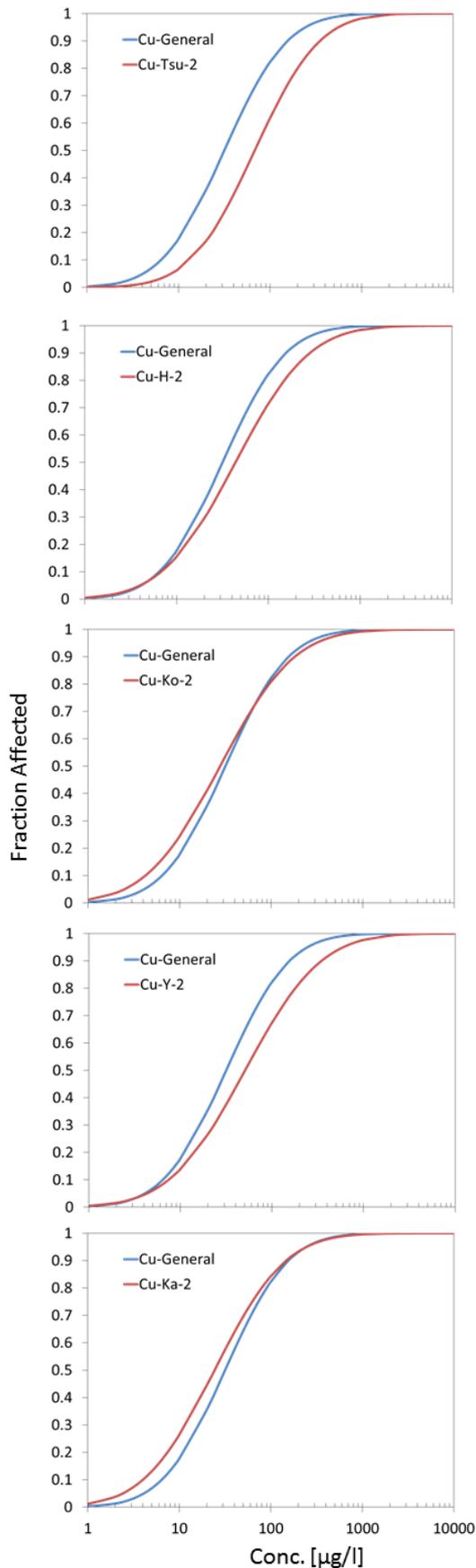


図 4 銅の種の感受性分布 (SSD)。青線：水質補正なし、赤線：水質補正あり

(5) まとめ

本調査研究では、日本の水環境において、金属ごと、地点ごとに生物利用可能量に違いが見られ、各金属の生物利用可能量（実測と予測）と水質項目との関係より、重金属の生物利用性に対して溶存有機物や硬度が生物利用可能量の決定に重要な役割を果たしていることが確認された。河川における生物利用可能量の把握は、DGT 法と金属化学平衡モデルの結果が必ずしも合致せず、现阶段では両方を相互補完的に使用していくことが必要と考えられた。このような知見を踏まえ、重金属の汚染レベルが高い水域において、亜鉛と銅を事例に、生物利用可能量を考慮した水生生物へのリスクを評価したところ、水域によってはリスクの大きさに 2 倍程度の差が生じることがわかった。このように、生物利用可能な金属濃度は河川の水質状況に依存するので、日本の河川において実態に即した評価のためには、他の水質項目も合わせて、金属の生物利用性や毒性を考慮することが必要であると考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

①Han, S., Naito, W., Hanai, Y., Masunaga, S. Evaluation of Trace Metals Bioavailability in Japanese River Waters Using DGT and a Chemical Equilibrium Model. Water Research, 査読有, Accepted. <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00431354>

②加茂将史、安田恭子、内藤航、生物リグンドモデルを用いた銅の生態リスク評価手法、環境毒性学会誌、査読有、14 巻、2011、127-139

なし

③内藤航、日本の水環境における重金属の負荷源と濃度の現状。環境毒性学会誌、査読有、14 巻、2011、1-12

なし

④内藤航、加茂将史、岩崎雄一、益永茂樹、薄膜拡散勾配 (Diffusive Gradients in Thin-films: DGT) 法を用いた河川水における金属類の生物利用性の評価。水環境学会誌、査読有 34 巻、2011、65-71

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jswe/34/4/34_4_65/pdf

[学会発表] (計 5 件)

①内藤航、Bioavailability of Metals and their Impact on Ecological Risks in Metal-contaminated Rivers and Streams in Japan、第 2 回環境汚染・修復・管理に関する

る国際会議、2013年3月7日、メリアホテル
(ベトナム・ハノイ)

②内藤航、Incorporating the biotic ligand model (BLM) concept into risk assessment of metals to aquatic organisms in Japanese rivers and streams、2012年環境毒性化学会環太平洋大会、2012年9月26日、ANA ホテル熊本(熊本)

③内藤航、Impact of incorporation of bioavailability on risk assessment of metals in Japanese surface waters、第6回環境毒性化学会世界大会、2012年5月23日、Estrel Hotel (ベルリン)

④韓書平、内藤航ら、Evaluation of heavy metals bioavailability in natural river waters using DGT and chemical equilibrium model、第46回日本水環境学会、2012年3月14-16日、東洋大学白山第2キャンパス(東京)

⑤三ツ木聖、内藤航ら、薄膜拡散勾配(DGT)法を用いた河川水重金属の生物利用性の評価、第45回日本水環境学会、2011年3月20日、北海道大学(札幌)(震災の影響で中止)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 航 (NAITO WATARU)

独立行政法人産業技術総合研究所・安全科学研究部門・主任研究員

研究者番号：10357593