河川から検出される全亜鉛の由来に関する研究 -河川底質に由来する全亜鉛-

岡 恭子・下中邦俊

Research on the Origin of Zinc Detected from River —Zinc Originated in River Bottom Material—

Kyoko OKA, Kunitoshi SHIMONAKA

公共用水域常時監視調査で、水生生物保全項目の全亜鉛は県内河川のほとんどの測定地点において検出されているが、河川底質の巻き上げによる浮遊物質の混入が河川水中の全亜鉛濃度に影響している可能性が懸念される。そこで、過去の調査で全亜鉛濃度が比較的高かった地点および比較的低かった地点について調査を行い、河川底質の亜鉛が河川水中の全亜鉛濃度に及ぼす影響について検討を行った。その結果、浮遊物質量(SS)が高いほど全亜鉛濃度(T-Zn)が高い傾向にあり、また、T-Zn に占める懸濁態亜鉛濃度(S-Zn)の割合が大きくなる傾向にあった。模擬河川水による実験では、用いた底質が泥質か砂礫質かの違い等で底質の巻き上がり易さが異なり、底質の巻き上げによる SS が高いほど T-Zn も高くなったことから、河川底質が河川水の T-Zn に影響を及ぼしていることが推測された。

1. はじめに

平成15年11月に水生生物の保全に係る全亜鉛の水質環境基準が設定された。これを踏まえて、県内公共用水域では、平成16年度から全亜鉛の測定を開始した。河川においては県内25地点において測定を行っており、そのほとんどの測定地点で全亜鉛が検出されている。河川における全亜鉛の環境基準は0.03mg/Lであるが、これまでの調査では基準を超過した例もあり、また、傾向としては、全亜鉛がやや高めに検出される地点と、低めに検出される地点があるように見受けられた。

河川水中の主な亜鉛の由来としては、雨で流された大気 沈着物、工場排水や生活排水および地質等に由来するもの が考えられる ¹⁾²⁾。さらに、河川底質が巻き上げられて混 入し、全亜鉛濃度に影響している可能性が懸念される。

そこで、本研究においては、河川底質の特に表層底泥中の亜鉛が河川水中の全亜鉛濃度に及ぼす影響について検討を行ったので報告する。

2. 方法

2. 1 調査地点

平成19年度から21年度までの県内河川の常時監視測定結果において、全亜鉛濃度が比較的高かった地点(高濃度地点)および比較的低かった地点(低濃度地点)を4地点ずつ選定し、平成22年度に高濃度地点を、平成23年度に低濃度地点の調査を行った。選定地点を表1に、その位置を図1に示す。

2. 2 調査内容

2.2.1 水質分析

SS、T-Zn、S-Zn の関係を調査するため、晴天時および降雨後の濁った河川水を採取し、SS、T-Zn、溶存態亜鉛 (D-Zn) を JIS K0102 に準じて分析した。

亜鉛の前処理は、硝酸による分解とし、D-Zn については、 $0.45\,\mu$ m のメンブランフィルターを通過させた後に同様の前処理を行った。亜鉛の濃度測定は、ICP 質量分析法 (ICP/MS)で、イットリウム (Y) を内部標準として内部標準法により分析した。

また、得られた T-Zn と D-Zn の差を懸濁態亜鉛濃度 (S-Zn) とみなした。

表 1 調査地点

		地 点 名	底質の性状		
平	高	①磯部川 (安沢橋)	泥質		
成 22	濃度	②大納川(末端)	砂礫質		
年	地地	③深川(木の芽橋)	砂礫質		
度	点	④二夜の川(末端)	砂礫質		
平	低	⑤九頭竜川(荒鹿橋)	砂礫質		
成 23	濃度	⑥竹田川(清間橋)	砂礫質・泥質		
年	地地	⑦笙の川 (三島橋)	砂礫質		
度	! 点	⑧井の口川(豊橋※)	砂礫質		

※架け替え工事のために採水ができなかった際には、直上流側 の樋詰橋で行った。

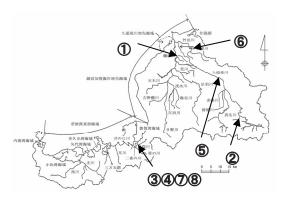


図 1 調査地点

2. 2. 2 底質分析

底質は $9\sim10$ 月の晴天時に、各調査地点で採取し、亜鉛含有量を測定した。前処理は底質調査法に準じ、約 0.1g の底質を塩酸および硝酸により湿式分解した後、 1μ m のガラス繊維ろ紙でろ過した。得られた試料溶液を希釈し、河川水と同様に ICP/MS により分析した。ただし、Y 濃度が定量結果に影響を与えるほど高かったため、絶対検量線法により定量を行った。

2. 2. 3 模擬河川水の分析

図 2 のように、底質乾燥試料約 21g を 1L ポリ瓶に採り、これに超純水 700mL を加え、スターラーを用いて室温で約 4 時間撹拌した後 30 分間静置した。その上澄み 500mL を採取して模擬河川水とし、河川水と同様に、SS、T Zn、D - Zn を分析した。ただし、底質試料溶液と同様に Y 濃度が高かったため、絶対検量線法により定量を行った。

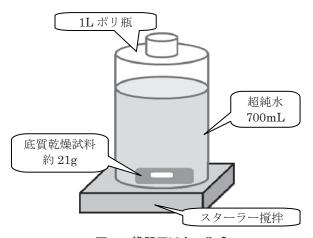


図2 模擬河川水の作成

3. 結果および考察

3. 1 河川水中の SS と T-Zn の季節傾向

平成 19~23 年度の SS および T·Zn の調査結果を図 3、図 4 に示す。データは今回の調査結果および常時監視における調査結果を含む。(常時監視調査では、一部項目を外部委託している地点(深川(木の芽橋)、二夜の川(末端)、笙の川(三島橋)、井の口川(豊橋))については、同年月でも SSと T·Zn の検体が異なっている。)

なお、本報告書においては、グラフを描くにあたり報告 下限値(SS:1mg/L、T·Zn:0.001mg/L)未満の結果は報告下 限値として取り扱った。

この図から、SS、T-Zn ともに冬季に高くなる傾向が見られる。

これは、北陸の冬は降水量が多く川が濁り易いことや、 また、河川によっては、冬季は非かんがい期であるために 河川水量が減少して濃度が高くなることが理由として考 えられる。

3. 2 河川水中の SS と T·Zn、S·Zn の関係

今回調査した全 8 地点での SS と \mathbf{T} - \mathbf{Z} n との関係および SS と全亜鉛中の懸濁態亜鉛の割合 (S- \mathbf{Z} n/ \mathbf{T} - \mathbf{Z} n) との関係 について、高濃度地点を図 5~図 8、低濃度地点を図 9~ 図 12 に示す。

3. 2. 1 河川水中の SS と T-Zn の関係

各地点ともばらつきはあるものの、SSが高いほど TZnも高い傾向にある。ただし、ともに高濃度地点である大納川(末端)、二夜の川(末端)および深川(木の芽橋)では、この傾向は見られない。

これは、大納川上流には過去に亜鉛鉱山があったことから、大納川周辺は地質的に亜鉛を多く含み、河川水の亜鉛 濃度も全般的に高くなったものと考えられる。

また、二夜の川は、敦賀市の郊外(農地)から市街地を流下する三面コンクリート張りの河川であり、周辺は下水

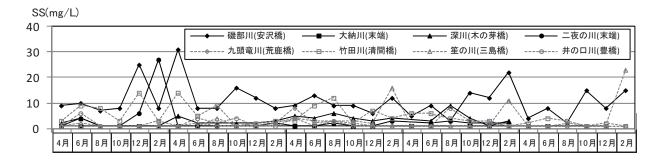


図3 平成 19~23 年度の調査結果 (SS)

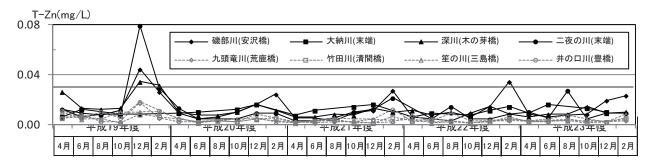


図4 平成19~23年度の調査結果 (T-Zn)

道整備され、生活排水の流入は少ない。中流に鯉公園が整備され多くの鯉が放流・飼育されている。サンプリング時に突然川が濁ってきたことがあったが、その上流では市民が餌を与え、餌に群がる鯉が底質を巻き上げていた。鯉の餌には若干の亜鉛が含まれていることから、この餌に含まれる亜鉛が河川水にも影響を与えている可能性が考えられる。

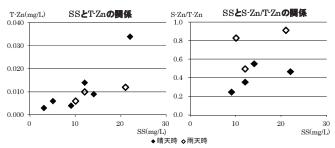


図5 SS と T·Zn、SS と S·Zn/T·Zn の関係 [磯部川 (安沢橋)]

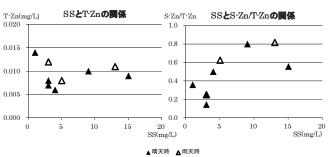


図7 SS と T·Zn、SS と S·Zn/T·Zn の関係 [深川 (木の芽橋)]

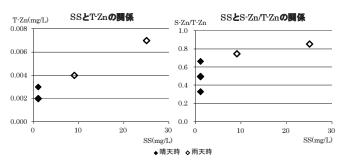


図9 SSとT·Zn、SSとS·Zn/T·Zn の関係 [九頭竜川 (荒鹿橋)]

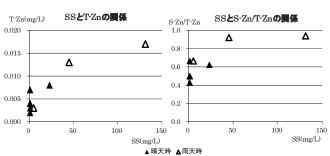


図 11 SS と T-Zn、SS と S-Zn/T-Zn の関係 [笙の川 (三島橋)]

深川(木の芽橋)は、採水地点である木の芽橋の上流で、 産業廃棄物中間処理施設からの排水が流入しており、また、 当該事業所は、以前亜鉛の製錬を行っていたことも、河川 水の亜鉛濃度に影響を与えている可能性が考えられる。

低濃度地点として選定した 4 地点では、晴天時は SS も T Zn も低かったが、雨天時には SS も T Zn も高くなった。

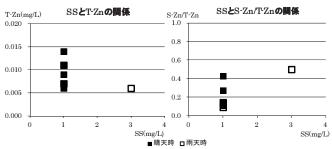


図6 SSとT-Zn、SSとS-Zn/T-Znの関係 [大納川 (末端)]

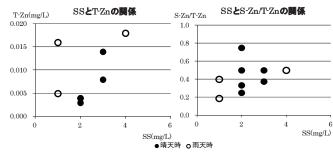


図8 SSとT-Zn、SSとS-Zn/T-Znの関係 [二夜の川 (末端)]

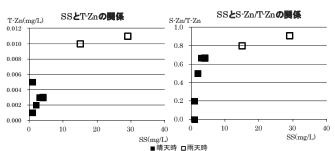


図 10 SS と T·Zn、SS と S·Zn/T·Zn の関係 [竹田川 (清間橋)]

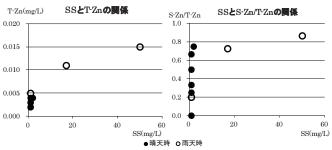


図 12 SS と T·Zn、SS と S·Zn/T·Zn の関係 [井の口川(豊橋、橋詰橋)]

3. 2. 2 河川水中の SS と S-Zn/T-Zn の関係

SS と T·Zn の関係同様に、ばらつきはあるものの、SS が高いほど S·Zn/T·Zn も大きくなる傾向にあったが、SS が全般的に低かった大納川(末端)と二夜の川(末端)では、この傾向は見られない。

なお、低濃度地点として選定した 4 地点では、雨天時では SS が高い場合ほど S·Zn/T-Zn の値も大きくなったが、晴天時では SS が低い時に S·Zn/T-Zn が大きい時もあり、そのばらつきは大きかった。

3. 3 底質中の亜鉛含有量と模擬河川水試験の結果

今回調査した全8地点での底質中の亜鉛含有量と、模擬河川水試験の結果を表2に示す。

3.3.1 底質中の亜鉛含有量

底質中の亜鉛含有量は、測定に用いた試料量が 0.1g と 少量であるため、3回行いその平均値により求めた。

その結果、低濃度地点と比べて高濃度地点の方が底質中 の亜鉛量が多かった。

3. 3. 2 模擬河川水中の SS と T-Zn の関係

底質の性状が泥質の方が砂礫質のものよりも巻き上がり易く沈降しにくい傾向にあり、泥質を多く含む底質から得られた模擬河川水の方が SS が高くなった。また、SS が高いほど T-Zn も高い傾向にあった。

4. まとめ

公共用水域常時監視調査で、県内河川のほとんどの測定 地点において検出されている水生生物保全項目の全亜鉛 について、河川底質の巻き上げによる浮遊物質の混入の影響について検討した。

その結果、SSが高いほどT·Znも高い傾向にあり、また、T·Znに占める中のS·Znの割合が大きくなっていた。

河川底質に含まれる亜鉛含有量は、過去の常時監視調査 の測定結果において河川水中の全亜鉛濃度が比較的高かった地点の方が、比較的低かった地点よりも多かった。

模擬河川水による実験では、用いた底質の性状が泥質か砂礫質かの違い等で底質の巻き上がり易さが異なり、底質の巻き上げによる浮遊物質量が高いほど全亜鉛も高い傾向にあった。

これらのことより、河川底質が河川水中の全亜鉛濃度に 影響を及ぼしていると考えられた。

参考文献

- 1) 内藤航他:詳細リスク評価書:亜鉛,平成19年5月
- 2) 曽根真理他:路面排水の水質に関する報告,国土技術政 策総合研究所資料,596,May, 2010
- 3) 鳥羽峰樹他: 大牟田市内河川における懸濁物質中の亜 鉛について,福岡県保健環境研究所年報,36,89-92,2009

表2 底質中の亜鉛含有量および模擬河川水試験の結果

	河川名	底質中亜鉛含有量 (mg/kg)				模擬河川水		
	州川石	No.1	No.2	No.3	平均	SS(mg/L)	T-Zn(mg/L)	D-Zn(mg/L)
高濃度地	磯部川(安沢橋)	173	185	161	173	660	0.420	0.003
	大納川 (末端)	189	148	140	159	55	0.071	0.003
	深川(木の芽橋)	261	269	258	263	170	0.280	0.003
点	二夜の川 (末端)	146	107	105	119	100	0.150	0.003
低濃度地点	九頭竜川(荒鹿橋)	114	52	148	105	110	0.043	< 0.001
	竹田川 (清間橋)	86	118	47	84	300	0.100	< 0.001
	笙の川 (三島橋)	35	48	39	41	140	0.030	< 0.001
	井の口川(豊橋)	76	83	75	78	130	0.094	0.001