

平成 21 年度 財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構
「水質保全研究助成」 報告書概要版

平成 22 年 2 月 22 日

研究テーマ：指定番号（3）

淀川下流域における水生生物保全にかかる水質および底質の総合評価

団体名：大阪市立環境科学研究所

（研究代表者：新矢将尚）

1. はじめに

平成 15(2003)年に、水質汚濁に係る環境基準に新たに水生生物の保全に係る全亜鉛の基準が設定された。表 1 に示すように水域の類型指定が順次なされており、淀川水系の 4 河川も平成 21(2009)年に類型指定されている。この動向より、大阪府では最近の河川水質の状況等をもとに、平成 21 年 6 月 30 日に指定類型の見直しを行い、淀川下流域の諸河川では C 類型以上の地点において生物 B（基準値 0.03mg/L）の類型が適用された。新しい類型に基づく水質評価は平成 22 年度から行われる。一方、亜鉛の排水基準が強化されて亜鉛の排出管理が重要となっているが、PRTR 法において管理がなされているのは水溶性亜鉛化合物であり、規制の統一性が図られていない。

また、淀川下流域は、ワンドや干潟を含む生態系豊かな自然河川水域と下水処理水が流入する都市生活河川水域が入り交じっている上に、海水遡上に伴う塩析や滞留により懸濁物質の発生・沈降が生じ、複雑な水質挙動を示している。

表 1 水生生物保全環境基準設定後の動向

日付	事項	備考
H15.11.5 告示	水生生物の保全に係る水質環境基準が設定	基準項目は全亜鉛
H18.6.30 告示	北上川, 多摩川, 大和川, 吉野川の4水域で類型指定	第1次答申はH18.4
H18.11.10 改正	亜鉛の排水基準の強化(5→2mg/L)	施行は12/11より
H21.3.21 告示	利根川, 荒川水系(当該水域に係る人工湖)及び東京湾の13水域で類型指定	第2次答申はH20.6
H21.11.30 告示	相模川, 富士川, 天竜川, 木曽川, 揖斐川, 長良川, 淀川, 神崎川, 猪名川, 木津川(その他それぞれ河川に関係する自然湖及び人工湖を含む)の10水域で類型指定	第3次答申はH21.3

そこで本研究では、淀川水系下流域の大阪市内河川において、水質及び底質中の亜鉛の挙動を詳細に解析し、水生生物の保全に資する水質および底質の総合的評価を行うことを目的としている。

2. 方法

2-1 調査地点

図 1 に大阪市内公共用水域水質調査（常時監視）地点を示す。St.1～30 は河川で、うち St.3 および St.24～30 は汽水域である。St.31～38 は海域の地点である。図 1 には大阪市下水処理場（A～L、全て合流式）及び主要な最終放流先も示してある。

2-2 亜鉛の分布と発生源解析

平成 17～19 年度の 8 月及び 2 月に、亜鉛等重金属類の測定結果を用いて、亜鉛の分布および発生源について解析した。PRTR データは、環境省のホームページ¹⁾より入手し、全て平成 19 年度版を使用した。

2-3 亜鉛の形態分析

本年度に毎月 1 回、1 日のうち約 6 時間おきに 4 回採水した試料をそれぞれ等量混合し、全亜鉛はそのまま、溶存態亜鉛は孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを通したろ液を分析に供した。分析は JIS K0102 に準拠して行い、河川の淡水

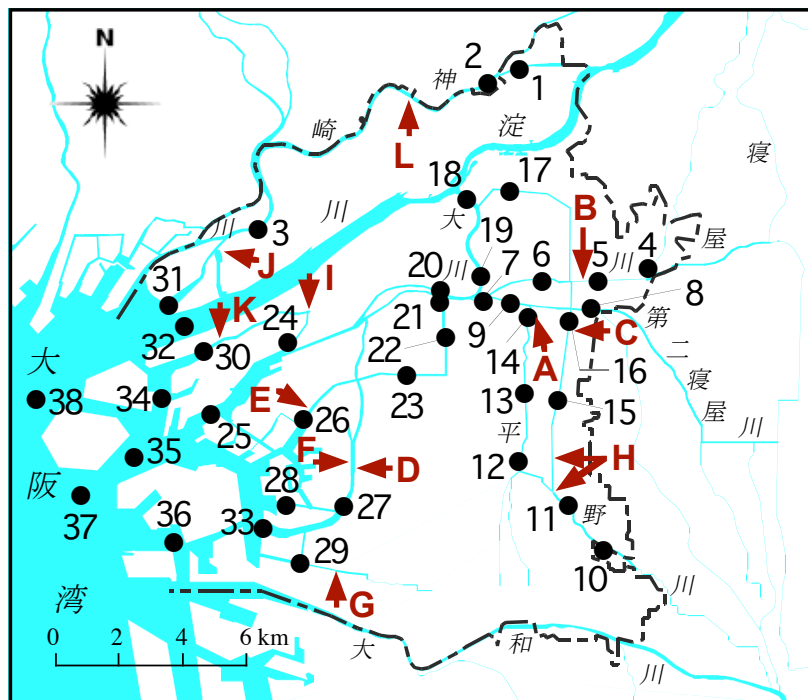


図 1 大阪市内公共用水域水質調査地点および下水処理場

域の試料は ICP 質量分析計で、河川の汽水域および海域の試料は 4 倍希釈して電気加熱原子吸光計で測定した。また、平成 21 年 11 月の試料では、イミノ二酢酸キレート樹脂を充填した 4 種の市販固相カートリッジ（ノビアス PA1，同 PB1，イナートセップミニ，エムポアキレート）を用いてフリーイオン態亜鉛も分析・比較した。

2-4 亜鉛負荷量調査

大阪市内河川における流量は、淀川および大和川からの導水量や下水処理場からの放流量（それぞれ年平均値）を積算したものと、過去に実測した流量比を合わせて算出した。流量に 2-3 で得られた亜鉛濃度を乗じて、全亜鉛負荷量および溶存態亜鉛負荷量を算出した。

2-5 亜鉛の共沈実験

溶解性亜鉛の汽水域～海域での挙動を調べるために、溶存態亜鉛の濃度・比率とも高い平野川分水路（St.16）の溶存態試料を用い、鉄塩，マグネシウム塩，カルシウム塩，炭酸塩を添加し，汽水域～海域の pH において，亜鉛の不溶性化合物が生成されたり別の不溶性化合物と共沈したりするかを検討した。

3. 結果および考察

3-1 亜鉛の分布および発生源

大阪市内水域における全亜鉛測定結果の平成 17～19 年度平均値を図 2 に示す。亜鉛は当該水域で広く検出されており，河川で生物 B（0.03mg/L），海域で生物 A（0.02mg/L）の基準をあてはめた場合，河川で 54%，海域で 25%の検体が基準超過したことになる。亜鉛濃度は寝屋川・平野川水域で特に高く，最大で St.11 の 0.249mg/L であった。ただし，St.10 および St.11 では平成 18 年 2 月のみ雨天時流出の影響を受けて高い値となつて

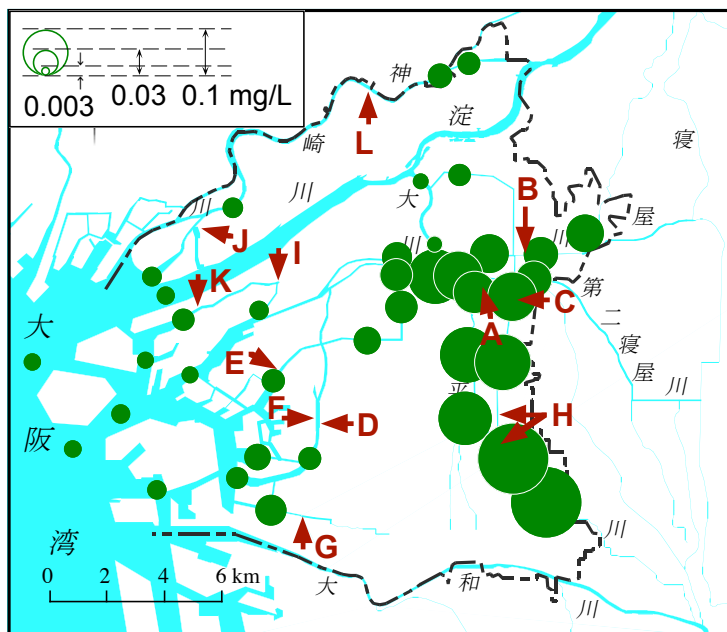


図 2 大阪市内水域の全亜鉛の分布（平成 17-19 年度平均）

表2 亜鉛の水溶性化合物の業種別届出排出・移動量割合
(平成19年度PRTR集計データ，全国)

公共用水域への業種別届出排出量[%]		下水道への業種別届出移動量[%]	
下水道業	71.8	金属製品製造業	46.5
化学工業	9.4	化学工業	19.4
金属製品製造業	4.8	輸送用機械器具製造業	13.0
非鉄金属製造業	3.5	鉄鋼業	12.2
その他	10.5	その他	8.9

いた。

表2に亜鉛の水溶性化合物の届出排出・移動量を示すが，公共用水域への排出量は下水道業が70%超と最も多く，下水道への移動量は金属製品製造業が半数近くと最も多かった。金属製品製造業にはめっき製品製造業や金物類製造業，建設・建築用金属製品製造業等が含まれるが，A，B，C，H下水処理区域にこれらの業種からの排出量が多いことが推察される。大阪府のPRTRデータによれば，亜鉛の水溶性化合物は下水道業から公共用水域へ77,725kg/年排出されているが，下水道への届出移動量の合計は2,558kg/年であり，届出外排出量（推計値）を全て含めても9,004kg/年に過ぎず，下水道業排出量の88%が計上されていない。これには届出外の小規模事業所から水系への排出・移動量が相当量あることが示唆される。

亜鉛と同時に分析している重金属類との関係を調べると，亜鉛はニッケルと同じ発生源から下水道を経由して公共用水域に排出されていることが推察された²⁾。金属製品製造業のうち，亜鉛とニッケルが大量に使用されると考えられるのは，めっき業である。表3に電話帳で確認した各下水処理区域（C処理区域には東大阪市の一部，H処理区域には東大阪市及び八尾市の一部を含む）に存在するめっき業の事業所数，および大阪市下水処理場水質管理データより算出した下水処理場にかかる亜鉛の流入・流出負荷量を示す。ここで，放流にかかる分は全て二次処理水（一部三次処理水）のみのものである。表3よりめっき事業所はA，B，C，H及びJ処理区域に集中しており，下水処理場への亜鉛の流入負荷量も多くなっている。下水処理場からの放流負荷量はH，D，G，J，B処理場からが比較的多く，H処理場放流水の影響を受ける平野川・平野川分水路で特に亜鉛濃度が高かった。一方，D，G，J処理場放流先は汽水域にあり，海水の遡上により希釈されて周辺水域の亜鉛濃度は低くなっていたと考えられた。

以上より，亜鉛濃度の高い寝屋川・平野川水域においては，亜鉛はめっき業を主とする金属製品製造業から下水道を経由して公共用水域に排出されていると考えられた。下水処理場では55～83%の亜鉛が除去されているものの，通常の活性

表3 下水処理場亜鉛負荷量及び下水処理区域毎のめっき業事業所数の分布
 (水量および亜鉛濃度は平成 19 年度大阪市下水処理場水質管理年報, めっき業事業所数は
 2007 年版ビジネスタウンページ掲載分より作成)

下水処理場	流入下水量 m ³ /s	流入Zn濃度 mg/L	Zn流入負荷量 mg/s	めっき事業所数	放流水量 m ³ /s	放流Zn濃度 mg/L	Zn放流負荷量 mg/s
A	26.5	0.11	2851	47	25.0	0.03	783
B	23.4	0.12	2799	28	22.6	0.05	1039
C	11.3	0.46	5024	80	11.0	0.08	848
D	37.5	0.10	3750	12	35.5	0.03	1238
E	11.6	0.19	2193	7	11.5	0.06	659
F	6.5	0.09	614	8	5.9	0.04	213
G	31.6	0.09	2834	12	28.1	0.04	1153
H	34.4	0.37	12566	98	33.9	0.10	3333
I	22.3	0.06	1419	4	21.4	0.03	643
J	23.4	0.25	5686	54	22.8	0.05	1129
K	8.5	0.12	1007	4	9.0	0.04	360
L	18.8	0.06	1043	3	18.0	0.03	452

汚泥処理過程では汚泥に移行せずにそのまま排出される溶解性亜鉛の量は相当あると考えられた。

3-2 亜鉛の存在形態

大川(St.19), 寝屋川(St.6)および第二寝屋川(St.9)における亜鉛濃度を図4に示す。亜鉛は平成21年度においても寝屋川水系において高濃度で検出され, 溶存態の割合も高かった。平均値は St.9 で 81%, St.6 で 73%, St.19 で 49%であった。寝屋川水系の地点では夏期に比較的低濃度であったが, これは冬期に比べて夏期に降雨が多く, 貯留された雨水により希釈されるためと考えられた。

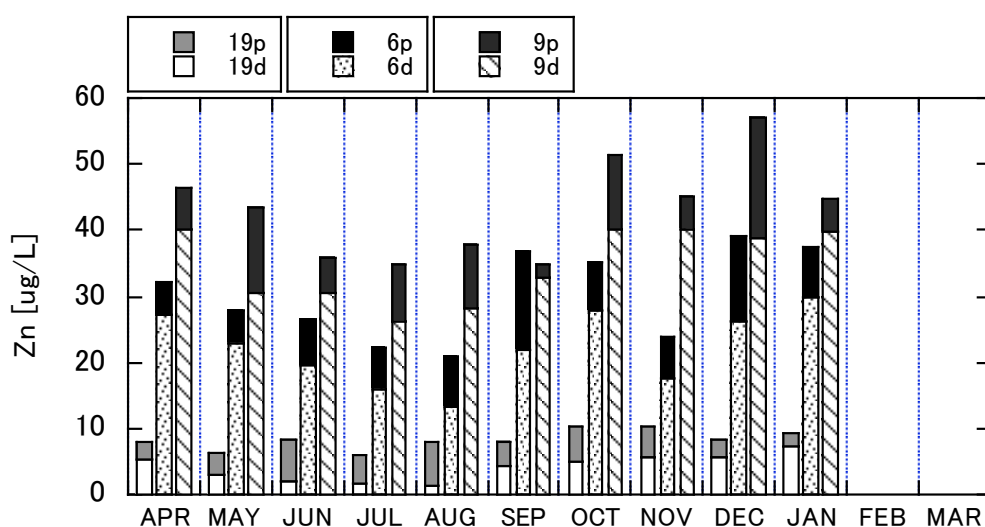


図4 亜鉛濃度の経月変化 (平成 21 年度, p : 粒子態, d 溶存態)

図5に平成19年度の降水量と亜鉛放流濃度の関係を示すが、放流亜鉛濃度は夏期に低く、冬期に高い傾向を示していた。保全対象とされるコイ・フナの子卵～孵化期は春～初夏であり、この時期亜鉛濃度が低下することは望ましい状況であった。

表4に亜鉛の溶存態に占めるフリーイオン態の割合を示す。非フリーイオン態（溶存態とフリーイオン態の差）は主に安定な有機錯体と考えられる³⁾。いずれの地点も、ノビアスの方が他のカートリッジよりも若干高いフリーイオン態割合を示した。

使用したいずれのカートリッジにはイミノ二酢酸基がついているが、ノビアスにはさらにエチレンジアミン三酢酸基もついており、それによりフリーイオン捕捉率が若干高かったものと考えられた。St.16では他の地点よりフリーイオン態が若干低かったが、下水処理水のフリーイオン態亜鉛濃度は低い³⁾ことから、平野川水域の亜鉛は下水処理水の影響を強く受けていることが示唆された。水生生物へ直接作用すると考えられる亜鉛フリーイオン態は、いずれの地点も全亜鉛の20～25%であった。

3-3 亜鉛負荷量

亜鉛濃度（1月までの暫定平均値）に流量(Q)を乗じて算出した負荷量を図5に示す。ここで溶解性負荷量をLd，全負荷量をLtと表す。大川、寝屋川および第二寝屋川からの負荷量の総和と堂島川(St.20)および土佐堀川(St.21)の和は、Ld，Ltとも概ね一致していた。一方、河口域(St.25～27)の負荷量の総和はこれより小さく、特に安治川(St.25)では堂島川・土佐堀川からの流量分配比より想定される負荷量の69%(溶解性)，86%(全量)であった。同時に測定した鉄濃度よ

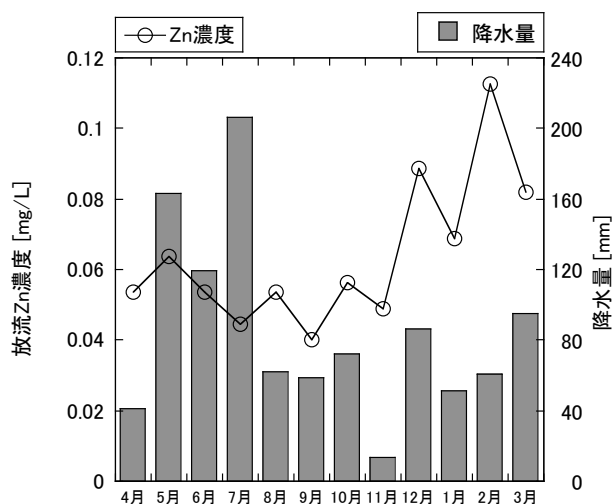


図5 平成19年度の大阪の降水量及び下水二次処理水の亜鉛放流濃度

表4 亜鉛の溶存態に占めるフリーイオン態の割合[%]

	St.10	St.16	St.18	St.25
ノビアス PA1	38.3	34.4	43.9	41.4
ノビアス PB1	40.7	29.7	44.6	43.3
イナートセップ ミニ	38.8	26.8	33.6	38.9
エムポア キレート	36.5	27.9	37.3	37.2

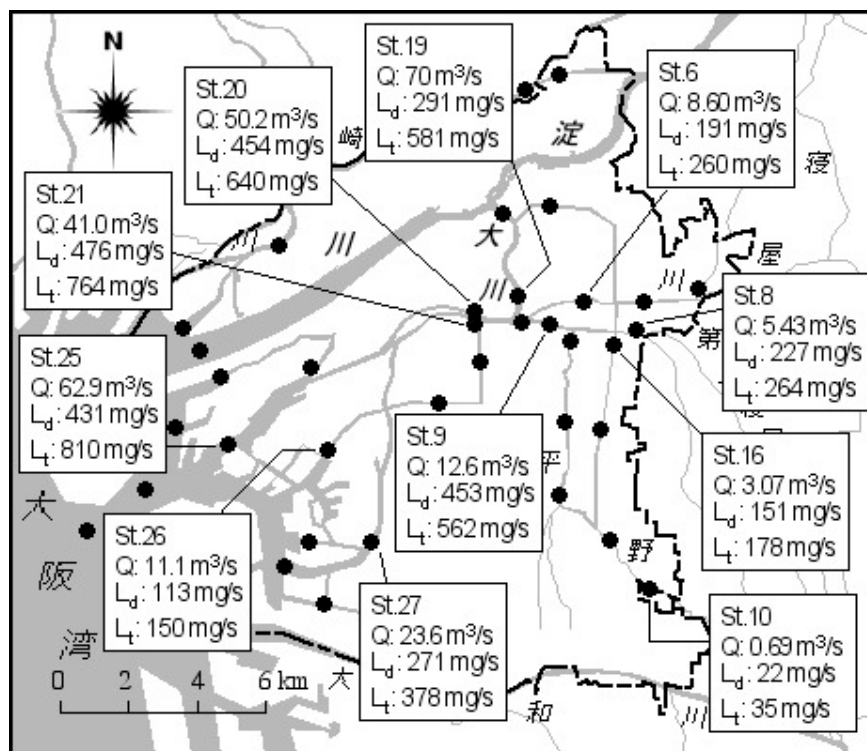


図5 主要地点における亜鉛負荷量

り負荷量を算出すると、St.25 では同様に想定される負荷量の 37%(溶解性), 36%(全量)に減少しており、海水遡上や滞留にともなって鉄の凝集・沈降が起きていることが示唆され、同時に亜鉛も共沈し、特に溶解性負荷量が減少したものと推察された。

St.25 における底質中亜鉛濃度は、表5に示すように暫増傾向を示していた。アルミニウムを参照として濃縮係数(Enrichment Factor: EF)を求めると、増加傾向を示しており、底質中に亜鉛が蓄積されていることが示唆された。

以上より、大阪市内河川では特に河口域で亜鉛が底質中に蓄積され、底棲の水生生物に影響を及ぼしうるものと考えられた。

3-4 汽水域における亜鉛の凝集

平成 19 年度の大阪市内水域における pH 観測範囲は 6.9～8.8 であり、汽水域～海域で高くなっていた。寝屋川・平野川水域における溶存鉄の濃度は 60～120 μg/L であり、St.16 の平成 21 年 12 月溶存態試料 (Zn 57.6 μg/L) を用いて、溶

表5 安治川(St.25)における底質分析結果

調査年月	Zn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Al [mg/kg]	EF
2007.5	400	35100	66900	7.01
2008.5	566	35000	79300	8.36
2009.5	616	44600	87800	8.22

存鉄が $100 \mu\text{g/L}$, Mg , Ca , HCO_3^- が海水中濃度⁴⁾になるように添加し、それぞれ pH を 7.5, 8.0, 8.5, 9.0 に調整して 3 時間ゆっくりと振とう攪拌した後に溶存態亜鉛と粒子態亜鉛の濃度を測定した。図 6 に示すように、鉄塩を添加した系では pH の上昇とともに溶存態亜鉛は減少したが、その他の系では変化は認められず、溶存鉄の凝集に伴い、溶解性亜鉛負荷量が減少することが裏付けられた。

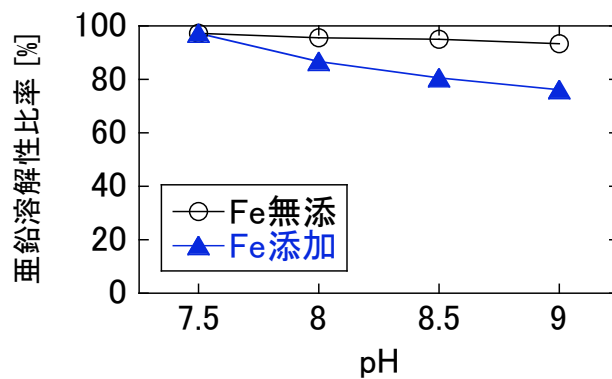


図 6 溶解性亜鉛の鉄共沈と pH の関係

4. まとめ

淀川下流域にある大阪市内河川における亜鉛の挙動解析の結果、得られた知見を以下に示す。

- ・寝屋川水系では下水処理場から処理しきれない溶存態亜鉛の放流により亜鉛濃度が高くなっていた。
- ・全亜鉛の 47～88%は溶存態であり、下水処理水放流域で溶存態の割合は高かったが、フリーイオン態は逆に低く、全亜鉛の 20～25%を占めていた。
- ・亜鉛負荷量は大川（淀川）と寝屋川水系で概ね総量が 2 : 3，溶解性が 1 : 2 であった。
- ・溶存態亜鉛は河口域で溶存鉄と共沈し、底質に移行していることが認められた。

今後の課題としては、底質からの亜鉛の再溶解や、アンモニアや硫化水素の再溶解と酸素消費の関係を調べ、水質～底質間の相互作用を明らかにすることで、全亜鉛に限らない総合的な水生生物の保全に資する水質および底質の評価を行う。

参考文献

- 1) 環境省ホームページ, PRTR インフォメーション広場, <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/index.html>
- 2) 新矢将尚 (2008) 都市水環境における重金属汚染の実態, 日本水環境学会関西支部連続セミナー「如何に付き合うべきか, 化学物質汚染」(第 3 回).
- 3) 磯崎雄一ら (2006) 下水処理工程水及び放流先河川水における亜鉛・銅・ニッケルの形態分析, 環境科学会誌, 19, 445-452.
- 4) 気象庁編 (1990) 海洋観測指針, 146, 日本気象協会, 東京.