

都市河川における存在形態を考慮した亜鉛等重金属の濃度及び挙動の評価

東京大学大学院 正会員 小島 啓輔
東京大学大学院 非会員 端 昭彦
東京大学大学院 正会員 春日 郁朗, 栗栖太, 片山 浩之, 古米 弘明

1. はじめに

都市河川では、都市ノンポイント汚染由来の汚濁物質や合流式下水道雨天時越流水(Combined Sewer Overflow ;CSO)の影響を受け生態系への影響や親水活動における衛生学的安全性への影響が懸念されている。都市ノンポイント汚染由来の汚濁物質やCSOには、重金属を始めとした微量有害化学物質が含まれており、これらの物質についても検討する必要があると考えられる。特に重金属は、その存在形態によって溶解性や毒性などの性質が大きく異なるため、総量だけでなく存在形態を加味して評価する必要があるが、重金属の存在形態を考慮した研究は少ないのが現状である。2003年には水生生物保全の観点から、環境基準(生活環境項目)に全亜鉛が追加されたが、存在形態については考慮されていない。そこで本研究では、都市ノンポイント汚染やCSOの影響を受ける都市河川のうち、全亜鉛の水域類型が指定された東京湾に流入する隅田川を選定し、都市河川中の重金属について存在形態を考慮した重金属濃度及び挙動に関する情報を得ることを目的として、晴天時及び雨天時に連続的に調査を行った。

2. 調査方法

隅田川の河口部である永代橋において 2008年10月14日-15日(雨天時:総降雨量10mm),10月22日-23日(晴天時)に、30分~1時間に1回の頻度で24時間連続して採水を行った。

塩分や水温、pH、ECはマルチ水質モニタリングシステム(HORIBA U-22XD)を用いて現地で測定した。採取した試料は、ガラス繊維ろ紙(GF/F 保持粒径0.7 μm)でろ過しSSを測定した。ろ液についてDOCの測定を行った。

重金属の存在形態分画の概念を図1に、分析フローを図2に示す。採取した試料には海水由来の塩が多量に存在しているため、ICP-MSで測定する際には、干渉など妨害因子となる。そこで、エムポア™キレートディスクカートリッジ(3M社製)を用いて塩を除去し測定を行った。さらに、本研究では、溶存態重金属のうちキレートディスクカートリッジに含まれるイミノ二酢酸基に捕捉される重金属を水生生物へ直接影響を及ぼす形態(Labile態重金属)と定義した。一方、捕捉されなかった重金属をStable態重金属と定義した。キレートディスクカートリッジを用いた脱塩方法は、GL Sciences株式会社推奨方法⁽¹⁾に従った。Zn、Ni、Cuを測定対象とし、測定にはICP-MS(Yokogawa HP 4500)を用いた。

3. 結果及び考察

図3(A)に晴天時におけるZnの濃度変化を示す(Ni及びCuについてはデータ示さず)。全Zn濃度は15.5-24.4 μg L⁻¹、溶存態Zn濃度は11.3-21.0 μg L⁻¹、Labile態Zn濃度は7.6-15.1 μg L⁻¹の値を示した。全Ni濃度は3.3-8.6 μg L⁻¹、溶存態Ni濃度は2.3-7.8 μg L⁻¹、Labile態Ni濃度は1.7-4.9 μg L⁻¹の値を示した。全Cu濃度は2.7-4.2 μg L⁻¹、溶存態Cu濃度は1.7-3.6 μg L⁻¹、Labile態Cu濃度は0.3-0.7 μg L⁻¹の値を示した。参考として、環境基準点である両国橋(本調査地点より、約2200m上流)と比較すると、両国橋では、全Zn濃度は0.011-0.035 mg L⁻¹(n=11)、全Cu濃度は0.01 mg L⁻¹(n=2)(平成20年度の晴天時の測定値;Niについては情報なし)であり、本調査で得られた結果は、両国橋での調査結果と同程度であった。全Znの環境基準としては、東京湾全域(一部除く)で海域生物A、すなわち0.02 mg L⁻¹以下となっている。1回の調査であること、東京湾に近い河口部であるが環境基準地点でないことから直接環境基準と比較することは出来ないが、本調査地点では環境基準値を超過する場合もあることが判明した。

図3(B)に雨天時におけるZnの濃度変化を示す。全Zn濃度は9.3-42.4 μg L⁻¹、溶存態Zn濃度は7.1-40.7 μg L⁻¹、Labile態Zn濃度は4.3-29.1 μg L⁻¹の値を示した。全Ni濃度は2.9-8.1 μg L⁻¹、溶存態Ni濃度は2.2-7.7 μg L⁻¹、Labile態Ni濃度は1.3-4.7 μg L⁻¹の値を示した。全Cu濃度は1.6-17.0 μg L⁻¹、溶存態Cu濃度は0.4-16.1 μg L⁻¹、Labile態



図1 重金属の存在形態分画の概念

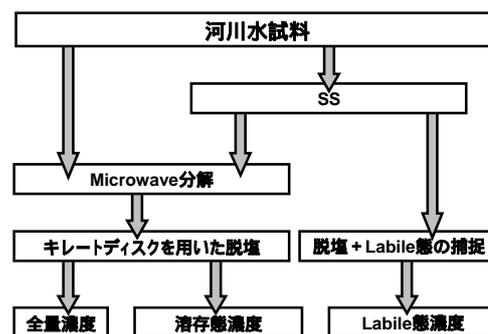


図2 重金属の分析フロー

キーワード 都市河川, 重金属, 存在形態, ノンポイント汚染, CSO

連絡先 〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学大学院工学系研究科 都市工学専攻
TEL: 03-5841-6248 FAX: 03-5841-8530 E-mail: kojima@env.t.u-tokyo.ac.jp

Cu 濃度は 0.2-10.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ の値を示した。両国橋における全 Zn 濃度は 0.016 mg L^{-1} (n=1) (平成 20 年度の雨天時の測定値) であり、本調査で得られた結果の濃度範囲内であった。晴天時と雨天時で濃度レベルは、ほとんど変化が見られなかったが、Zn と Cu では降雨初期時の濃度が高く、路面排水等からの影響を受けている可能性が示唆された。

水生生物へ直接影響を及ぼす形態であると考えた Labile 態濃度の溶存態濃度に対する割合についてみると、Zn では晴天時で 50-93% (平均値; 66%)、雨天時で 41-86% (69%)、Ni では晴天時で 51-86% (67%)、雨天時で 51-80% (64%)、Cu では晴天時で 9-22% (15%)、雨天時で 11-68% (25%) であり、Zn 及び Ni に関しては、Labile 態重金属が占める割合が高いことが示された。晴天時と雨天時を比較すると、Zn と Ni については有意な差はみられなかったが、Cu については、雨天時のほうが有意に Labile 態濃度の占める割合が大きかった ($p=0.05$)。

小島ら⁽²⁾によると、道路塵埃と雨水を混合し作成した模擬路面排水中の Zn, Ni 及び Cu の溶存態濃度に対する Labile 態濃度の割合は、それぞれ 83-100% (96%)、57-79% (69%)、71-88% (80%) の範囲であった。平均値と比較すると、模擬路面排水中の Zn, Ni 及び Cu の Labile 態濃度の割合は、晴天時の隅田川中の Labile 態濃度の割合よりそれぞれ 1.4 倍、1.0 倍、5.4 倍高い。Cu については、路面排水が河川に流入した場合に、路面排水の影響が顕著に現れると考えられる。したがって、雨天時に溶存態 Cu 濃度に対する Labile 態 Cu 濃度の割合が増加する要因として路面排水の流入が一因となっている事が推測された。

河川中の汚濁物質の挙動としては、懸濁物由来のものと溶存物由来のものが挙げられる。懸濁物の代表としては、SS が考えられる。一方、本研究の調査地点のような感潮域においては、塩分が溶存物の代表として考えられる。さらに、本研究で測定している Labile 態重金属は、有機物と反応し有機錯体等の Stable 態重金属に変化すると推察される。したがって、調査地点における重金属濃度の挙動として、SS と懸濁態 (全量 - 溶存態) 重金属、塩分と溶存態重金属及び DOC と Stable 態重金属の関係を評価した。その結果、SS と懸濁態重金属、DOC と Stable 態重金属には良好な関係はみられず、塩分と溶存態重金属にのみ負の相関関係がみられた。

晴天時には、Zn と Ni において塩分と強い負の相関関係 (Zn; $R=-0.82$, Ni; $R=-0.90$) がみられた。Cu についても負の相関関係 ($R=-0.56$) がみられ、海水の流入によって溶存態重金属濃度が希釈されていることを示すものである。一方、雨天時についてみると、Ni については強い負の相関関係 ($R=-0.85$) がみられた。しかしながら、Zn 及び Cu については、相関関係はみられなかった。雨天時の降雨初期は、満潮に向かうときであり塩分濃度が高い期間である。このときに路面排水等のノンポイントソース由来の Zn や Cu が流入したことにより、塩分濃度が高い期間においても Zn や Cu 濃度が高くなっていると考えられ、Zn 及び Cu については塩分濃度と負の相関がみられなかったと考えられる。Ni については、Zn や Cu に比べてノンポイントソース由来の流入が少なかったために差異が表れなかったのではないかと推察された。

4.まとめ

都市河川中の重金属を全量、溶存態、Labile 態重金属の 3 つの存在形態に分けて重金属濃度及び挙動を評価した。その結果、雨天時には、路面排水等のノンポイントソース由来の Zn 及び Cu の影響を受けていることが示された。また、どの重金属についても、Labile 態濃度は溶存態濃度より小さく、全量及び溶存態濃度で評価すると水生生物への影響を過大評価している可能性が示唆された。Labile 態重金属の挙動の把握に関しては、今後の課題である。

参考文献

- (1)GL Sciences 株式会社; エムポアTM キレートディスク & エムポアTM キレートディスクカートリッジ上手な使い方
- (2)小島啓輔ら; 雨天時路面排水中における道路塵埃由来の重金属の溶出特性と存在形態評価, 第 44 回日本水環境学会年会, pp.128

謝辞: 本研究の一部は、平成 20 年度 (財) 鉄鋼業環境保全技術開発基金「都市活動に由来する亜鉛等重金属の受水域における存在形態と動態評価」(代表研究者: 小島 啓輔) を受け実施したものである。ここに記して感謝の意を表す。

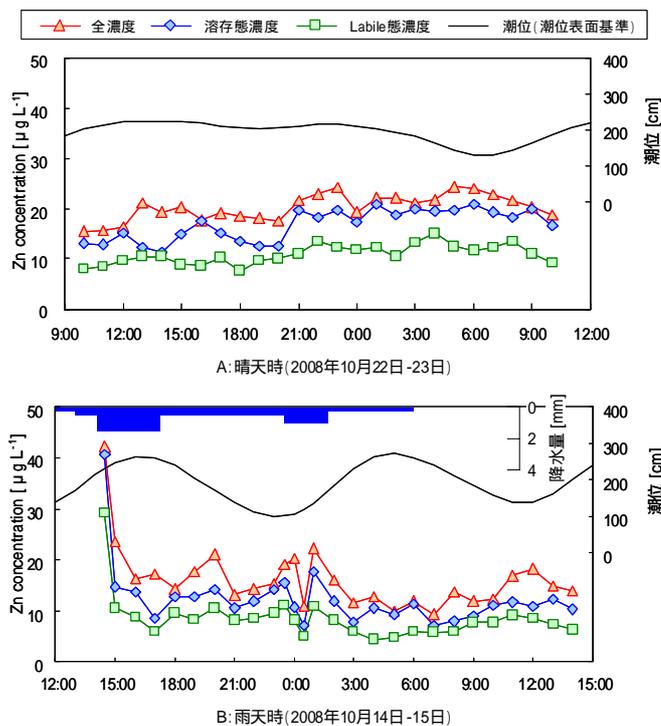


図 3 隅田川における Zn 濃度の経時変化 (A; 晴天時、B; 雨天時)