

山梨県内河川水中における重金属の形態分析について

長谷川 裕弥

Heavy Metals Speciation in Natural River Water of Yamanashi

Yuya Hasegawa

キーワード：形態分析、重金属、河川、山梨県、水生生物

重金属類による環境汚染の多くは、工業排水や生活排水等が公共用水域へ流入することで起こり、近年は生態系への影響を無視できなくなっている¹⁾。環境省では水生生物の保全を考慮した環境基準として、生活環境項目に全亜鉛やノニルフェノール等を追加した。生物に対する毒性影響については、魚類や甲殻類、藻類等の水生生物における重金属の毒性評価が報告されており、亜鉛や銅、ニッケル、マンガン等の重金属が水生生物の生態系に悪影響を及ぼすことが示唆されている²⁻⁵⁾。一方で環境水中の重金属は、遊離イオンや無機錯体、有機錯体を形成したり、懸濁物に吸着したりして存在している。その中でもフリーイオンや無機錯体として存在する無機態の重金属は、生物に利用可能であると言われている。また、重金属の毒性は、その存在形態や周囲の化学的条件（pH、硬度等）によって異なることが知られている⁶⁾。現在、山梨県の公共用水域水質調査では、すべての化学形態の金属（トータル金属）を測定しているが、水生生物保全の観点では、水生生物が利用可能な形態濃度の把握が重要である。本調査では、山梨県内河川水中の亜鉛及び銅、ニッケル、マンガンを形態別（トータル金属、溶存態金属、フリーイオン態金属）に分析し、実態を把握することを目的とした。

調査方法

1 調査地点及び時期

山梨県では、毎年公共用水域及び地下水の水質測定計画に沿って水質測定を実施している。その中で示されている水質汚濁に係る環境基準測定地点の13地点（図1、表1）において2012年7月から2013年6月まで毎月1回調査を実施した。ただし2013年2月は欠測とした。調査地点は大

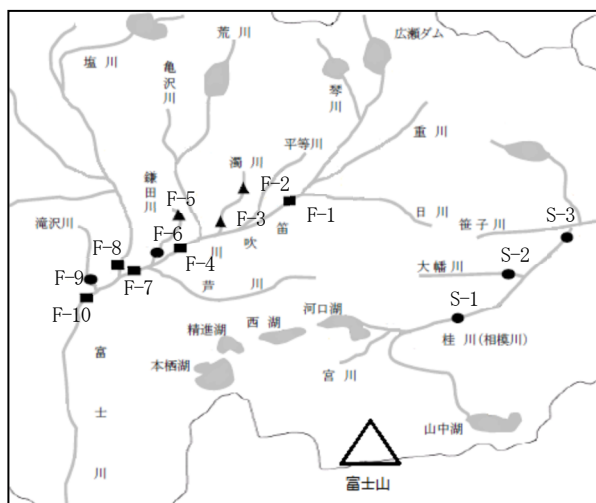


図1 山梨県内の河川調査地点
 (●：山梨県採水，▲：甲府市採水，■：筆者採水)

表1 河川調査地点

水系名	水域名	調査地点	番号
笛吹川	笛吹川	鵜飼橋	F-1
	濁川	砂田橋	F-2
	濁川	濁川橋	F-3
	笛吹川	桃林橋	F-4
	鎌田川	高室橋	F-5
	鎌田川	鎌田川流末	F-6
	笛吹川	三郡東橋	F-7
	富士川	三郡西橋	F-8
	滝沢川	新大橋	F-9
	笛吹川	富士橋	F-10
相模川	相模川	富士見橋	S-1
	大幡川	大幡川流末	S-2
	相模川	大月橋	S-3

きく分けて、笛吹川水系（F系）と相模川水系（S系）とした。

試料は各調査地点において0.5Lポリエチレン製容器に表層水を採取し、保冷して搬入した後に当所で分析した。鎌田川流末（F-6）、新大橋（F-9）、富士見橋（S-1）、大幡川流末（S-2）、大月橋（S-3）は山梨県が採水した。砂田橋（F-2）、濁川橋（F-3）、高室橋（F-5）は甲府市が採水した。鵜飼橋（F-1）、桃林橋（F-4）、三郡東橋（F-7）、三郡西橋（F-8）、富士橋（F-10）は筆者が採水した。以下、表1に示した番号で調査地点を表記する。

2 形態分析について

河川水中の亜鉛及び銅、ニッケル、マンガンの存在形態を明らかにするために、次のように形態を区分した。

トータル金属は、採取した試料をそのまま分析した。溶存態金属は、孔径0.45 μ mのメンブレンフィルター（ミリポア HAWP0045）でろ過したろ液を分析した。フリーイオン態金属は、フィルターろ過したろ液を日立ハイテクテクノロジーズ社製のNOBIAS CHELATE-PA1（イミノ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸キレート樹脂）に通液しフリーイオン態金属を分離した。

本調査では、溶存態金属のうちキレート樹脂に含まれるイミノ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸に捕捉される金属を水生生物に直接影響を及ぼす形態（フリーイオン態金属）と定義した。

3 分析操作について

トータル金属及び溶存態金属用の試料は、河川水及びろ液50mlにUltra Pure硝酸を1.25ml添加し、約250 $^{\circ}$ Cのホットプレートで硝酸煮沸させ試料50mlを25mlとした（2倍濃縮）。一方でフリーイオン態は、0.45 μ mフィルターでろ過した試料100mlをpH6程度に調整後、キレート樹脂に通液し目的金属を吸着させ、3M硝酸で溶出させた後に25mlとした（4倍濃縮）。なお、キレート樹脂を用いた固相抽出操作は、日立ハイテクテクノロジーズ社の推奨方法に従った。亜鉛は、固相抽出操作時の周囲からの汚染により定量できなかった。前処理した試料は、島津製作所製の電気加熱原子吸光光度計（AA6800）で各金属を定量した。山梨県及び甲府市が採取した試料のpHや溶存酸素濃度（DO, mg/L）、浮遊物質質量（SS, mg/L）は平成24年度及び25年度公共用水域水質測定結果を参照した。

調査結果

1 県内河川のトータル金属濃度の分布状況

全地点の平均トータル金属濃度は、Mn>Zn>Cu>Niの順に高かった。このような傾向は、埼玉県⁷⁾や三重県⁸⁾の河川水と同様の結果であった。図2、3に各調査地点におけるトータル金属の11ヶ月平均濃度を示した。

亜鉛：亜鉛は人や水生生物にとって必須元素であり、ほとんどの食物中に含まれている。河川水への亜鉛の排出は、生活排水や工場排水等の人為的なものが多い。本調査では、河川の上流に位置するF-1やS-1では亜鉛濃度が低かった。市街地を通過した下流にあるF-3やF-6では、亜鉛濃度が上流地点より高く、人為的な影響が大きいと考えられた。一方でS-2では、亜鉛濃度が2.0-29 μ g/Lと月毎の濃度変動が大きく、上流の廃止鉱山からの影響があったと考えられるが、環境基準値(30 μ g/L)を越えることはなかった。

銅：銅は人や水生生物にとって必須元素である。銅は、土壌の自然風化や工場排水、下水処理場等からの排出が多い。本調査では、F-9を除いた調査地点の銅濃度は、0.4-4.4 μ g/Lで推移していた。F-9の銅濃度は、3.3-32 μ g/Lで推移しており月毎の濃度変動が大きかった。F-9の上流からは、工業団地の排水が流入しており、排水が流入しているときに銅濃度が高くなるのではないかと考えられた。

ニッケル：ニッケルは、生活排水やメッキ工程及び合金製造工程等からの事業場排水を通じて河川水に排出される。本調査では、F-9（5.5-170 μ g/L）及びF-2（N.D.-30 μ g/L）、F-3（1.1-9.0 μ g/L）の3地点でニッケルが検出された。F-9は、工業団地の排水の影響が考えられたが、濁川（F-2及びF-3）でニッケルが検出された詳しい原因は分かっていない。山梨県内では限られた水域でしかニッケルは検出されなかった。

マンガン：マンガンは人や水生生物にとって必須微量元素である。マンガンは、鉱物の風化等による自然発生源と都市排水や下水道の汚泥等の人為的発生源が挙げられる。本調査では、河川の上流（F-1、S-1）ではマンガン濃度が低く、市街地を通過した下流（F-3、F-6）ではマンガン濃度が高くなり人為的な影響が大きいと考えられた。

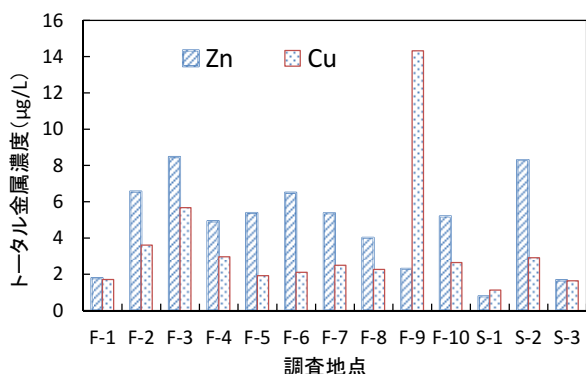


図2 Zn, Cuのトータル金属の11ヶ月平均濃度

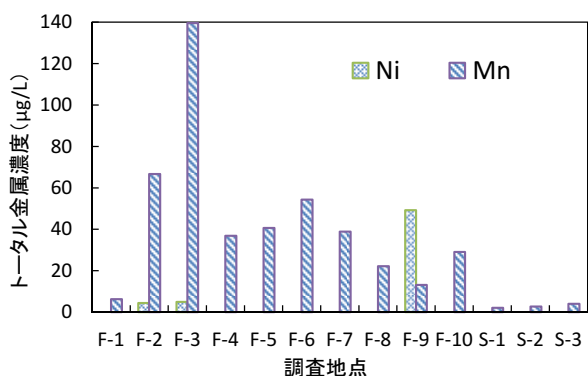


図3 Ni, Mnのトータル金属の11ヶ月平均濃度

2 重金属の存在形態について

1) 溶存態/トータル金属濃度比とSSの関係について

11ヶ月の全地点平均トータル濃度に対する溶存態濃度の割合は、亜鉛が5-100% (平均37%, n=143)、銅が18-100% (平均55%, n=143)、ニッケルが24-90% (平均73%, n=24)、マンガンが4-96% (平均52%, n=143)であった(表2)。この存在比は金属項目や調査地点によって異なっており、一部の金属は懸濁物から溶出していると考えた。そこで、溶存態/トータル金属濃度比とSSの関係について金属項目別に検討した。ただし、筆者が採水した地点(F-1, 4, 7, 8, 10)はSSを測定していないためデータ解析から除外した。

亜鉛：環境水中の亜鉛は、主に Zn^{2+} イオンの形態で存在し易いが、有機物や無機物と錯体を形成しているとの報告もあり²⁾、河川水中の一部の亜鉛は懸濁物等に吸着していると考えられる。本調査結果よりSSの低かったS-1(平均<1mg/L)、S-2(平均1mg/L)、S-3(平均4mg/L)では、SSが<1mg/Lとなる月も多く傾向を把握するのは困難であった。しかし、SSが比較的高かったF-2(平均11mg/L)やF-3(平均12mg/L)、F-5(平均11mg/L)、F-6(平均15mg/L)、

F-9(平均9mg/L)では、溶存態/トータル金属濃度比とSSの間に良好な相関関係が得られ($R=-0.72\sim-0.86$, 図4)、河川水中の亜鉛の多くは懸濁物に吸着していると考えられた。

銅：環境水中の銅は、底質中の有機物やマンガン酸化物等の懸濁物に吸着しているとの報告がある³⁾。しかし、本調査ではトータル濃度に対する溶存態濃度の割合が、相模川水系では平均73%となり、笛吹川水系では平均50%となった。相模川水系では、溶存態の占める割合が高くなる傾向がみられた。

ニッケル：pH5~9の環境水中のニッケルは、主に Ni^{2+} イオンや錯体を形成したり、懸濁物に吸着したりして存在しているとの報告がある⁴⁾。本調査結果よりニッケルが検出されたF-9では、トータル濃度に対する溶存態濃度の割合が47-90% (平均73%) となり、溶存態が占める割合は高かった。濁川のF-2、F-3においてもニッケルは検出されたが、毎月検出されず傾向を把握するのは困難であった。他の調査地点では、定量下限値(0.5µg/L)以下であった。

マンガン：マンガンは複数の電荷状態をとることができるが環境水中では主に Mn^{2+} が最も安定している。 Mn^{2+} は、pH4-7の環境水中では安定して存在しているが、pH8-9の環境水中では不溶性のマンガン酸化物(MnO_2)を形成すると報告されている⁵⁾。また、好氣的条件下で MnO_2 を形成しやすくなるとの報告もある⁹⁾。本調査結果より、F-2、F-5、F-6では、溶存態/トータル金属濃度比とSSの間に高い相関関係が得られ($R=-0.78\sim-0.89$)、懸濁物等に吸着しているマンガン量が多いと考えられた。S-1、S-2、S-3はマンガン濃度が低く、また懸濁物の少ない河川のため相関関係をみることは困難であった。F-9は、流入する工場排水の影響により傾向を把握するのは困難であった。

2) フリーイオン/トータル金属の濃度比について

11ヶ月の全地点平均トータル金属濃度に対するフリーイオン態金属濃度の割合は、銅が4-89% (平均41%, n=143)、ニッケルが17-86% (平均66%, n=24)、マンガンが3-96% (平均48%, n=143)であり、およそ半数の平均54%が水生生物に取り込めない形態であった(表2)。本調査により、トータル金属を測定する方法では、水生生物に取り込まれにくい形態の金属も測定しており、生物が利用できるフリーイオン態での評価が重要であると考えられた。

3) フリーイオン態/溶存態金属の濃度比について

銅：全地点のフリーイオン態/溶存態濃度の割合が23-100% (平均73%, n=143) であり、溶存態の約30%はフミン酸等の有機物と有機錯体を形成していると考えられた。

ニッケル及びマンガン：F-9のニッケルは、フリーイオン態/溶存態濃度の割合が66-100% (平均90%, n=143) であった。全地点のマンガンはフリーイオン態/溶存態濃度の割合が、55-100% (平均91%, n=143) であり、0.45μmのフィルターを通過する大部分が水生生物に利用可能なフリーイオン態であることが明らかになった。

表2 存在形態別の濃度比

	溶存態/トータル比	イオン態/トータル比	イオン態/溶存態比
亜鉛	5-100%	—	—
(平均値)	37%		
銅	18-100%	4-89%	23-100%
(平均値)	55%	41%	73%
ニッケル	24-90%	17-86%	66-100%
(平均値)	73%	66%	90%
マンガン	4-96%	3-96%	55-100%
(平均値)	52%	48%	91%

※2012年7月～2013年6月の全地点の結果

3 濁川のマンガンの化学形態の挙動

全長12.6kmと比較的短い濁川の上流(F-2)と下流(F-3)とで、マンガンの存在形態の挙動が異なった。濁川は、有機物汚濁負荷の大きい河川であり、複数の支流が合流し最後は笛吹川へ流入している。

濁川の上流に位置するF-2では、溶存態/トータル金属濃度比とSSの間に高い相関関係が得られ(R=0.89, 図4)、懸濁物に吸着しているマンガン量が多いと考えられた。一方で、下流に位置するF-3では相関関係が得られず(R=0.31, 図5)、懸濁物の量に関わらず平均して82%が溶存態として存在していた。2地点のpHとD0の11ヶ月の平均値はF-2がpH:7.9, D0:9.1であり、F-3がpH:7.0, D0:7.2であった。pH及びD0より、F-2では不溶性のマンガン酸化物を形成しやすい環境にあり、F-3では溶存マンガンとして存在しやすい環境にあったと考えられた。このように、周囲の化学的条件の違いが金属の存在形態に影響を与えていることが明らかになった。

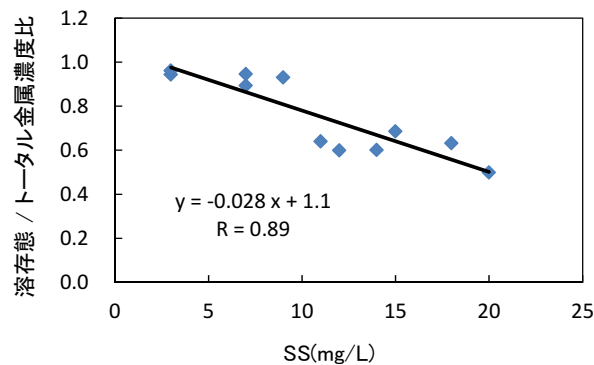


図4 砂田橋 (F-2) における溶存態/トータル金属Mn濃度比とSSの相関関係

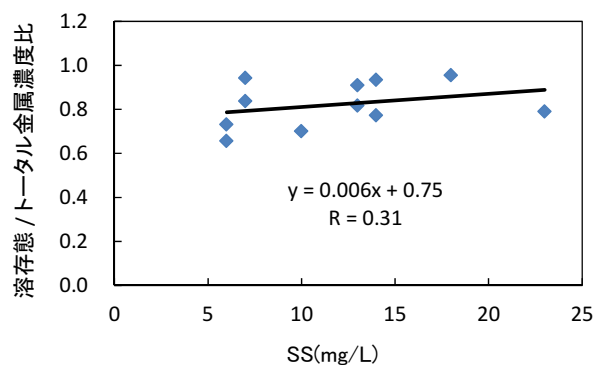


図5 濁川橋 (F-3) における溶存態/トータル金属Mn濃度比とSSの相関関係

まとめ

本報告は、2012～2013年度の山梨県内の河川水中の金属を形態別に分析したものであり、以下のことが明らかになった。

- 1) 山梨県内河川水中のトータル金属濃度は、およそMn>Zn>Cu>Niの順に高かった。亜鉛とマンガンは、市街地を通過したF-3やF-6にて高濃度となる傾向が見られた。
- 2) トータル濃度に対する溶存態濃度の割合は、亜鉛が5-100% (平均37%, n=143)、銅が18-100% (平均55%, n=143)、ニッケルが24-90% (平均73%, n=24)、マンガンが4-96% (平均52%, n=143) となり、金属項目や調査地点により異なる結果が得られた。
- 3) トータル金属濃度に対するフリーイオン態金属濃度の割合は、銅が4-89% (平均41%, n=143)、ニッケルが17-86% (平均66%, n=24)、マンガンが3-96% (平均48%, n=143) であり、およそ半数の平均46%が水生生物に取り込まれる形態であった。

- 4) pHやDO濃度等の化学的な水質条件が、金属の存在形態に影響を与えていると示唆された。
- 5) 今回、毎月1回河川水中の金属の形態別分析を実施したが、この測定結果は瞬間的な値を示しており、採水した時間や直近の天候が測定値に影響を及ぼすことが推察される。今後は、時間平均あたりの金属濃度を測定できる方法の検討が必要であると考えられた。

謝 辞

採水にご協力下さった甲府市環境保全課の皆様に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 新矢将尚:河川水質を取り巻く近年の動向, 生活衛生, **48**, 261-268 (2004)
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構化学物質管理センター: 化学物質の初期リスク評価書亜鉛の水溶性化合物, 26-36 (2008)
- 3) 環境保健クライテリア: 銅Copper, **200**, 1-10 (1998)
- 4) 独立行政法人製品評価技術基盤機構化学物質管理センター: 化学物質の初期リスク評価書ニッケル化合物, 20-29 (2008)
- 5) 独立行政法人製品評価技術基盤機構化学物質管理センター: 化学物質の初期リスク評価書マンガン及びその化合物, 22-30 (2008)
- 6) 内藤航ら: 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, **34**, 65-71 (2011)
- 7) 岡崎勉: 河川水中の重金属の形態分析について, 埼玉県公害センター研究報告, **15**, 94-100 (1988)
- 8) 山崎美香ら: イノミ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸キレート樹脂を用いた環境水中の微量金属元素分析, 三重県保健環境研究所年報, **11**, 108-116 (2009)
- 9) 青山勳: 水圏環境中における鉄・マンガンの挙動, 土壌の物理性, **67**, 11-18 (1993)