

短報

都市河川における亜鉛の流出特性とその存在形態

松尾 宏、熊谷博史、檜崎幸範、田中義人、白川ゆかり

全亜鉛が水生生物保全環境基準に設定され、河川の水質管理が課題となっている。そこで、都市河川（大牟田川）における亜鉛の流出特性について調査を行った。その結果、河川的全亜鉛濃度 [T-Zn] は SS 濃度 [SS] の影響を大きく受けること、河川流量(Q)と溶存態亜鉛 (D-Zn) 負荷量(L)との間にL-Q回帰式が、[SS]と懸濁態亜鉛濃度 [P-Zn]との間に一次回帰式が成立することがわかった。この流出特性から、 $[T-Zn] = 0.0145Q^{0.07} + 0.00117 [SS]$ なる関係式が得られた。一方、水生生物への影響がより直接的な  $Zn^{2+}$ などの遊離イオン態亜鉛濃度 [F-Zn]は溶存態亜鉛濃度 [D-Zn]の78-89%と大半を占めていた。定期モニタリング調査で [T-Zn]、[SS]が測定されることから、上式1項から推計される [D-Zn]の水質管理がより実効的と考えられた。

[キーワード：亜鉛、流出特性、イオン種、都市河川、水質管理]

1 はじめに

2003年に水生生物保全環境基準項目に全亜鉛が設定され、公共用水域での類型指定の作業が進められつつある。河川の類型区分として、全亜鉛濃度は生物 A、生物 B、生物特 A、生物特 Bともに0.03mg/L以下の設定になっている。亜鉛は防錆材として大量に消費されており、亜鉛を主成分とするダイカスト合金は自動車、電気通信機器など多方面に使用され<sup>1)</sup>、産業系排水に含まれている。生活系としてはリンス、日焼け止めクリームなどに亜鉛が含まれるため、生活排水<sup>2、3)</sup>や下水処理場排水<sup>4)</sup>からも河川に流出している。非点源由来としては、タイヤ(加硫促進助材として酸化亜鉛を添加)の摩耗や輸送機械から排出される排ガスやオイル(減摩材として亜鉛化合物を添加)などがあり、降雨時に路面から河川に流出する<sup>5)</sup>と考えられる。現在、福岡県内の都市河川では環境基準値0.03mg/Lを概ね満足しているが、基準値を超える地点もあり、類型指定後の水系における全亜鉛の水質管理が今後課題となる。亜鉛の毒性はその存在形態によって大きく異なる<sup>6)</sup>ことから、その存在形態に関する情報が重要になる。そこで、県内の都市河川の中で全亜鉛濃度の比較的高い大牟田川を対象に、亜鉛の流出特性とその存在形態について調査を行ったので報告する。

2. 調査水域

大牟田川は下流域が感潮域であるため、潮の影響のな

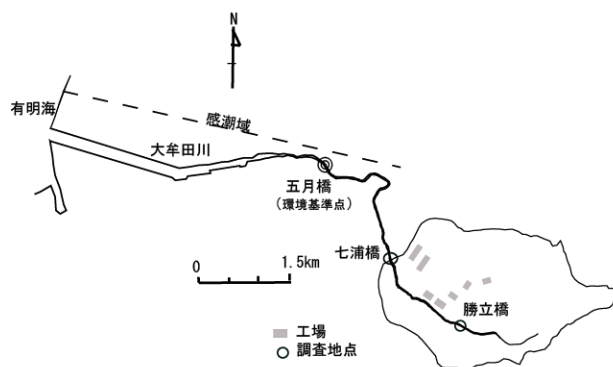


図1 調査地点

い中流域の七浦橋を調査基点として、その上流域を調査対象とした。流域人口は約5000人、全域が下水道の未整備区域で、合併浄化槽普及率は38%である。集水域面積は550ha、市街地がその58%を占める。

3. 調査方法

定期調査として、2006年11月-2008年3月に概ね月一度晴天時に、七浦橋で試料をポリ容器に採取し、電磁流速計による流速計測と河川水位計測を行い、流量を算定した。また、降雨時における調査は、2007年6月22日に実

施し、1時間間隔で採水と流量測定を行った。なお、遊離イオン態亜鉛の調査は2007年12月と2008年1月に七浦橋と上流の勝立橋で実施した。分析項目は、pH、EC、SS、全亜鉛(T-Zn)、溶存態亜鉛(D-Zn)、遊離イオン態亜鉛(F-Zn)などである。pH、EC、SS、T-Znの測定はJIS K 0102に依った。D-Znは0.45μmのメンブランフィルター(アドバンテック社)を通過したろ液を硝酸分解したものを、F-ZnはD-Znと同様のろ液をエムポアキレートカートリッジ(3M社)で捕捉し、3N硝酸で溶出したものを、それぞれ分析用試料とした。亜鉛濃度の測定はICP発光分析装置(Varian社 VISTA Pro-AX)で行った。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 経月調査

表1 定期調査の分析結果(七浦橋)

項目	水温 (°C)	pH	EC (mS/m)	DO (mg/L)	SS (mg/L)	T-Zn (mg/L)	D-Zn (mg/L)
平均	18.6	8.1	81	10.6	12	0.043	0.026
標準偏差	7.6	0.4	36	2.3	26	0.035	0.016

(n=15: SSはn=14)

定期調査の結果(表1)は、T-Znの濃度平均は0.043mg/Lで環境基準を超えていたが、D-Znの濃度平均は0.026mg/Lで0.03mg/L以下であった。T-Zn、D-Zn濃度の時系列変化(図2)は、T-Zn濃度は梅雨期に高くなる傾向にあるが、D-Zn濃度は2007年3月末および2008年2月末を除いて0.01-0.03mg/Lと比較的変動幅が小さいレベルにあった。D-Zn濃度の高いデータは上流の工場排水の突発的影響が考えられたので、このデータを除外して、流量(Q)とT-Zn、D-Zn流出負荷量(L)のL-Q回帰式を求めた(図3)。D-Zn流出負荷量はL-Q回帰線上に概ね分布しているが、T-Zn流出負荷量は流量が250m<sup>3</sup>/h付近を超える領域でL-Q回帰線から外れる傾向がみられた。海老瀬らの調査事例でも、淀川水系のQとD-Zn流出負荷量に関する有意なL-Q回帰式が得られている<sup>7)</sup>。

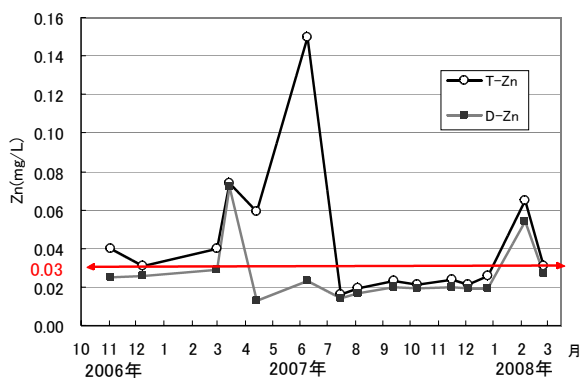


図2 亜鉛濃度の時系列変化(七浦橋)

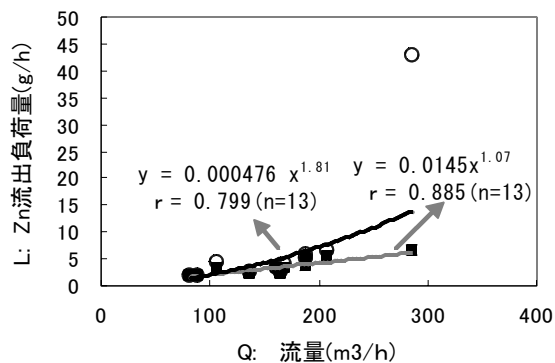


図3 流量とZnの流出負荷量の関係(七浦橋)

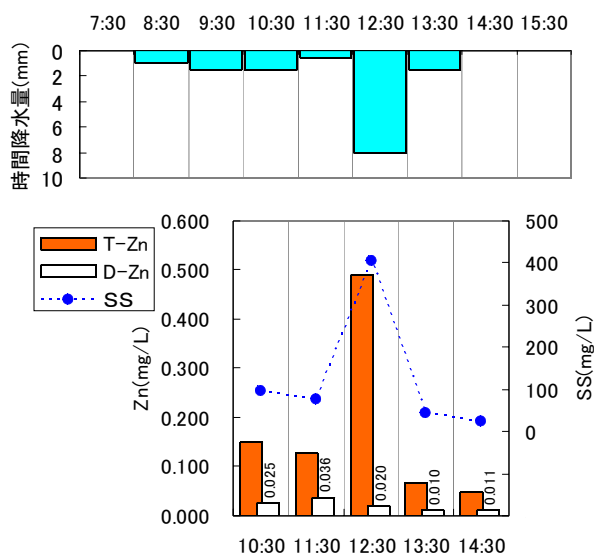


図4 降雨時のZnとSSの濃度変化(七浦橋)

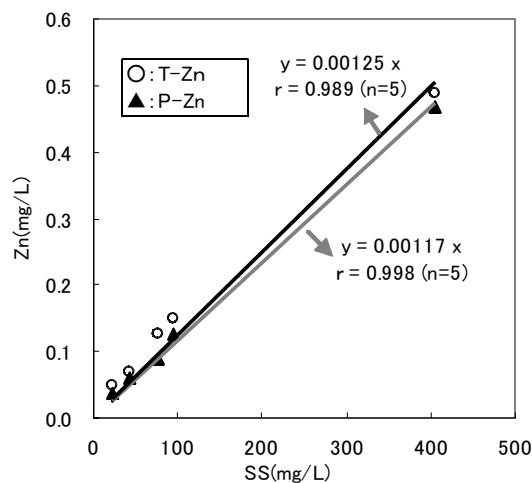


図5 降雨時のSSとZn濃度との関係(七浦橋)

##### 4.2 降雨時調査

降雨時調査における時間降水量とT-Zn、D-Zn濃度の時系列変化を図4に示す。T-Zn濃度は時間降水量のピーク時に最大0.48mg/Lに達した。時間降水量に対して

T-Zn 濃度変化は大きい、D-Zn 濃度の変化は小さかった。ここで、T-Zn と D-Zn の濃度差を懸濁態亜鉛 (P-Zn) と定義すると、SS 濃度と T-Zn、P-Zn 濃度の間には原点通過の条件下でも高い相関が認められた (図5)。また、流量と T-Zn、D-Zn 負荷量の関係 (図6) は増水時と減水時で、同一流量に対して T-Zn 負荷量が大きく異なる (ヒステリシス) が、一方 D-Zn 負荷量ではその差は小さく L-Q 回帰式の利用が可能であると考えられた。

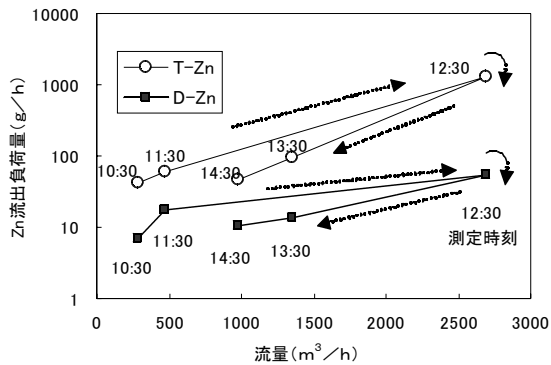


図6 降雨時の流量と Zn 流出負荷量の変化 (七浦橋)

#### 4.3 亜鉛の流出モデルの検討

全亜鉛濃度 [T-Zn] は溶存態亜鉛濃度 [D-Zn] と懸濁態亜鉛濃度 [P-Zn] の和 (単位: mg/L) で表される。

$$[T-Zn] = [D-Zn] + [P-Zn] \quad (1)$$

溶存態亜鉛濃度は流量変化による影響が小さいので、全流量において L-Q 回帰式で表現できると仮定する。濃度のディメンションとして D-Zn 流出負荷量 L(g/h) を Q(m³/h) で除すと次式が得られる。

$$[D-Zn] = 0.0145Q^{1.07} / Q \quad (2)$$

懸濁態亜鉛濃度は降雨時に流量に対して2価関数型となり、簡単な L-Q 回帰式では表現できない。図5に示すように、高い相関が認められた SS 濃度 (mg/L) の関数として表示する。

$$[P-Zn] = 0.00117 [SS] \quad (3)$$

したがって、[T-Zn] は (4) 式で表される。

$$[T-Zn] = 0.0145Q^{0.07} + 0.00117 [SS] \quad (4)$$

晴天時、降雨時で測定した流量データと SS 濃度を (4) に代入して、全亜鉛濃度を推計し、実測値と比較した。流量と推計値/実測値の関係を図7 に示す。推計値は実測値に対して概ね±25%程度の誤差範囲に分布しているが、一部は大きく外れるものもあった。その原因として、事業場排水における影響などが考えられる。

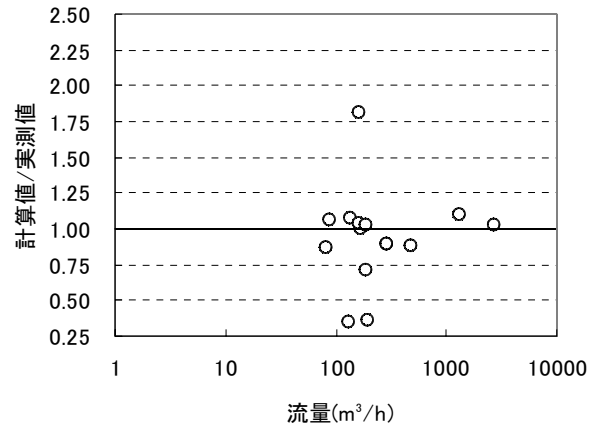


図7 流出モデル式(4)の再評価

#### 4.4 F-Zn濃度の調査

亜鉛の水生物に対する影響をもたらす評価については F-Zn 濃度が重要である。水生物に影響する存在形態として F-Zn の中でも Zn<sup>2+</sup>イオンが重要視される。七浦橋と上流の勝立橋における T-Zn、D-Zn および F-Zn 濃度を図8に示す。七浦橋の F-Zn 濃度は勝立橋における F-Zn 濃度の1.6倍であった。F-Zn 濃度の D-Zn 濃度に占める割合は、七浦橋、勝立橋でそれぞれ89%および78%であった。F-Zn の濃度上昇要因として、両地点間にある工場群の排水の影響が考えられる。F-Zn 濃度の分析は時間とコストがかかることから、定期モニタリング調査で測定される全亜鉛、SS 濃度を基に D-Zn 濃度の水質予測を行うのが水生物への影響という観点からはより実効的と考えられる。

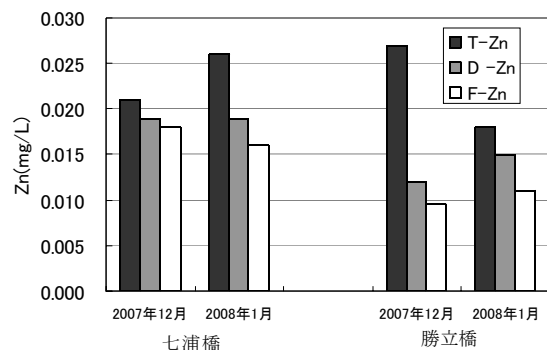


図8 Zn の存在形態

#### 5. まとめ

T-Zn 濃度は SS 濃度の影響を大きく受けていた。河川流量と D-Zn 負荷量の間に L-Q 回帰式が概ね成立し、SS 濃度と P-Zn 濃度の間には一次回帰式が成立した。したがって、調査データから T-Zn 濃度の水質予測方法として、 $[T-Zn] = 0.0145Q^{0.07} + 0.00117 [SS]$  なる関係式が得られた。しかし、事業場排水水質の大きな変動などの要

素をどのように組み込むかといった課題が残った。一方、水生生物への影響がより直接的な F-Zn 濃度は D-Zn 濃度の78-89%と大半を占めており、定期モニタリング調査で測定される T-Zn 濃度、SS 濃度を使用して、関係式から推計される D-Zn 濃度による水質管理が T-Zn 濃度より更に実効的と考えられる。

#### 文献

- 1) 中央環境審議会水環境部会水生生物保全排水規制等専門委員会：水生生物の保全に係る排水規制等のあり方について（報告）、平成18年度4月
- 2) 檜原順他：生活排水中の生活用品由来の有害元素の分析、用水と廃水、44、11、971-990、2002
- 3) 森忠洋他：家庭から下水に排出される重金属の原単位、水質汚濁研究、10、7、415-422、1987
- 4) 磯崎雄一他：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、5、445-452、2006
- 5) 新矢将尚他：高速道路排水における汚濁負荷の流出特性、用水と廃水、44、3、207-213、2002
- 6) Florence, T. M. et al. :Determination of trace element (英文要旨)

speciation in aquatic toxicity, The Science of the Total Environment, 125, 1-13, 1992.

- 7) 海老瀬潜一他：高頻度調査による淀川本川およびその支川の重金属の流出特性評価、水環境学会誌、24、11、715-723、2001

## Runoff Characteristics of Zinc and its Speciation in an Urban River

Hiroshi MATSUO, Hiroshi KUMAGAI, Yukinori NARAZAKI ,  
Yoshito TANAKA and Yukari SHIRAKAWA

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,  
Mukaizano 39, Dazaifu, 818-0135, Japan*

In 2003, total zinc was set as an environmental quality standard in order to protecting aquatic life . A zinc runoff prediction model is necessary for water quality control. Therefore, we have investigated the runoff characteristics of zinc in Ohmuta River as an example of an urban river. The results were as follows. Total zinc concentration [T-Zn] was greatly influenced by SS concentration [SS]. A relationship between stream flow (Q) and load (L) of dissolved zinc (D-Zn) was able to be showed with  $L=aQ^b$ , and one-order regression equation was found between [SS] and suspended zinc [P-Zn]. As a prediction method, the empirical equation ( $[T-Zn] = 0.0145Q^{0.07} + 0.00117 [SS]$ ) was obtained from two regression equations described above.

Free ion concentration [F-Zn] such as  $Zn^{2+}$  was analyzed, since these values have a direct influence on an aquatic life. [F-Zn] comprised 78-80% of [D-Zn]. [T-Zn] and [SS] were measured by periodic monitoring. Water quality control by [D-Zn] obtained from the first term of the above equation using [T-Zn] and [SS] monitoring is more effective.

[Key words; zinc, runoff characteristics, speciation, urban river, water quality control ]