

河川石面付着物を利用した水銀汚染のモニタリング

—上田市内河川を対象に—

渡 辺 義 人・山 脇 茂 晴

信州大学繊維学部

Monitoring of Hg Pollution in Rivers by Using "Aufwuchs" on Riverbed Cobble

—On Rivers in Ueda City—

Yoshito WATANABE and Shigeharu YAMAWAKI

Fac. Textile Sci. & Technol., Shinshu Univ.

はじめに

昭和46年に水質汚濁防止法が施行されて以来、水質保全に対する社会的認識の高まりとともに、かつてのような特定の事業所からの重金属排水により、河川が極端に汚染されるという事態はほとんどみられなくなった。しかし、都市地域を中心とした下水処理場の汚泥中にはいまだにかなり濃度レベルの高い重金属が含まれており、特に水銀濃度は販売特殊肥料の規制値2 ppmを越えるところが多く、汚泥の有効利用をさまたげている要因の一つとなっている。また、最近では厨房排水を主とする家庭雑排水から発生する汚泥中にもかなり高い濃度の水銀の存在が報告されている¹⁾。このように家庭雑排水由来の水銀が多ければ、当然雑排水が直接流入するような市街地河川の水質に影響のあることが予想される。実際、渡辺ら²⁾は山間地の河川に比べて明らかに市街地河川の方が水銀の濃度はかなり高いレベルであることを報告している。雑排水汚泥中の水銀濃度を高める原因としては、家庭用の水銀体温計や廃棄された水銀乾電池からの水銀の排出などが挙げられるが、十分解明されていない。いずれにしても毒性の高い水銀がいまだにかなりの濃度で身近な小河川に検出されることは水質保全上、無視することはできず、これからも持続的な水銀汚染のモニタリングが望まれる。

河川の重金属汚染のモニタリングには河床の礫に発達する付着物をモニターとして利用するのが有効である³⁾。付着物には河川水中に比べて、 $10^3 \sim 10^4$ 倍の重金属が吸着・濃縮されており、またその重金属濃度はある期間における河川の水質の状態を反映していると考えられる。したがって水銀のように一般に濃度の低い

金属でも容易に分析ができ、また、汚染状況を相対的に判定するには河川水を直接調べるより有利である。石面付着物は、その主要構成要素である付着性藻類のほかに、バクテリアなどの微生物や生物の遺骸、およびそれらの周囲に沈殿・吸着された有機物や無機物からなる不均一な複合体である。したがってモニターとしての信頼度を高めるためには、付着物の生物学的ないし物理的・化学的性状と、重金属の濃縮・蓄積過程との関係をより明確にしておくことが必要であり特に有機物含量の大小は、有機物自身がリガンドとして積極的に重金属を吸着・蓄積する可能性があるので重要である。

こうした観点から、上田市内河川を対象に、石面付着物をモニターとして水銀汚染の状況を調査するとともに、主に石面付着物中の水銀量と有機物含量との関係について検討した。また石面付着物の主要構成藻類が異なる場合の吸着量の違いについても若干検討を加えた。さらに金属水銀の水質への影響をみるために室内実験によって付着物への吸着状況を調べた。

調査地点

調査した河川は上田市行政区内の千曲川に流入する矢出沢川、神川、浦野川の3つの支川である。調査地点を図1に示す。千曲川右岸の矢出沢川は小支川を含めて10地点、神川3地点、左岸の浦野川は小支川を含めて6地点の計19地点である。

矢出沢川は上田市の中心部を貫流する典型的な都市型河川であり、中流部から下流部にかけて水質汚濁は極めて顕著である。蛭沢川、黄金沢川の2つ小支川と枅網用水、堀越用水の2つの用水が流入している。蛭沢川も市街地を流れており、汚染度は高い。黄金沢川

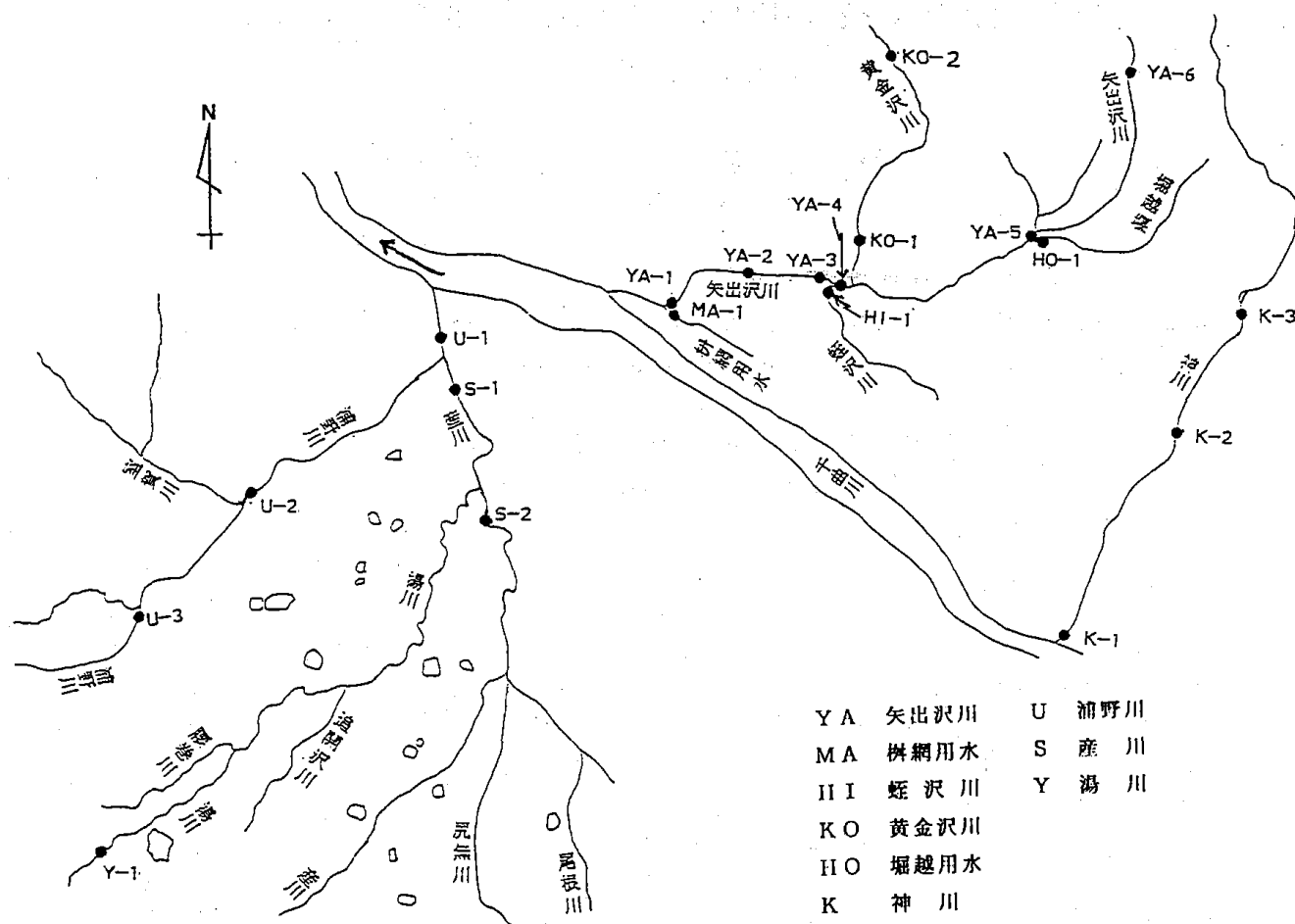


図 1. 調査地点

は酸性河川である。桝網用水は千曲川から取水されているがかなり汚れている。堀越用水は神川を源水としている。

神川は菅平高原を源流としており、今回調査した3地点はいずれも下流の上田市地籍内の本流である。水は最下流部を除くと比較的きれいである。

浦野川流域は上田市の郊外にあたる地域で耕地が多い。流入する主要な小支川は産川と湯川である。浦野川本流流域には密集地域が無いので市内河川の中では水は比較的きれいである。産川は住宅の増加などで地点によってはかなり汚染されている。湯川は流量が少ない上に上流にある別所温泉の影響で水の汚濁が目立つ。

調査時期は浦野川水系が1990年11月13日、矢出沢川水系と神川は1991年6月7日である。

方 法

調査方法 付着物は地点毎に5ないし10個の礫を選び、5 cm×5 cmのコドラートで定量的に付着物を剥

離し、それらを1つに混合し、1地点の試料として採取した。なお、礫を選ぶに当たっては、その付着物の主要な構成藻類が珪藻類であるものを対象とした。同じ地点であっても場所によって大型の糸状藻など、主とする構成藻類が明らかに異なる付着物がみられるので、その場合には別途に採取した。

採取した付着物は水を加えて一定濃度の懸濁物液にし、その1部を定量的に取ってグラスファイバー・フィルターでろ過し、乾物量とクロロフィル a 量を測定した。残りの懸濁物液は遠心分離機によって分別し乾燥後粉末にして水銀などの化学分析に供した。

分析方法 付着物中の水銀の分析は森山ら⁴⁾の方法に準拠し図2に示した操作手順に従って行った。また銅、亜鉛、鉄は図3の操作手順に従って分析用試料液を調製し、ICP発光分光法で測定した。付着物中の炭素はCHNコーダーで分析した。またクロロフィル a はUNESCO-SCORによった。

実験方法 金属水銀が水中に排出された時の水質への影響をみるために室内実験によって付着物への吸着

河川付着物による水銀汚染のモニタリング

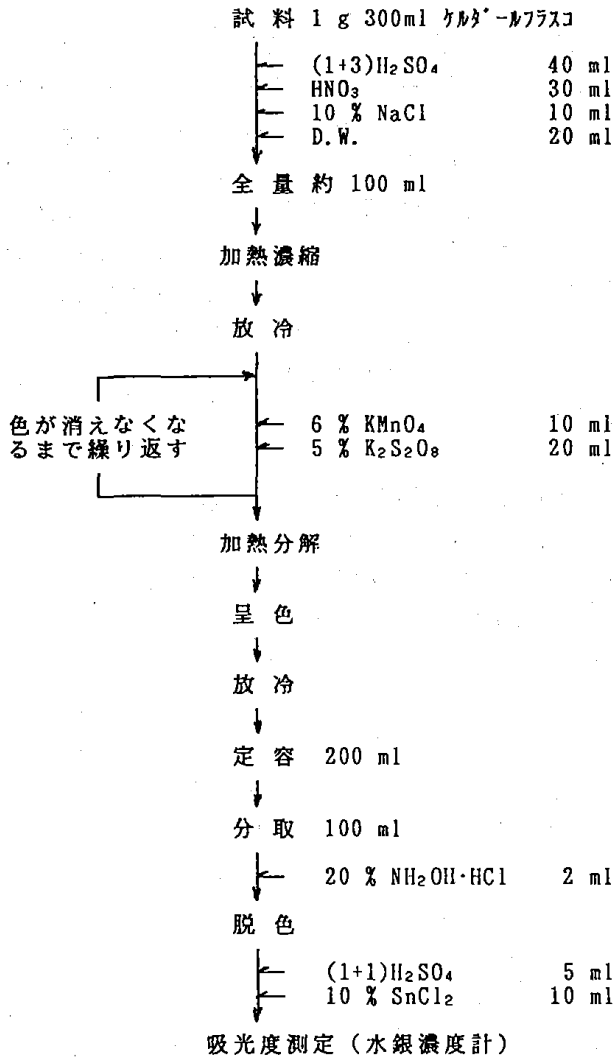


図2. 水銀分析手順のフローシート

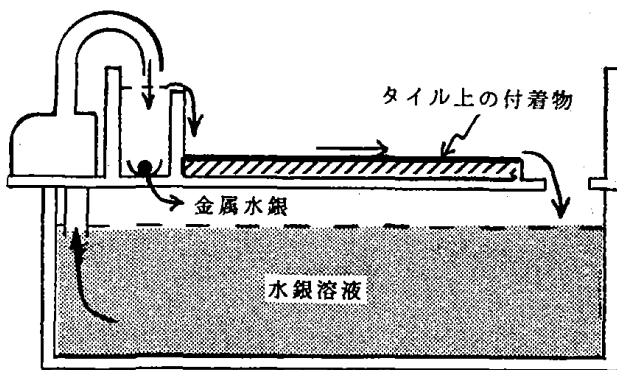


図3. 付着物による水銀吸着実験装置

状況を調べた。実験装置を図3に示す。この実験に用いた付着物は千曲川から分水した水路にアングルで作った台を沈め、その上にタイル板(1枚の面積、0.0041

m^2) を並べて固定し、40日間生成させたものである。実験は溶存態の水銀($HgCl_2$)の場合と金属水銀の場合の2通り行った。各実験には、ガラス製水槽に千曲川水の口液9リットルを入れ、流路に上記の付着物の着いたタイル板3枚を設置した。溶存態水銀についての実験では、実験溶液の水銀濃度が100ppbになるように塩化水銀を加えた。金属水銀については、図3示したように約10gの金属水銀を蒸発皿の中に入れ流路の手前に置いた。この場合の実験溶液は千曲川水口液のみである。各実験は水温20℃、明期12時間(1000lux)、暗期12時間の条件で、実験溶液をポンプで循環させながら1週間行った。なお、いずれの実験も同時に付着物のない対照区を設け、水槽の壁などへの吸着による損失分を測定した。

結果と考察

1. 上田市内河川石面付着物中の水銀含量

まえがきにも述べたように、同じ時期に同じ地点で採取した付着物でも付着物の主要構成藻類の相が異なると石面付着物中の水銀含量も大きく異なることが予測される。表1は同一地点で同時に採取した*Cladophora*などの糸状性緑藻を主とする付着物と*Navicula*や*Nitzschia*などの小型珪藻を主とする付着物の水銀含量を比較したものである。これによるといづれの地点も、水銀含量は小型珪藻を主とする付着物の方が数倍から1桁以上含量が高く、両者に明らかな違いがみられた。このことから調査にあたっては、できるだけ小型珪藻類を主とする石面付着物を選択して採取するように心がけた。

表1. 同地点で採取した主要構成藻類の異なる石面付着物の水銀含量の比較

	糸状緑藻 $\mu g/g^*$	微細珪藻類 $\mu g/g^*$
矢出沢川(YA - 1)	0.031	0.642
" (" 2)	0.107	1.066
神 川(K - 1)	0.043	0.210
" (" 2)	0.035	0.109

* 乾重量当り

表2は図1で示した上田市内河川の各調査地点における石面付着物中の水銀含量である。いづれも乾物当りで表示されている。全般的にみると千曲川左岸の浦野川水系は全地点が $0.1\mu g/g$ 前後と低く、これに対し

表 2. 上田市内河川の各地点における石面付着物中の水銀含量

調査地点	水銀含量 $\mu\text{g/g}^*$	調査地点	水銀含量 $\mu\text{g/g}^*$
矢出沢川水系		神 川	
YA-1	0.64	K-1	0.21
" 2	1.07	" 2	0.11
" 3	0.39	" 3	0.18
" 4	0.21	浦野川水系	
" 5	0.09	S-1	0.10
" 6	0.09	" 2	0.07
MA-1	0.57	U-1	0.11
HI-1	0.42	" 2	0.08
KO-1	0.20	" 3	0.10
HO-1	0.42	Y-1	0.11

*乾重量当り

て右岸の各河川の方が上流部を除くと左岸より高い傾向にある。中でも矢出沢川の中・下流部で高く、特にYA-2地点は $1\mu\text{g/g}$ を越え、浦野川水系各地点のおよそ10倍の水銀含量である。同じ矢出沢川でも上流部のYA-5と6地点の水銀含量はいずれも $0.09\mu\text{g/g}$ と低く、浦野川水系と同じレベルである。このことは下流付近の矢出沢川で明らかに水銀汚染があったか、ある

いは進行していることを如実に示すものである。

渡辺ら²⁾は、1987年に千曲川をはじめいくつかの上田市内河川の石面付着物による水銀汚染の調査から非汚染地域の $0.1\sim 0.2\mu\text{g/g}$ の範囲であることを報告している。今回の調査においても水銀含量が低い地点で $0.07\sim 0.11\mu\text{g/g}$ の範囲である。これらのことから石面付着物の水銀含量のバックグラウンド値は $0.01\mu\text{g/g}$ 前後と推定される。したがって、石面付着物を水銀汚染のモニターとして利用する場合、付着物の水銀含量 $0.2\mu\text{g/g}$ を汚染の有無の判断に目安として利用するのが妥当と思われる。

2. 付着物中水銀量と有機物との関係

水銀に限らず重金属の付着物による蓄積過程には藻類などの生物による吸収・取り込みのほかに付着物の表面への物理・化学的吸着過程が考えられる。もし、表面に配位子を持つ有機物が優占していれば、重金属は有機物に特異的に吸着・蓄積する可能性がある。付着物の主要構成藻類である珪藻の表面も多糖類を主とする有機物の膜で被うわれていることが報告されているので⁵⁾、この有機物が配位子機能を有していれば珪藻自身も積極的に重金属を吸着すると考えられる。したがって、このような有機物を多量に含む付着物の場

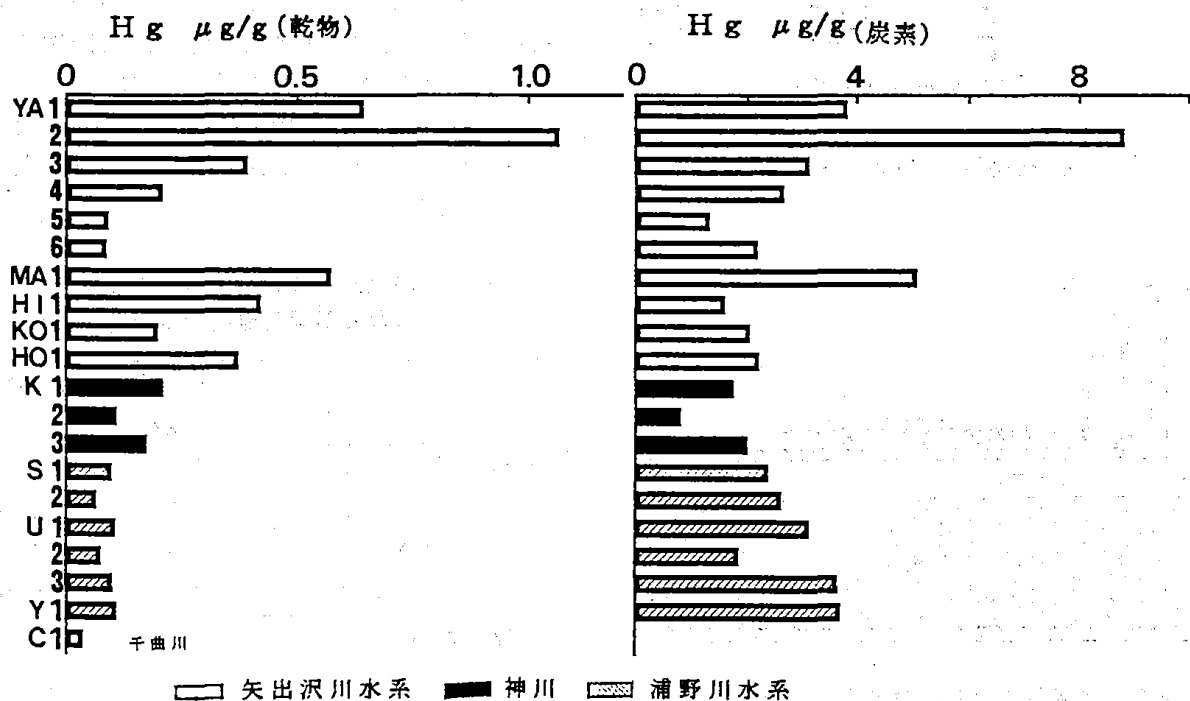


図 4. 各調査地点における付着物中の水銀含量 (左図は乾物当たり, 右図は炭素当たりで示されている)

合水銀量は有機物量と密接に関係してくるので、単純に乾重量当りの水銀含量だけで汚染状況を判断することは難しくなる。そこで今回の調査における付着物乾重量当りの水銀含量を尺度とした水銀汚染のモニタリングの妥当性をみるため、有機物の影響について検討した。

図4は有機物の影響をみる手懸かりとして各調査地点の付着物中の水銀量を単位乾重量当り（左側）と単位炭素重量当り（右側）で示し、地点間の水銀量の相対的大小を比較した。まず、水系毎に比較すると両者の地点間の相対的順位は矢出沢側水系のH-1とK-1が逆転する以外はほとんど変わらない。しかし全地点について相対的にみると、乾重量当りでは最も低いレベルであった矢出沢川YA-6地点や浦野川水系の各地点が、炭素当りではかなり高くなり、特に浦野川水系は神川や矢出沢川の支川の含量を越えている。図5は付着物の炭素含量と水銀含量（乾重量当り）の関係図である。これで見ると浦野川水系各地点（○）の付着物の炭素含量はすべて5%以下であり、矢出沢川最上流のYA-6を除き、右岸の各地点に比べて際立って低い。このことからYA-6や浦野川水系の各地点における単位炭素当りの水銀含量が高くなったのは、これらの地点の付着物中の炭素含量が低いいため相対的に水銀量が高くなったことがわかる。また図5から炭素含量と水銀含量には明確な相関関係は認められない。図6は付着物の炭素含量とクロロフィル-a含量の関係をみたもので、両者に良い正の相関が認められる。こ

のことは付着物中の有機物のほとんどが藻体中の有機物であることを示唆している。

これらの知見から本調査で対象とした付着物には特に水銀を積極的に吸着・濃縮するような有機物の影響はほとんどなく、乾重量当りの水銀含量で評価するのが妥当であることが示された。

3. 水銀現存量による水銀汚染の評価

付着物の乾物現存量と水銀現存量の関係から、河川の水銀汚染を相対的に評価する場合の尺度としての水

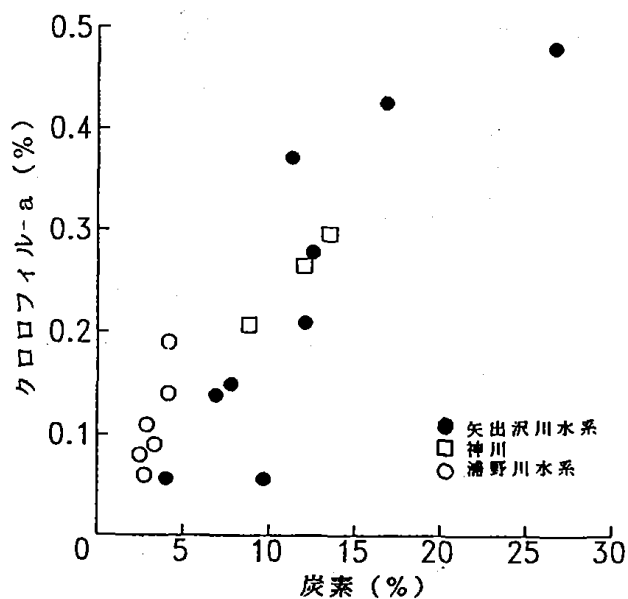


図6. 付着物中の炭素含量とクロロフィル-a含量の含量の関係

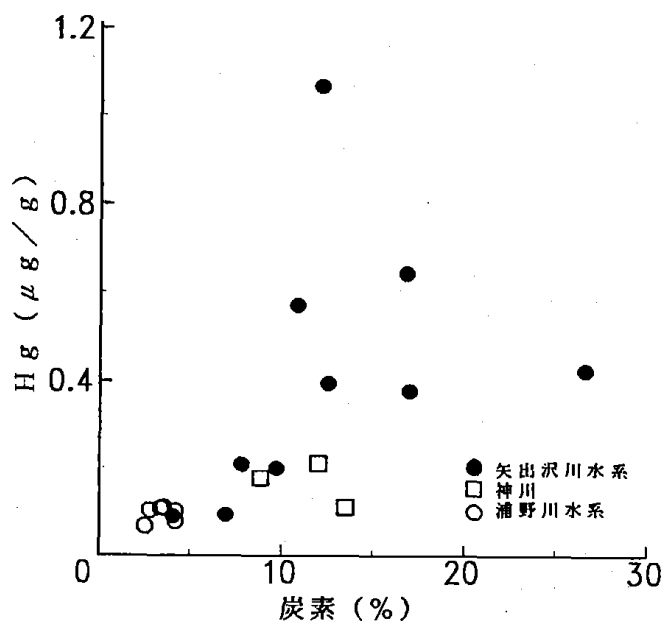


図5. 付着物中の炭素含量と水銀含量の関係

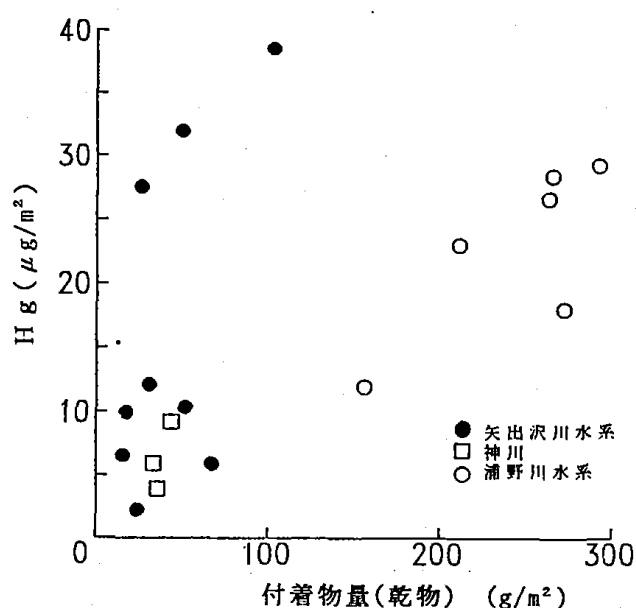


図7. 付着物の乾物現存量と水銀現存量の関係

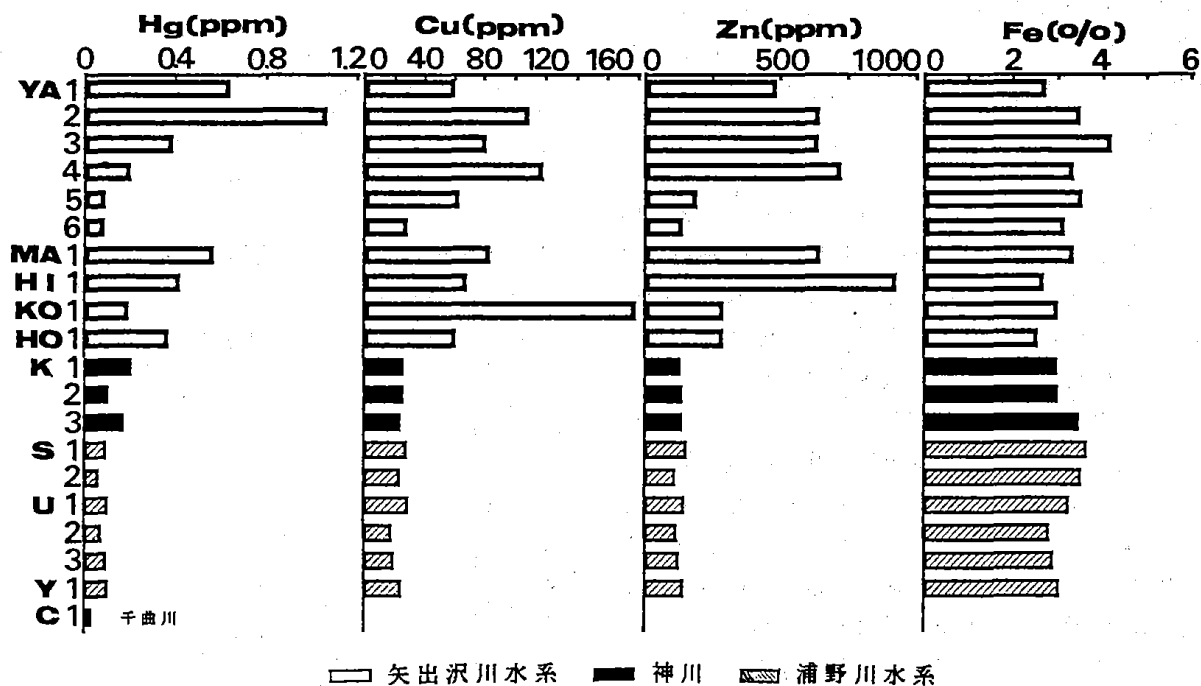


図8. 各調査地点における付着物中水銀含量と他の重金属含量との比較

銀現存量の適否について若干考察を行った。

図7は付着物が生成発達する石面の単位面積当りの付着物量(乾物)すなわち現存量とその付着物に含まれる水銀の現存量との関係を示したものである。水銀の現存量は付着物の現存量にその付着物の水銀含量を乗じて求めた。横軸の付着物現存量をみると右岸の矢出沢川と神川の各地点はいずれも $100\text{g}/\text{m}^2$ 前後かそれより小さいのに対して、左岸の浦野川水系は各地点とも $150\sim 300\text{g}/\text{m}^2$ と右岸の河川にくらべて数倍大きい。縦軸の水銀現存量をみると右岸の各地点については水銀含量が高かった矢出沢川の下流地点などが $28\sim 38\text{g}/\text{m}^2$ と大きいものの、そのほかの地点はほとんどが $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下と小さい。一方、水銀含量が非常に低かった浦野川水系の各地点の水銀現存量はおよそ $10\sim 30\text{g}/\text{m}^2$ とかなり大きい。これは上に述べたように、浦野川の付着物現存量が極めて大きいことによる。このように水銀現存量の大小は水銀含量のほかに付着物現存量に大きく依存している。付着物現存量は、藻類の生長と水中からの懸濁物の沈積などによって形成される付着物が石面に発達しはじめてから調査時点までのある一定の期間における見かけの累積量であり時間の因子が加味されている。このほかにも、ある地点の付着物現存量をきめる要因には水中の栄養塩濃度や河床の状況流況など数多くある。したがって、精度の面から水銀現存量を水銀汚染の尺度として用いるのは水銀含量に

比べて不適当と思われる。

4. 同地点における付着物中の水銀含量と他の重金属含量の比較

今回は水銀を対象にその汚染状況を調査したが、他の重金属についても付着物をモニターにして各汚染状況を水銀同様に評価することが可能である。

図8は各地点における付着物中の水銀、銅、亜鉛、鉄含量を比較して示したものである。銅、亜鉛についてみると水銀同様、矢出沢川水系は上流の2地点を除くと全般に高く、市街地河川の特徴が伺える。この中で水銀では低かった黄金沢川(KO-1)が銅では全地点中最も高く、亜鉛では蛭沢川(HI-1)最も高い。黄金沢川のCu含量が高いのは、この川の上流域に黄鉄鉱脈のあることが知られているので⁶⁾、その影響と思われる。蛭沢川の亜鉛含量が高いのは、亜鉛が一般的に生活排水中に多いことから、それだけ水質汚濁が著しいことを裏付けている。神川と浦野川水系の各地点は銅、亜鉛とも低く、銅が $20\sim 30\text{ppm}$ 、亜鉛 $120\sim 160\text{ppm}$ の範囲である。付着物中の鉄含量はおよそ $2\sim 4\%$ であり、最大値は最小値の2倍程度と変動は小さい。これは本来、鉄含量のバックグラウンドが高いので、人為的な影響による含量の変化が相対的にそれほど大きく表われて来ないためと思われる。

表3. 塩化第2水銀を用いた実験結果

	付着物の水銀量			
	実験区		対照区	
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/m}^2$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/m}^2$
実験開始時	0.04	34.7	-	-
実験終了時	8.06	6550	0.10	114

表4. 金属水銀を用いた実験結果

	付着物の水銀量			
	実験区		対照区	
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/m}^2$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/m}^2$
実験開始時	0.04	50.7	-	-
実験終了時	1.15	850	0.28	77.2

5. 室内実験による付着物への水銀の吸着

今回の調査で、市街地河川にかなりの水銀汚染の兆候がみられたが、汚染源についてはまだよくわかっていない。推定される汚染源の一つとして挙げられるのは家庭用の水銀体温計の破損により廃棄された金属水銀である。そこで河川に排出された金属水銀が一部水中に溶けて、どの程度石面付着物に吸着されるのか、水銀の吸着過程についての基礎的知見を得るため、簡単な室内実験を行った。実験結果を表3と表4に示した。表3は参考に行った塩化第2水銀による実験結果である。これによると実験開始から1週間目で、実験開始時の付着物の水銀含量 $0.04\mu\text{g/g}$ の約800倍の濃度になり急速に付着物に吸着されることがわかった。表4の金属水銀を用いた実験結果をみると実験1週間目で、開始時の17倍の $1.15\mu\text{g/g}$ と今回の調査で最も水銀含量の高かったYA-2地点の $1.07\mu\text{g/g}$ に近い値となった。ちなみに、この実験で付着物に吸着した水銀の

総量を計算するとおよそ $10\mu\text{g}$ である。1本の体温計の水銀量を 1g とすると、吸着したこの水銀量は体温計1本の10万分の1に過ぎない。このことは、いいかえれば、1本の体温計の水銀が水中に廃棄されると、かなりの長期にわたって、水質に影響をおよぼすことを示唆している。

おわりに

渡辺ら¹⁾は生活雑排水汚泥中にかなりの高含量の水銀を検出し、生活雑排水が流入するような市街地河川にも水銀汚染が見出される可能性を指摘したが、今回の調査においても、水銀のレベルが明らかに市街地河川、特に下流部において、上流部や郊外の河川より高く水銀による汚染状況が確認された。他の重金属でも同様だが水銀は特に毒性が高いので、汚染の傾向が認められる限り、水質保全の立場から等閑視することはできない。そのためには、水銀汚染の長期にわたるモニタリングが必要である。その手段の一つとして今回の調査に利用した付着物をモニターとし、付着物中の水銀含量を尺度に水銀汚染を相対的に評価する手法が有用である。今回は付着物の主要構成藻類が小型の珪藻類である付着物を対象として行ったが、*Cladophora*などの大型の高等藻類をモニターに選択すれば信頼性はさらに高まる。ただし、こうした大型の藻類には珪藻類に比べて、普遍的に存在する種類は少なく、また水銀の濃縮率が低いなどの不利な点もある。

今後、水銀体温計のほかに市街地河川の水銀のレベルを上昇させる汚染源として予測される廃棄水銀乾電池や歯科医の診療室からの排水⁷⁾などの影響について追及していくことが急務の課題である。

文 献

- 1) 渡辺義人・山本満寿夫：環境科学年報—信州大学。第13巻，80～86，1991
- 2) 渡辺義人・伊藤能子：信州大学環境科学論集。第10号，29～31，1988
- 3) 渡辺義人・渡辺圭子：昭和55年度信州の自然環境モニタリングと環境科学の総合化に関する研究。21～26，1981
- 4) 森山清・渡辺章・森泰・御園生善彦・荒屋敷秀俊：下水道協会誌。261号，31～41，1986
- 5) Hecky R.E., K. Mopper, P. Kilham and E.T. Degens: Marine Biology. 19, 323-331, 1973
- 6) 阿久津伊平：信州大学繊維学部研究報告。第9号，114～117，1958
- 7) 山中すみえ・田中界治・田中久雄・西村正雄：口腔衛生学会雑誌。26(4)，307～313，1977