

【資料】 40 年以上にわたる固定発生源周辺における

河川水、浮遊粒子状物質及び降下ばいじん中の重金属の 経年変化

八木 千聖 田子 博

The trends of heavy metals in River Water, Suspended Particulate Matter and Falling Dust around Stationary Source over 40 years

Chisato YAGI Hiroshi TAGO

1.はじめに

日本では、高度経済成長期に公害が大きな社会問題となった。富山県では、亜鉛製錬事業所から排出されたカドミウム (Cd) が神通川の水や流域の土壌を汚染し、食品濃縮の過程を経て腎臓障害・骨軟化症などの健康被害を引き起こした (青島ら、2006)。

群馬県では、亜鉛製錬事業所 (Zn 事業所) 周辺の汚染状況を把握するために、1970 年代から、Zn 事業所周辺の河川水質、浮遊粒子状物質 (SPM) 及び降下ばいじんを中心とした監視調査を継続している。近年においても、降下ばいじん中の Cd 降下量は、対照地点と比較すると、Zn 事業所周辺の調査地点で多い。また、河川水中の亜鉛 (Zn) 及び Cd 濃度は、Zn 事業所より下流の地点において高く、いまだ Zn 事業所からの影響があるのではないかと推測される。

本研究では、更なる有害物質の規制強化への社会的な動向を見据え、固定発生源に対し、より効果的かつ効果的な監視体制の構築及び効果的な行政指導の実現のために必要な情報の提供を目的として、初めて過去 40 年間以上にわたり蓄積された河川水、SPM 及び降下ばいじん中の重金属の調査結果についてとりまとめた。

2.調査方法

2.1. 調査地点

Zn 事業所とその周辺の調査地点 (河川: 8 地点、SPM: 4 地点、降下ばいじん: 4 地点) の位置関係を図 1 に示す。Zn 事業所は南から北に下る斜面

の中腹に立地しており、その東西方向は Zn 事業所を中心として若干下りの傾斜となっている。Zn 事業所の北側に、東西に流れる A 川と B 川がある。B 川は、A 川と合流し、さらに A 川は C 川と合流して流下している。河川の採取地点は図 1 の I~VIII である。地点 I~V は A 川の採取地点で、地点 I は、後述する Zn 事業所の冷却水が排出される B 川との合流地点より上流に位置し、II~V は、B 川が合流後の下流に位置する。地点 VI は A 川との合流地点より下流の C 川に設定されている。地点 VII、VIII は B 川の採取地点で VII は Zn 事業所の上流、VIII は下流である。群馬県環境白書によると、地点 IV 直下にある放流口から Zn 事業所の排水が、地点 VII と VIII の中間付近の排出口から冷却水が排出される (図 1)。

SPM の調査地点 (図 1 の①~④) は Zn 事業所を中心に東西南北に位置しており、①は Zn 事業所南側の斜面の上部、②は Zn 事業所北側の斜面下部、③は Zn 事業所東側、④は Zn 事業所から西側に位置している。

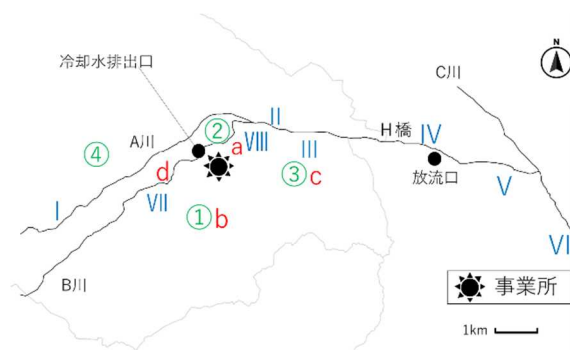


図 1 Zn 事業所及び調査地点の位置

降下ばいじんの調査地点(図1のa~d)もSPMの調査地点と似た配置になっており、地点aはZn事業所北側(斜面下部)、bはZn事業所南側(斜面上部)、cはZn事業所東側、dはZn事業所西側にある。地点dはSPMの④と比較してZn事業所に近い。

なお、調査地点周辺にはZn事業所の他に同様の物質を排出する事業所の存在は確認されていない。

2.2. 調査方法

2.2.1 測定方法及び調査結果の採用値

河川、SPM及び降下ばいじんの調査結果は、群馬県が発行する、「公害の状況に関する年次報告」、「環境白書」、「公共水域水質測定結果」及び当所で保有するデータから引用した。調査期間が長期にわたっているため、測定方法については、古い記録の保存がない。そのため、過去の測定方法は不明であるが、当該調査は群馬県で1973年度以降継続して環境白書に掲載している内容であるため、本報告ではデータに継続性があるとした。また、各調査結果は、各年度の平均を年平均として算出していた。

今回の調査結果の引用元は、群馬県で公表している資料であり、生データの記録の保存はなかった。そのため、引用元の資料に掲載されている調査結果が報告下限値未満(報告下限値:資料掲載者が設定している下限値)の場合には、報告下限値を採用した。なお、河川水質については、測定年度によって設定されている報告下限値が異なっているが(図2:報告下限値を採用する場合に白抜き)、2001年度以降、報告下限値は、環境基準値の1/10で設定されている。

2.2.2 河川

河川水は、重金属のうちZn、Cd、銅(Cu)、砒素(As)、鉛(Pb)及び水銀(Hg)の項目を調査した。2020年度時では、Zn、Cd、Cu、As、Pbの項目について、工場排水試験方法に従い前処理後に(JIS K0102 5.5)、誘導結合プラズマ質量分析法を用いて分析を行った(それぞれJIS K0102 53.4、52.5、55.5、61.4、54.4)。Hgの項目については、還元気化原子吸光法により分析を行った(JIS K0102 66)。

2.2.3 SPM

試料は、「浮遊粒子状物質に係る測定方法について(環境庁告示)」に従い、ローボリュームエアサンプラーにより、SPMを石英繊維フィルターに捕集する方法で採取した。試料採取は毎月行い、各月とも連続する平日4日間大気を採取した。SPM質量濃度は、ウルトラマイクロ天秤計を用い定量した。

SPM中Cdは「有害大気汚染物質測定方法マニュアル 平成31年3月 第5部 第1章 大気粉じん中の重金属類の測定方法(多元素同時測定方法)」に従い、誘導結合プラズマ質量分析法により、定量分析した。

なお、①~③の3地点は1973年度から、④は2009年度からの調査結果が確認され、これらを取りまとめた。

2.2.4 降下ばいじん

試料の採取及び測定は、「衛生試験方法・注解(2020)」に従い、口径が20.7cmのダストジャーを用いた方法により行った。試料の採取は毎月1ヶ月間である。ばいじんの測定及びCdの定量結果とダストジャーの捕集面積から降下ばいじん及びCdの単位面積あたりの降下量を算出した(衛生試験方法・注解(2020))。

なお、4箇所の測定地点のうち、3地点a、b、cは1973年度から、地点dは2001年度からの調査結果が確認され、これらを取りまとめた。

3. 結果及び考察

3.1. 河川水質の経年変化

1977年度から2020年度までの河川の8地点(I~VIII)におけるZn、Cd濃度(年平均)の経年変化を図2に示す。Cdのグラフには値の変動がない部分があり、これは年平均が報告下限値であったためである。

Znについては、Zn事業所近傍の環境基準点であるH橋地点(図1)に適用される環境基準値0.03mg/L(以降、単に環境基準値)と比べて、Zn事業所の上流に位置する地点I及びVIIはそれを下回る低濃度で推移し、大幅な変動は確認できなかった。最下流の地点VIは、上流の地点である地点I、VIIと類似した濃度の推移を示しており、有意に高濃度ではなかった。Zn事業所直下の地点VIIIにおいては、調査を通して高い濃度を示して

おり、ほとんどの年で環境基準値を超過している。1990 年度から 2006 年度にかけてはそれ以前と比較して、濃度の上昇が確認されたが、2007 年度以降は減少しているように見える。2015 年度以降は環境基準値を超過している年が多いものの、比較的低い濃度のまま推移している。A 川合流直後の地点 II の調査期間を通した平均値 0.056 mg/L は、Zn 事業所より上流の地点 I 及び VII の 0.030 mg/L、0.026 mg/L と比較して高く、地点 II は環境基準値を超過する年が複数確認された。地点 VIII より上流における Zn 事業所の排水は冷却水のみであり、Zn 事業所排水は 2.1 で述べたように地点 VIII より下流において排出されている。そのため、地点 VIII 及び A 川合流後の地点 II の Zn 濃度は、Zn 事業所による過去の環境汚染が影響していると考えられる。

PRTR データによると、Zn 事業所から公共水域への Zn の排出量は 1100 kg/年であった 2005 年度以降減少し、2010 年度から 2020 年度では、平均 270 kg/年程度の横ばいとなっている。PRTR 制度による公共水域への排出量は、一般的には排水濃度と排水量の積から算出される。Zn の排出量は 2005 年度以降減少しており、Zn 事業所からの排水の放流口の直下である地点 V の Zn 濃度の経年変化と PRTR データの相関を確認したところ、相

関係数 0.51 であり、有意な相関 ($p < 0.05$) があった。ただし、地点 V より上流かつ Zn 事業所より下流にある地点 II、III、IV においても 2006 年度以降において減少する傾向が見られ、同様の相関係数は、それぞれ有意ではないが、相関のある傾向が見られた。従って、地点 V の Zn 濃度が、近年の PRTR データ（排水）と相関を示したのは、両者に因果関係があるというよりは、むしろ単純にどちらのデータも経年的には減少傾向にあるためと考えられた。

Cd は、地点 VIII で 2012 年度に環境基準値 0.003 mg/L（2011 年の法改正による環境基準の変更：0.01 mg/L→0.003 mg/L）を超過している。1977 年度から 1990 年度までの結果と 2001 年度以降の結果を比較すると、Zn と同様に 2001 年度から 2010 年度まで、濃度の上昇傾向が確認されたが、それ以降は減少に転じている。2013 年度以降は環境基準値を超過することなく、比較的低い濃度のまま推移している。また、鎌田ら（1977）によると、普通の河川では、Zn と Cd 濃度にあまり相関が見られないが、Zn 鉱山の鉱業排水中には Zn とともに高濃度の Cd が含まれており、この排水の影響を強く受けた河川水では、両元素の含有量相互の間には強い正の相関がある。今回の調査においても図 3 のとおり、調査期間を通して地点 VIII の Zn

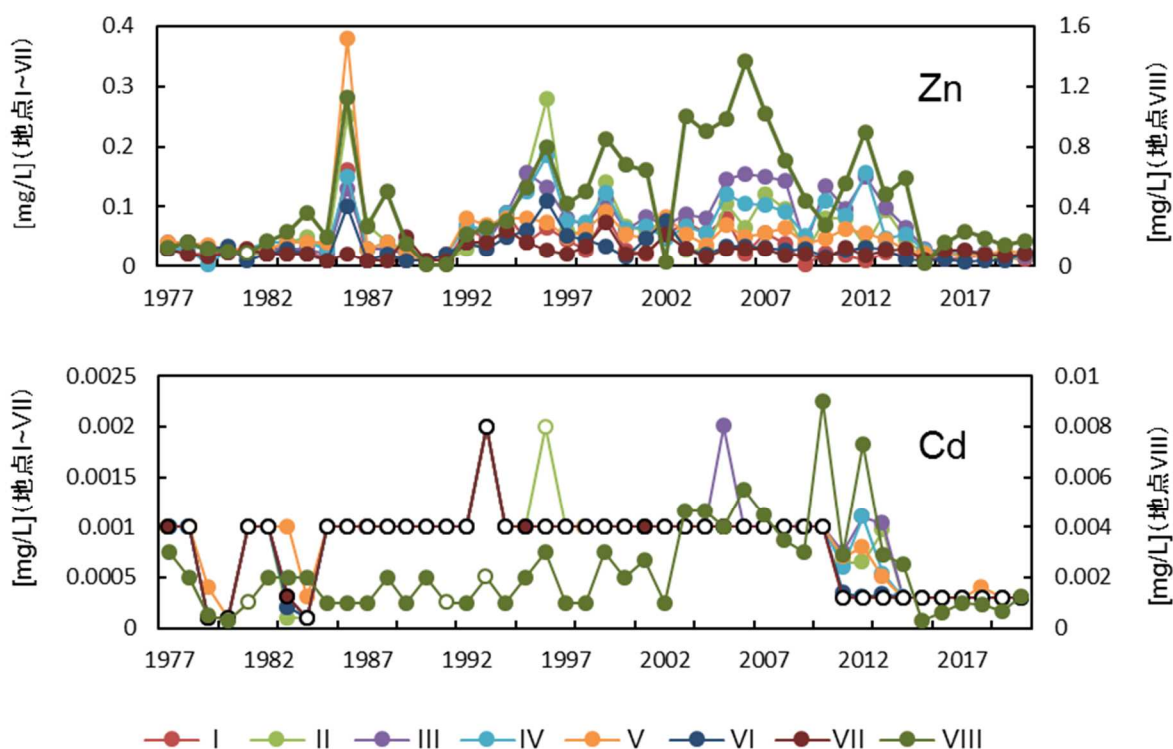


図 2 河川水中の Zn（上段）、Cd（下段）の濃度の推移 白抜きは報告下限値

濃度とCd濃度には、正の相関関係が認められた。従って、地点 VIII の河川水は Zn 事業所からの影響を受けていると考えられる。しかしながら、前述のとおり地点 VIII より上流の Zn 事業所からの排水は冷却水のみであり、この排水による影響とは考えにくく、これは Zn 事業所による過去の汚染が影響している可能性がある。なお、Cd は報告下限値未満であることが多かったため、図 3 では、その場合データを除去し、また、PRTR データと各地点における河川中 Cd 濃度の関係については、十分な検討ができないと判断し、考察対象として除外した。

Zn、Cd 以外の Cu、Pb、As および Hg については、以前から低濃度で推移しており、近年ではほぼ全調査地点で報告下限値未満であり、Zn 事業所の影響はほとんど認められていない。

3.2 SPM 中 Cd 濃度の経年変化

SPM 濃度は 1970 年代から徐々に減少し、近年は年平均が 0.01 mg/m^3 超程度で推移している。これは Zn 事業所近傍に限ったことではなく、県内の他地域においても同様の挙動を示している（環境展望台、2022）。

濃度が低下し、報告下限値が引き下げられた 2002 年度以降の SPM 中 Cd 濃度の経年変化を、図 4 に示す。全地点において 2002 年度以降、減少傾向であり、2011 年度頃から現在まで横ばいとなっている。ほぼすべての年度について、地点③は他の地点より濃度が高かった。これは、気象条件等により Zn 事業所から東西方向に影響が出やすく、地点③は東側近傍に位置するためであると考えられる（飯島ら、2005）。

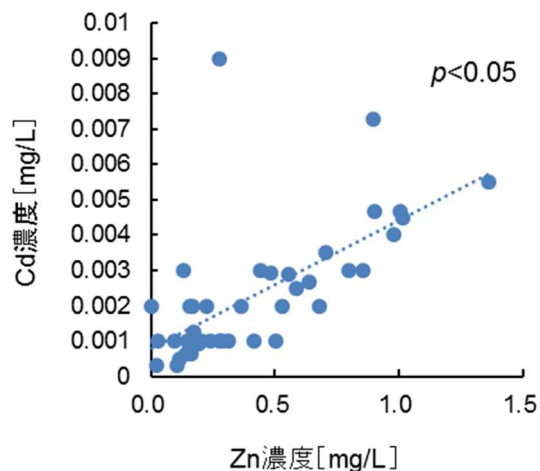


図 3 河川中 Zn と Cd の相関関係（地点 VIII）

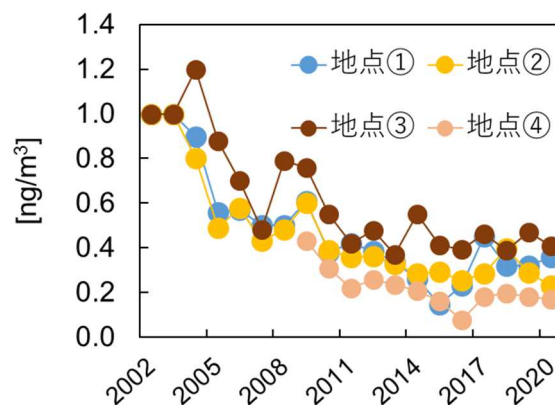


図 4 SPM 中 Cd 濃度の経年変化

3.3 降下ばいじん中の Cd 降下量の経年変化

1973 年度から 2020 年度までの Cd 降下量と、PRTR データによる、2001 年度から 2020 年度までの Zn 事業所からの Cd の大気への年間排出量の経年変化を図 5 示す。Cd 降下量は、全体の調査期間を通じて、斜面上に位置する地点 b は他地点より低濃度で推移していた。一方、SPM 中 Cd 同様に、Zn 事業所東側の地点 c は、齊藤ら（2013）が示しているとおり、Zn 事業所からの影響を受けやすい地点であり、全調査期間を通して相対的に高い値を示していた。特に、2002 年度から 2008 年度までの値は、1970 年代と同程度もしくはそれ以上の値であった。2009 年度以降、降下量は低下し、最近では他地点とほぼ同じ値で推移している。また、降下ばいじん量が顕著に高かった 2019、2020 年度でも、Cd 降下量に特別の変化は確認できなかった。

PRTR データによる Zn 事業所からの Cd の大気への年間総排出量と Cd 降下量の経年変化を比較すると、いずれも 2003 年度から 2013 年度までは減少傾向であったが、有意な相関関係は認められなかった。

4.まとめ

本研究によって、河川の水質は、調査開始の 1977 年度から 2020 年度の調査を通して、Zn 事業所直下の地点 VIII では Zn 及び Cd は他地点より高い濃度で推移していることが分かった。2015 年度からは比較的低い値を維持しているが、Zn 濃度は環境基準値を超過していることが多い。これは Zn 事業所の過去の汚染の影響によるものと考えられ、排水口の直下を含め、他地点は低濃度で推

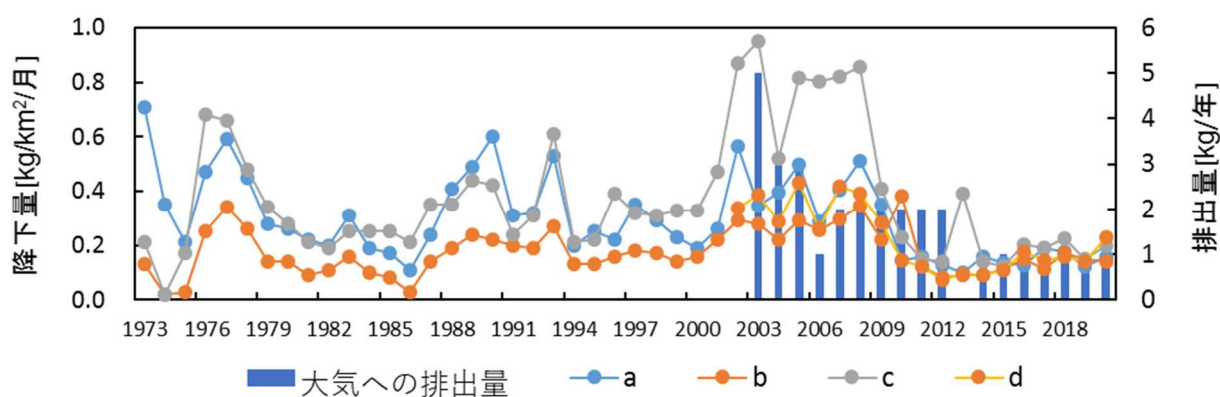


図5 降下ばいじん中Cd降下量およびPRTRデータによるZn事業所からのCdの大気の年間総排出量の経年変化

移していることから、現状ではZn事業所による河川水への影響は小さい。

今回の結果により、過去40年以上の調査において、河川中及び大気中のCdは2010年度から2020年度の10年程度の期間、改善傾向にあることが分かった。河川水中のCu、As、Pb、Hgについては、Zn事業所に起因する濃度の上昇は確認できなかったため、Zn事業所から排出されるZn及びCdの監視調査は引き続き必要であるが、それ以外の項目については、今後、測定体制の見直しも考えられる。また、大気中のCdに関する調査については、東側以外の測定地点の省略や、また、SPMを含む全浮遊物質を測定対象としている有害大気汚染物質モニタリング調査は当該地点を含む県内各所で実施されているため、対照地点のある当該調査によりSPM調査を代替するなど、効率的な監視体制への改善も可能であると考えられる。

一方、Zn事業所からの影響について、調査地点の見直し等による、より効果的な監視体制を構築するためには、河川及びばい煙中の重金属の挙動を解析することなどが今後必要となると考えられる。

謝辞

本調査の実施にあたり、ご協力いただいた環境事務所および関係者の皆様に感謝申し上げます。

文献

青島恵子, 加藤輝隆, 加須屋寛. 2006. 環境カドミウム曝露による腎影響評価:富山県神通川流域の45~56歳男女住民を対象とした2000-2002年調査成績. 日衛誌, 61:69-80.

群馬県. 1986-2000. 環境白書. 群馬県環境森林部環境政策課.

群馬県. 1974-1980. 公害の状況に関する年次報告.

群馬県. 1977-1999. 公共用水域水質測定結果.

飯島明宏, 堀越壮一, 田子博, 熊谷貴美代. 2005.

固定発生源周辺地域における粒子状物質の動態解析に基づく効果的な事業所監視方法の提案. 群馬県衛生環境研究所年報, 37:31-40.

鎌田政明, 大西富雄, 坂元隼雄. 1977. 低汚染の河川水におけるカドミウムの分布. 日本化学会誌, 1977(1):35-41.

環境省. 第15回「化学物質と環境に関する政策対話」, <https://www.env.go.jp/chemi/communication/seisakseisak/siryou/15.html> (2022.8閲覧).

環境省. 2012. リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート. <https://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet.html> (2022.8閲覧).

環境展望台. https://tenbou.nies.go.jp/gis/monitor/?map_mode=jpn_env_atmosphere (2022.8閲覧).

経済産業省・環境省. 2019. PRTR 排出量等算出マニュアル第4.2版第II部, 88.

齊藤由倫, 中曽根佑一, 熊谷貴美代, 一条美和子, 田子博. 2013. 固定発生源周辺における降下ばいじん中重金属の動態解析. 群馬県衛生環境研究所年報, 45:21-29.