〈調査報告〉

岡山県吉井川、旭川、高梁川の元素を指標とした水質評価

猶原 順* 川野豊明* 藤原和正*

Characterization of Water in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River
that Used Element as Indicator

Jun NAOHARA*, Toyoaki KAWANO* and Kazumasa FUJIWARA*

*Research Institute of Technology, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Okayama, 700-0005 Japan

Abstract

Eleven elemental concentrations (Na, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg, Pb) of water of three river systems (the Yoshii River, the Asahi River and the Takahashi River) in Okayama Prefecture were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). A difference of each element concentration by river system was identified. In the Yoshii River, the elements (Mn, Fe, Cu, Zn and Cd) were significantly higher than those in other rivers (the Asahi and the Takahashi River). In the Asahi River or the Takahashi River, no element was significantly higher than the other rivers. Different characteristics of elements among the three river systems were recognized. The elements increase according to increase in flow rate. Especially, the coefficient of correlation on relationship between distance from mouth of river and elements (Cr, Cu and As) concentration in river was high. Elemental concentrations of every determined site were not over the water quality criteria concentration of tap water.

Key words : ICP-MS, river water, elemental concentration

1. はじめに

水道水は河川等表流水や地下水を原水としているため、種々の物質を溶解している。特に都市近郊の河川のほとんどは人間の排出する様々な物質によって汚染されている。現在では日本の河川において顕著な汚染は減少したようにみえるが、潜在的な汚染の危険性は今でも広く存在するといわれている。水道水はこのような河川から取水しており、河川の水質を常に把握しておくことは大変重要である。水道水の水質基準は平成4年12月に改定され、健康に関する項目と水道水が有すべき性状に関する項目を30年ぶりに拡大強化した。また、将来にわたって水道水の安全性の確保に万全を期するとともに、水道水に対する国民のニーズの高度化に対応して水質基準を補完する項目を設定した¹⁾。

岡山県内を北の中国山地から南の瀬戸内海まで流れている吉井川、旭川、高梁川は、3河川とも河川流域の自然条件や気候は類似している。吉井川は中国山地の恩原高原に源を発し、中流域の津山市を流れ岡山県の東部を北から南に流下し児島湾に流れ込み、総延長133km、流域面積2060km²の一級河川である。旭川は中国山地の蒜山高原に源を発し、岡山県の中央部を北から南に流

下し、下流域の岡山市の中心部を流れ吉井川と同じく児島湾に流れ込み、総延長142km、流域面積1800km²の一級河川である。高梁川は鳥取県との県境に位置する花見山に源を発し、岡山県の西部（一部広島県東部：支流）を北から南に流下し、下流域の倉敷市を流れ瀬戸内海に流れ込み、総延長111km、流域面積2670km²の一級河川である。3河川とも源流部、上流部、中流部はいずれも山間部を流下している。また、下流部はいずれも沖積平野を形成し、瀬戸内海へ流れ込んでいる。これらの河川は主に下流部にある都市の水道水源として利用されており、吉井川と旭川は岡山市の、高梁川は倉敷市の上水道源として利用されている。

現在、水道水の水質基準は、Cd : 0.01 mg · l⁻¹, Hg : 0.0005 mg · l⁻¹, Se : 0.01 mg · l⁻¹, Pb : 0.05 mg · l⁻¹, As : 0.01 mg · l⁻¹, Cr⁶⁺ : 0.05 mg · l⁻¹, Zn : 1.0 mg · l⁻¹, Fe : 0.3 mg · l⁻¹, Cu : 1.0 mg · l⁻¹, Na : 200 mg · l⁻¹, Mn : 0.05 mg · l⁻¹以下と決められているが、これらの濃度が全ていつでも満たされているとは考えにくい。特に、河川の水系や季節により大きく異なることが予想される。さらに、これら以外の有害な元素についてはその濃度は公表されておらず、これらの元素のモニタリングも必要であると思わ

* 岡山理科大学技術科学研究所 〒700-0005 岡山市理大町1-1

れる。

本実験では、環境試料中の元素分析²⁻⁴⁾に多用されるようになってきた高周波誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて、水道水源となっている岡山県吉井川、旭川、高梁川の河川水中の有害元素濃度を測定した。ICP-MSは高感度で、検出限界がppb～pptであり、かつ精度良く正確に測定ができる。また、高感度であるが故にAASやICP-AES⁵⁾が必要である元素の濃縮作業が不要である点により、河川水中の元素のモニタリングには最適の機器である。この元素分析により、河川水中の元素の濃度の水系による差や河川の流下に伴う元素濃度の変化を調べ、河川水の水質の評価を行い、3河川の元素の特徴を明らかにした。

2. 試料及び方法

2.1 採水

河川水の採水は比較的晴天が続く、水質及び水量が安定していた期間に、岡山県内の環境基準点⁶⁾及び一般調査用地点の中から地点を選択し行なった。採水は1996年5月2日、3日(春)、7月30日、8月1日、5日(夏)、11月13日、19日、20日(秋)に、Fig. 1に示す73地点より採水した。詳細は以下の通りである。吉井川水系：1～27、旭川水系：28～48、高梁川水系：49～72。吉井川の本流採取地点は、1, 2, 11, 12, 17, 19, 20, 21, 22, 23の計10地点、支流採取地点は3～10, 13～16, 18, 24～27の計17地点。旭川の本流採取地点は、28, 29, 31, 33, 35, 37, 42～48の計13地点、支流採取地点は30, 32, 34, 36, 38～41の計8地点。高梁川の本流採取地点は、49, 53, 54, 57, 59, 60, 65, 69～72の計11地点、支流採取地点は50～52, 55, 56, 58, 61～64, 66～68の計13地点。採水には布バケツを用い、

Fig. 1 Sampling points of Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

原則的に橋の上から流心の水を採取した。堰、川幅の広い地点では岸から流れの速い部分の水を採取した。採水の部位は水深の2割程度の深さとした^{7,8)}。採取した水は現地でpH、電気伝導度(EC)、水温を測定した後、ポリエチレン製容器に入れて、クーラーボックスで低温に保ち、実験室に持ち帰った。

2.2 前処理

採取した河川水100mℓに有害金属測定用硝酸(関東化学)を2mℓ加え、200mℓのメスフラスコで定容とした。それをNo.5Aろ紙(東洋ADVANTEC)でろ過し、良く振ってポリエチレン製容器に入れ、冷蔵保存した。実験に使用した水は全て、イオン交換・蒸留後、Milli-Q-Labo(MILLIPORE)でろ過・精製したものをを用いた。実験に使用した器具は全て、0.1M硝酸に24時間浸漬した後、水道水、イオン交換・蒸留した水、イオン交換・蒸留・Milli-Q-Labo(MILLIPORE)でろ過・精製した水の順で3回ずつすすぎ、乾燥したものをを用いた^{9,10)}。

2.3 測定方法

pHの測定装置は、ガラス電極式水素イオン濃度計(pH METER D-13, HORIBA)を用いた。電気伝導度、水温の測定装置は、電導率メーター(CONDUCTIVITY METER ES 12, HORIBA)を用いた。

元素の測定には、ICP-MS(セイコー電子工業株式会社・SPQ6500)を用い、イオン交換・蒸留・Milli-Q-Labo(MILLIPORE)でろ過・精製した水と標準溶液の2点検量線法によりNa, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg, Pbの11種の元素について測定した。測定条件をTable 1に示した。標準溶液は、原子吸光法用

Table 1 ICP-MS operating conditions

Inductively coupled plasma RF-power	: 1.2 Kw
Plasma gas flow-rate	: 15.3 ℓ・min ⁻¹
Aux gas flow-rate	: 16.2 ℓ・min ⁻¹
Carrier gas flow-rate	: 0.38 ℓ・min ⁻¹
Sampling depth	: 12 mm
Mass spectrometer pressure	: 4×10^{-6} torr
Accumulation	: 50 times
Channel width	: 3 channel
Repetition	: 1 time
Dwell time	: 50 ms

1000mg・mℓ⁻¹標準溶液(関東化学)を各種元素の存在量に合わせて希釈して作成した。標準溶液の調整は、干渉を起こす元素同士が混在しないような組み合わせを考慮し、6つのグループに分けてグループ(A: Na, B: Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, C: Fe, D: As, E: Se, F: Hg)別に測定を行った。試料水に加えた硝酸の影響を補正するため、ブランク溶液、標準溶液には河川水と同じ硝酸濃度になるように有害金属測定用硝酸(関東化学)を加えた。ICP-MSの時間変化に伴う感度変化を補正するために、試料測定の最初と最後に標準溶液を測定した。感度の変化が時間変化に比例するとみなし、標準溶液のイオン強度の比によって補正を行った。

水標準試料NIST1643c, NRC SLRS-2中の元素を報告した⁹⁾様に、一部Cdなどのように保証値と測定値がずれる元素もあるが、試料を希釈するなどの操作を行い

ずれの元素についても保証値と一致した。

3. 結果及び考察

水系別の pH, EC 及び各元素平均濃度を Table 2 に示した。表中の「平均値 a, b, c」の「a, b, c」は各平均濃度

Table 2 Average and standard deviation of elements in the Yoshii River, the Asahi River and Takahashi River

Elements	Yoshii River		Asahi River		Takahashi River	
(ng/ml)	Average	S.D.	Average	S.D.	Average	S.D.
Na	3268 ^a	1639	4059 ^b	1876	4675 ^c	612
Cr	0.365 ^a	0.312	0.372 ^a	0.960	0.806 ^b	0.563
Mn	16.1 ^a	30.5	6.05 ^b	10.5	7.63 ^c	20.6
Fe	72.0 ^a	75.6	45.0 ^b	18.5	44.7 ^b	28.5
Cu	2.11 ^a	1.37	1.49 ^b	1.19	1.62 ^b	1.09
Zn	10.6 ^a	23.1	1.88 ^b	2.7	0.597 ^c	0.842
As	0.630 ^a	0.418	0.732 ^a	0.439	1.09 ^b	0.815
Se	0.087 ^a	0.139	0.087 ^a	0.116	0.084 ^a	0.076
Cd	0.032 ^a	0.042	0.014 ^b	0.015	0.015 ^b	0.010
Hg	0.029 ^a	0.051	0.035 ^a	0.020	0.042 ^b	0.051
Pb	0.853 ^a	0.847	0.765 ^a	1.423	0.449 ^b	0.612
EC ($\mu\text{S/cm}$)	111 ^a	59.7	107 ^a	55	159 ^b	55.5
pH	7.45 ^a	0.78	7.73 ^b	0.66	8.18 ^c	0.51

a, b, c Average values in the same line follows by different letter are significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test

に差があるかどうかを示しており、例えば、Naでは、各河川の平均値はいずれも差があり、3268^a ng・m⁰・l⁻¹、4059^b ng・m⁰・l⁻¹、4675^c ng・m⁰・l⁻¹と表した。また、Crでは吉井川：0.365^a ng・m⁰・l⁻¹と旭川：0.372^a ng・m⁰・l⁻¹が平均値に差が認められず、高梁川：0.806^b ng・m⁰・l⁻¹が前者の2河川と差が認められた。

以下、各項目について詳しく述べる。

3.1 pH 及び EC

pHの変化をFig. 2に示した。3河川とも春には流下に伴う大きな変化はみられず、夏に大きな変化がみられた。特に、吉井川と高梁川では上流部より下流部でpHは高くなり、上流部でpH6~7であったものが、下流部ではpH8~9となった。本流と比較して支流では、同じか低い値を示し、特に、吉井川の上流部分と中流部分の支流ではpH5~6と低い値となった。

3河川の平均値の差の検定を行った結果、3河川とも

Fig. 2 Changes in pH in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

に有意な差が認められ、平均pHは高梁川>旭川>吉井川の順であった。これは、3河川が流下する地質に由来していると考えられ、特に石灰岩地帯を流下する高梁川では常にpH7.0以上であった。

pHを変化させる因子として、pH5以下の酸性を示す場合、植物の遺体の不完全な分解によって生ずる腐植酸を含む場合と、酸性の温泉や、硫化物を産出する鉱山の排水等が考えられる。pH8以上のアルカリ性を示す場合、海水の遡上によるものと、アルカリ温泉の混入、石灰岩の割れ目を通する地下水の流入等が考えられる¹¹⁾。また、湖沼水などの停滞水で炭酸同化作用のため、pHが8以上になることもある⁸⁾。旭川では、夏に急激にpHが高くなる地点があるが、これは、ダム湖の湖水を採水しており、高くなったものと考えられる。

pHの水道水が有すべき性状に関連する項目の水質基準¹²⁾は5.8~8.6、快適水質項目の目標値は7.5程度と定められている。この水質基準を満たしていない地点は、本流では高梁川の4地点あったが、いずれもアルカリ側でわずかに基準値を越えていた。

ECの変化をFig. 3に示した。ECはいずれの河川とも上流部で100 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であるが(吉井川の支流ではやや高め)、流下に伴い、いずれの河川のいずれの季節においても増加した。本流と比較して支流では、同じか高い値を示し、特に、吉井川の上流部分と中流部分の支流では数倍高い値となった。

3河川の平均値の差の検定を行った結果、平均ECは高梁川 ($159.1 \pm 55.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^0 \cdot \text{l}^{-1}$) > 吉井川 ($111.1 \pm 59.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^0 \cdot \text{l}^{-1}$) = 旭川 ($107.2 \pm 55.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^0 \cdot \text{l}^{-1}$) となった。

Fig. 3 Changes in EC in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

3.2 水質基準項目 (健康に関する項目)

3.2.1 Cd

Cdの変化をFig. 4に示した。Cdの平均値は、吉井川 0.032 ng・m⁰・l⁻¹、旭川 0.014 ng・m⁰・l⁻¹、高梁川 0.015 ng・m⁰・l⁻¹であった。Rileyら¹³⁾は0.003 ng・m⁰・l⁻¹、岩下ら³⁾は河川水中のCd濃度を0.003 ng・m⁰・l⁻¹と報告している。本実験の結果は、Rileyらの値より低いものの岩下らの値の7-8倍程度となった。吉井川では春に流下に伴い濃度は増加したが、夏、秋では一定で

Fig. 4 Changes in Cd in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

あった。吉井川の中流域の支流の金剛川で高い値を示した。金剛川流域には口ウ石を産出する鉱山があり、鉱山排水が流入したことで濃度が高くなったと考えられる。旭川、高梁川では秋に高い傾向であった。吉井川、旭川、高梁川ともに有意な差が認められ、吉井川>高梁川>旭川の関係であったが、吉井川が他の河川の2倍程度の平均濃度になった理由は、中流域の金剛川で高かったことによると考えられる。森下ら¹⁴⁾は、利根川: $0.0584 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ 、荒川: $0.0484 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ 、那珂川: $0.0426 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ と報告しており、利根川と那珂川、荒川と那珂川で有意な差が認められた。このことは、本実験の水系により濃度に有意な差が生じている結果と一致した。

亜鉛鉱はすべて少量のCdを含んでおり、普通Cd¹⁵⁾は亜鉛精錬の副産物として作られる。地表水や地下水中のCdは亜鉛含量の1/100~1/150といわれている。Cdの主要な用途は合金、はんだの製造、板金、顔料、合成樹脂の原料の安定化剤、蓄電池等である。水中への由来は、亜鉛鉱山からの流出水、亜鉛精錬所や金属工業、メッキ工場、ゴミ焼却場の排水などである。Cdは、原水中では通常ごくわずかで、水道水中でのCd濃度は普通非常に低く、 $0.001\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ 以下である。

Cdの最大値は吉井川の支流の金剛川で $0.24\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であった。Cdの健康に関連する項目の水質基準¹²⁾は $10\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 以下と定められている。すべての地点でこの基準値以下の値であった。

3.2.2 Hg

Hgの変化をFig. 5に示した。Hgの平均値は、吉井川 $0.029\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、旭川 $0.035\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、高梁川 $0.042\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であった。Rileyら¹³⁾は河川水中のHg濃度を $0.07\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ と報告しており、いずれもこの値より低い値であった。吉井川ではいずれの季節も流下に伴い増加傾向であった。旭川、高梁川では $0.01 \sim 0.1\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 程度とほぼ一定であった。旭川、高梁川では季節による変動はほとんど見られなかったが、吉井川では夏に高く秋に低い傾向が見られた。吉井川、旭川と比較して高梁川では有意に高い値を示し、高梁川>旭川=吉井川の関係であった。

Hgの最大値は夏の吉井川の最下流部の採取地点1の鴨越堰の $0.38\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であった。Hgの健康に関連する項目の水質基準¹²⁾は $0.5\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 以下と定められ

Fig. 5 Changes in Hg in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

ている。すべての地点でこの水質基準を満足していた。

3.2.3 Se

Seの変化をFig. 6に示した。Seの平均値は、吉井川 $0.087\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、旭川 $0.082\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、高梁川 $0.084\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であった。3河川の平均濃度はほぼ同程度であった。Rileyら¹³⁾は $0.2\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ と報告しており、いずれもこの値より低い値であった。3河川とも流下に伴いSe濃度は増加した。

猶原ら¹⁶⁾は55種類のミネラルウォーター中のセレン含有量を測定し、平均濃度が $0.25\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であり、最大値が $3.12\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であることを報告している。今回測定した3河川中のSe濃度はミネラルウォーター中の濃度より低い値であった。これはミネラルウォーターが地下水由来のものが多く、より岩石中のSeを溶解していたものと考えられる。

自然水中のSe¹⁵⁾は、普通、亜セレン酸塩やセレン酸塩として存在する。世界各地の調査によると、その濃度は、ほとんどの場合 $10\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ をかなり下回っているが、黄鉄鉱(FeS_2)の鉱床付近のようにSeを含有する土壌からの流出水には、高濃度に検出されることもある。昭和53年8月31日付厚生省環境衛生局水道環境部長通知「水質基準に関する省令の改正について」によると、工場排水や鉱山排水で、Seを含有するおそれのあるものが流入する水源から取水する水道では、Seのモ

Fig. 6 Changes in Se in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

ニタリングをすることとなった。

Se の最大値は、吉井川の中流域の支流の金剛川で $0.66\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であった。Se の健康に関連する項目の水質基準¹²⁾は $10\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 以下と定められている。すべての地点でこの水質基準を満足していた。

3.2.4 Pb

Pb の変化を Fig. 7 に示した。Pb の平均値は、吉井

Fig. 7 Changes in Pb in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

川 $0.853\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、旭川 $0.756\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、高梁川 $0.449\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であった。Riley ら¹³⁾は $3.0\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、岩下³⁾は $0.01\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ と報告している。Riley らの値より低いものの岩下らの値の50倍程度となった。3河川とも季節による変動と、流下に伴う変動が大きく、吉井川上流域の支流では本流より濃度が高い傾向が見られた。しかし、他の河川では本流、支流ともに同程度であった。吉井川、旭川と比較して高梁川では有意に低い値を示し、吉井川 = 旭川 > 高梁川の関係であった。

Pb¹⁵⁾は地殻の構成成分であり、その平均濃度は約 $16\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ で、多くの鉱石中に存在する。Pbは種類の工業製品中に添加物、不純物として含まれているため、環境中に広く分布している。水道水中に検出されるPbは、多くの場合使用している鉛管からの溶出によるものである。

Pbの最大値は、夏の旭川の下流部の採取地点29の乙井手堰で $9.11\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であった。Pbの健康に関連する項目の水質基準¹²⁾は $50\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ と定められている。すべての地点でこの水質基準を満足していた。

3.2.5 As

Asの変化を Fig. 8 に示した。Asの平均値は、吉井川 $0.630\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、旭川 $0.732\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、高梁川 $1.09\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であった。Riley ら¹³⁾は $1.0\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、岩下³⁾は $0.40\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ と報告している。Riley らの値より低く、岩下らの値と同程度であった。石黒ら¹⁷⁾は、地下水のヒ素を分析しており、Total Asとして $0.044 \sim 0.260\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ と報告している。この井戸水は汚染を受けている井戸であり、高濃度となった特殊な例といえる。3河川とも流下に伴いAs濃度は増加したが、季節による変動は見られなかった。3河川の平均値の差の検定を行った結果、3河川ともに有意な差が認められ、高

Fig. 8 Changes in As in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

梁川 > 旭川 > 吉井川の順になった。

元素としてのAs¹⁶⁾は不溶性で毒性も弱い、ヒ素化合物はきわめて有毒である。多くのヒ素化合物は水溶性であるため、Asによる水質汚染が起きる。Asは自然界に広く分布し、通常、口にする多くの食品にも微量のAsが含まれていて、穀類・野菜・肉類は $0.01 \sim 1.0\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}$ 程度、魚介類は $0.2 \sim 18\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}$ 、海藻類では $10 \sim 60\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}$ と比較的多くなっている。人間の1日のAs摂取量は地域、食習慣、水質環境等によっても変動し、日本人の平均摂取量は $100 \sim 400 \mu\text{g} \cdot \text{日}^{-1}$ という報告もある。人間の場合には平均して $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ のオーダーで体内に常在する微量成分であるが、必須であるかどうかは証明されていない。地下水や地表水にも含まれていることがあり、日本ではバックグラウンド値としては土壌 $3 \sim 10\text{ppb}$ 、海水 $3 \sim 10\text{ppb}$ 、雨水 $0 \sim 14\text{ppb}$ とごく微量であるが、ニュージーランドの温泉では高濃度のAsが検出されているという報告もある。しかし、一般的には鉱山・染料・製革などの工業排水、特に銅鉱山排水中に、また農薬等の中にもヒ素化合物が使われているものもあり、これらが汚染源となることもある。ヒ素化合物による水質汚染については、自然由来では量的な変動は少ないが、工業排水や農薬による場合は顕著な変動をする。なお、Asの水中での形態は複雑で未知の分野が多い。

Asの最大値は、夏の高梁川の下流部の採取地点50の霞橋の $5.10\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であった。Asの健康に関連する項目の水質基準¹²⁾は $10\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 以下と定められている。すべての地点でこの水質基準を満足していた。

3.2.6 Cr

Crの変化を Fig. 9 に示した。Crの平均値は、吉井川 $0.365\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、旭川 $0.372\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ 、高梁川 $0.806\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ であった。Riley ら¹³⁾は $1.0\text{ng} \cdot \text{m} \ell^{-1}$ と報告しており、いずれもこの値より低い値であった。吉井川ではいずれの季節においても流下に伴い濃度は増加したが、他の河川では流下に伴う濃度の変動はほぼ一定であった。吉井川、旭川と比較して高梁川では有意に高い値を示し、高梁川 > 旭川 = 吉井川の関係であった。

Cr¹⁵⁾は二価、三価、六価のものが存在するが、二価の

Fig. 9 Changes in Cr in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

ものは不安定で三価に酸化されるため、三価、六価が一般的である。特に毒性が強い六価のCrが水に溶けると重クロム酸、クロム酸等を生成する。しかし、一般にはCrの溶解性は低く、自然水中にはほとんど検出されない。六価クロムはその強力な酸化力のため、酸化剤としてメッキ（クロム酸鉄）・染料・皮革・織物の媒染剤（重クロム酸塩）などさまざまな工業に使用されているので、これらの工場からの工場排水には多く含まれる。検出された場合は工場排水等による汚染があったと判断できる。六価クロムは河川等に放流されると還元され三価クロムとなるようで、河川等の調査ではあまり検出されない。また、塩素処理された水道水中では二価や三価のCrは塩素より酸化されているので、ほとんどのCrは六価のものである。

Crの最大値は、秋の高梁川の最下流部の採取地点50の霞橋で $3.62 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ であった。Crの健康に関連する項目の水質基準¹²⁾は $50 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 以下と定められている。すべての地点でこの水質基準を満足していた。

3.3 水質基準項目（水道水が有すべき性状に関する項目）

3.3.1 Zn

Znの変化をFig. 10に示した。Znの平均値は、吉井川 $10.6 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 、旭川 $1.88 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 、高梁川 $0.597 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ であった。Rileyら¹³⁾は $10 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 、岩下ら³⁾は $0.44 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ と報告しており、Rileyらの値より低く、岩下らと同程度であった。また、寺岡¹⁸⁾は、岡山県高梁川流域で雨水中のZnを測定しており、その値は $39 \sim 73 \mu \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ と報告しているが、これは、非常に高濃度であるように思われる。

3河川中のZn濃度は流下に伴う変化、季節変化の両方で大きく変動した。また、本流、支流についても変動が大きく、特に、吉井川の上流域の支流では最大値 $133 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ を示した後、その支流が流入する本流では $20 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 程度となった。3河川の平均値の差の検定を行った結果、3河川ともに有意な差が認められ、吉井川>旭川>高梁川の関係となった。森下ら¹⁴⁾は、利根川： $14.6 \mu \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 、荒川： $8.9 \mu \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 、那珂川： $9.4 \mu \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ と報告しており、利根川と荒川、利根川と那珂川で有意な差が認められた。このことは、本実験

Fig. 10 Changes in Zn in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

の水系により濃度に有意な差が生じている結果と一致した。

Zn¹⁵⁾の土壌濃度は、日本の未耕地土壌では $10 \sim 300 \text{ ppm}$ 、平均 80 ppm を示す。大気中の浮遊塵として存在するZnの量は、都市域では重金属ではFeに次いで多く、AlやCaと同程度である。自然水中のZn濃度としては、降水で 4.2 ppb 、河川水で 5 ppb という報告がある。河川水中のZn濃度は生活活動や工場活動の影響を受け、下流ほど高くなる。また、河川や湖沼のZn濃度は鉱山があるとその影響を受ける。金剛川では他の地点よりも高く $100 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ となったが、足尾銅山からの汚染が考えられる渡良瀬川では 68 ppm にもなった。水道水では、給水設備に亜鉛引鋼管が用いられていると、通水の初期に溶出亜鉛が含まれることがある。

Znの最大値は、吉井川最上流部の支流で $133 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ であった。Znの水道水が有すべき性状に関連する項目の水質基準¹²⁾は $1000 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 以下と定められている。すべての地点でこの水質基準を満足していた。

3.3.2 Fe

Feの変化をFig. 11に示した。Feの平均値は、吉井川 $72.0 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 、旭川 $45.0 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 、高梁川 $44.7 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ であった。Rileyら¹³⁾は $670 \text{ ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ と報告しており、いずれもこの値より低い値であった。流下に伴う変化は、吉井川ではほぼ一定であったのに対して、旭川では流下に伴い減少し、高梁川では上流から中流にかけて減少し、中流から下流では増加した。3河川とも季節的な変化は見られなかった。吉井川の中流部の支流の金剛川で高い傾向を示した。3河川の平均値の差の検定を行った結果、旭川、高梁川に比べ吉井川で有意に高く、吉井川>旭川=高梁川の関係となった。

Fe¹⁵⁾は地殻中で4番目に多量に存在する元素であり、広く分布する。したがって、自然水中のFeは主として岩石や土壌に由来する。地表水では $0 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、平均 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ のFeを含む。地下水ではそれよりも高濃度で、特に深層地下水では $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ になることもある。自然水では岩石や土壌からのFeが主だが、鉱山や工場の排水由来のFeもある。さらに水道水では、配管から溶出したFeも入ってくる。配管からの溶出は、pHやアルカリ度の低い水、CO₂の濃度の高い水では多

Fig. 11 Changes in Fe in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

い。Feはマグネタイト (Fe_3O_4) やヘマタイト (Fe_2O_3) など、酸化物として存在する。これらが土壤中、還元状態で雨水の CO_2 と反応し重炭酸塩 ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$) となって地下水に溶出する。一方、汚濁河川や泥炭地では、溶存鉄がフミン酸やフルボ酸といった有機物とコロイドを作る。

Feの最大値は、吉井川の中流域の支流の金剛川で $546\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ であった。これはロウ石の鉱山からの鉱山排水の流入が考えられる。Feの水道水が有すべき性状に関連する項目の水質基準¹²⁾は $300\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下と定められている。吉井川の秋の金剛川のFe濃度はこの値を超えていたが、それ以外の測定点ではこの水質基準を満足していた。

3.3.3 Cu

Cuの変化をFig. 12に示した。Cuの平均値は、吉井川 $2.11\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ 、旭川 $1.49\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ 、高梁川 $1.62\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ であった。Rileyら¹³⁾は $5\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ 、岩下ら³⁾は $0.66\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ と報告している。Rileyらの値より低く、岩下らの報告した値の2-3倍程度であった。また、寺岡¹⁸⁾は、雨水中のCuを測定しており、その値は $1.0 \sim 2.3 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ と報告している。河川水と雨水ではあるが、単純に比較するとほぼ同程度であることより、河川水中のCuは雨水由来と考えられる。

吉井川と高梁川では流下とともにCuの濃度は増加していたが、旭川では流下に伴う濃度変化は大きく $0.2 \sim 5\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ の範囲を変動した。3河川とも季節による変化は見られなかった。3河川の平均値の差の検定を行った結果、3河川ともに有意な差が認められ、吉井川 > 高梁川 > 旭川の関係となった。森下ら¹⁴⁾は、利根川: $4.6 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ 、荒川: $9.5 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ 、那珂川: $4.4 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ と報告しており、利根川と荒川、利根川と那珂川、荒川と那珂川、全てで有意な差が認められた。このことは、本実験の水系により濃度に有意な差が生じている結果と一致した。

Cu¹⁵⁾は、自然水(降水、河川水、深井戸、浅井戸等)ではいずれも、汚染のないかぎりCu濃度は非常に低い(1ppb程度)。温泉水のCuについてはわが国でよく調べられており、酸性泉では高濃度を示すことが知られている。鉱山廃水、工場排水などの混入によるほか、貯水

Fig. 12 Changes in Cu in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

池において藻類の繁殖を抑えるため CuSO_4 を散布することによる。給湯設備の材質にCuを用いたときには溶出銅による着色水、濁り水の起こることがある。

Cuの最大値は、吉井川の中流部の支流の金剛川で $5.71\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ であった。Cuの水道水が有すべき性状に関連する項目の水質基準¹²⁾は $1000\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下と定められている。すべての地点でこの水質基準を満足していた。

3.3.4 Na

Naの変化をFig. 13に示した。Naの平均値は、吉井川 $3268\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ 、旭川 $4059\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ 、高梁川 $4675\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ であった。Rileyら¹³⁾は $9000\text{ng} \cdot \text{m}^{-1}$ と報告しており、いずれもこの値より低い値であった。流下に伴う変化は、吉井川、旭川で増加し、高梁川では減少した。旭川、高梁川では季節変動はほとんどなく、一定であったが、吉井川では夏に高い値を示した。3河川の平均値の差の検定を行った結果、3河川ともに有意な差が認められ、高梁川 > 吉井川 > 旭川の関係となった。

Na¹⁵⁾は、地球上ではCaに次いで6番目に多量に存在する。様々な鉱物として地殻中に広く分布するほか、炭酸塩、硫酸塩、ほう酸塩として各地に産する。海水では塩化ナトリウムとしてその3%を占める。自然環境中には広く分布するので、水道の原水や井戸水には自然由来

Fig. 13 Changes in Na in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

のNaが含まれる。このほか、Naを含む工場排水に由来するものもある。さらに水道水では、急速ろ過方式の浄水場で、凝集剤により低下したpHを調節するために用いる水酸化ナトリウムや、消毒用の次亜塩素酸ナトリウム由来のものも加わる。

日本の河川のNaの起源¹⁹⁾についてみると、25.0%が鉱水、49.9%がドライフォールアウト、15.7%が岩石、4.2%が温鉱泉、5.2%が工業産物の消費に由来するとの見積りがある。

Naの水道水が有すべき性状に関連する項目の水質基準¹²⁾は $200 \mu\text{g} \cdot \text{m l}^{-1}$ 以下と定められている。すべての地点でこの水質基準を満足していた。

3.3.5 Mn

Mnの変化をFig. 14に示した。Mnの平均値は、吉井川 $16.1\text{ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 、旭川 $6.05\text{ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 、高梁川 $7.63\text{ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ であった。Rileyら¹³⁾は $5.0\text{ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 、岩下ら³⁾は $1.8\text{ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ と報告しており、測定値はこの範囲であった。流下に伴う濃度変化は、吉井川、旭川ではほぼ一定であったのに対して、高梁川では流下に伴い大きく増加した。3河川とも夏に濃度は高く、吉井川では中流域の支流の金剛川で高い値を示した。3河川の平均値の差の検定を行った結果、3河川ともに有意な差が認められ、吉井川>高梁川>旭川の関係となった。

Mn¹⁵⁾は地殻中で12番目に多量に存在する元素である。自然水中のMnは、通常、Feと共存する。その量はFeの約1/10である。地下水に CO_2 が多く、溶存酸素が少ない場合には、重炭酸塩($\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$)として溶存する。湖沼や貯水池で富栄養化が進むと、水温成層を形成する冬季に底層部にMn溶出が多くなる。近年、浅井戸においてMnが多く検出されるようになった原因は、化学肥料による耕地の酸性化が原因と考えられる。自然水のMnは主として地質に由来するが、まれには鉱山廃水・工場排水の混入由来もある。Mnは微量であっても消毒用の塩素によって酸化され、もとのMn濃度の300~400倍の色度を呈することがある。また、Mnは水槽や配管に付着すると、それが触媒となって沈着を促進するので、送水能力を低下させたり、流速の変化で固

Fig. 14 Changes in Mn in Yoshii River, Asahi River and Takahashi River

まりがはがれて”黒い水”の原因となる。

Mnの最大値は、吉井川中流域の支流の金剛川で $134\text{ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ であった。Mnの水道水が有すべき性状に関連する項目の水質基準¹²⁾は $50\text{ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ 以下、快適水質項目の目標値は $10\text{ng} \cdot \text{m l}^{-1}$ と定められている。吉井川、旭川、高梁川ともに多くの地点で快適水質項目の目標値を満たしておらず、今後も注意して調査を続けていく必要がある。

4. まとめ

岡山県の代表的な3水系（吉井川、旭川、高梁川）における河川水中の元素濃度について、高感度、多元素同時定量が可能で精度良く正確に測定ができるICP-MSを用いて、水道法に基づく水質基準値が設定されている元素及び監視項目に設定されているNa, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg, Pbの11元素の濃度を測定し、水系の違いによる濃度差を明らかにした。

3河川のうち、吉井川が他の河川より有意に高かった元素は、Fe, Cu, Zn, Cdであった。これらの元素は土壌由来のものと考えられ、吉井川流域が他の河川より豊富にこれらの元素を含んでいたと思われる。3河川のうち、旭川または高梁川が他の河川より有意に高かった元

Table 3 Correlation coefficient between distance from mouth of river and element concentration

Element	Spring			Summer			Autumn		
	Yoshii	Asahi	Takahashi	Yoshii	Asahi	Takahashi	Yoshii	Asahi	Takahashi
Na	-0.57	0.27	0.75	-0.57	-0.45	-0.29	-0.79	-0.50	0.79
Mg	-0.97	-0.69	0.55	-0.98	-0.90	-0.68	-0.91	-0.88	-0.42
Al	0.35	0.90	0.46	-0.23	0.58	0.52	0.23	0.14	0.27
Ca	-0.96	-0.64	0.75	-0.98	-0.67	-0.68	-0.92	-0.61	-0.76
Cr	-0.57	-0.55	0.94	-0.91	-0.92	-0.46	-0.93	-0.62	-0.43
Mn	-0.68	0.12	-0.86	-0.73	-0.30	-0.61	-0.56	0.13	-0.54
Fe	-0.89	0.66	0.01	-0.31	0.33	0.36	-0.37	0.16	-0.11
Ni	-0.74	-0.06	0.44	-0.81	0.37	-0.17	-0.52	-0.30	-0.83
Cu	-0.88	0.25	-0.92	-0.87	-0.37	-0.57	-0.36	0.13	-0.83
Zn	-0.70	-0.30	---	0.48	-0.15	-0.62	-0.38	0.02	-0.39
As	-0.84	-0.58	-0.93	-0.94	-0.85	-0.79	-0.81	-0.71	-0.88
Se	-0.42	0.49	-0.74	-0.84	-0.38	-0.84	-0.94	0.02	-0.34
Mo	-0.97	-0.69	0.35	-0.80	-0.78	-0.14	-0.84	-0.79	-0.32
Cd	-0.86	-0.53	0.62	-0.83	-0.17	-0.61	-0.68	-0.44	-0.22
Sb	-0.73	0.45	-0.70	0.13	-0.53	-0.98	-0.74	-0.18	-0.84
Hg	-0.83	-0.51	---	-0.73	-0.47	-0.63	-0.70	0.31	0.47
Pb	-0.74	-0.20	0.48	-0.63	-0.73	0.06	-0.23	0.14	-0.20
EC	-0.98	-0.52	0.40	-0.65	-0.49	-0.71	-0.98	-0.49	-0.73
pH	0.08	-0.36	0.90	-0.92	-0.24	-0.78	-0.07	-0.51	-0.64

Fig. 15 Relationship between distance from mouth of river and flow

素は認められなかった。岡山県を北の中国山地から南の瀬戸内海まで流れている吉井川、旭川、高梁川の流域の自然条件や気候は類似しているにもかかわらず、このような河川水中の元素濃度の差異が認められたことは、流域の地質の違いや工場排水や生活廃水等の人為汚染によるものと考えられる。

3水系の本流について、河口からの距離と元素濃度の関係を相関係数として季節ごとにTable 3に示した。いずれの元素も河川の流下に伴い増加する傾向にあり、特に、Cr, Cu, Asでこの傾向が強かった。また、この傾向は水系によって異なり、吉井川で強い傾向であった。河川の流下に伴い含有元素濃度が増加することは森下ら¹⁴⁾も報告している。1996年の河口からの距離と平均流量との関係をFig. 15に示した²⁰⁾。旭川では流量の測定点が少ないが、吉井川と高梁川では、上流から河口までの距離が約50kmまでは急激に流量は増加した、その後、河口までの距離が約50kmから下流では流量はほぼ一定となった。このように中流域以降で河川流量が一定になったことと、河川の流下に伴い元素濃度が増加したことは各元素の総量が河川の流下に伴い増加傾向にあることを示唆している。

また、ほとんどの採水地点で水道法に基づく水質基準値及び監視項目に設定されている基準値以下であり、3河川とも含有する元素濃度においては上水に適していた。

(原稿受付 1999年 3月 19日)

(原稿受理 1999年 10月 23日)

参 考 文 献

- 1) 日本化学会編 (1992) 陸水の化学 (季刊 化学総説 No.14), 学会出版センター, pp. 34-100.

- 2) 岩下正人、安藤寛、影山英紀、島村匡 (1994) 誘導結合プラズマ質量分析法による相模川水系の水質評価, 分析化学, 43, 925-932.
- 3) 岩下正人、堀泰子、島村匡 (1992) 相模川下流域, 中小支流河川水中の微量元素濃度, 環境化学, 5 (3), 585-596.
- 4) 岩下正人、島村匡 (1997) 誘導結合プラズマ質量分析法による河川水標準物質(JAC 0031とJAC0032)中の微量元素の定量, 分析化学, 46 (3), 235-238.
- 5) 伊藤彰英、岩田浩介、紀杉、藪谷智規、木全千泉、猿渡英之、原口絃 (1998) キレート樹脂濃縮法を併用した誘導結合プラズマ質量分析法及び誘導結合プラズマ発光分析法による河川水標準物質(JAC 0031とJAC0032)中の微量元素の多元素定量, 分析化学, 47 (2), 109-117.
- 6) 岡山県 (1992) 平成6年度 公共用水域及び地下水の水質測定結果, pp.19-20, 岡山県.
- 7) 日本分析化学学会北海道支部編 (1994) 水の分析第4版, pp.24-28, 化学同人.
- 8) 半谷高久, 小倉紀雄著 (1992) 水質調査法, 丸善.
- 9) 猶原順, 山下栄次 (1992) ICP-MSによる環境試料中の痕跡元素の測定 (3)ICP-MSによる水標準試料中の痕跡元素の測定, 岡山理科大学紀要, 30 A, 131-140.
- 10) 猶原順, 大西諭, 佐藤昭彦, 川崎尚芳, 山下栄次, 石井猛, 繁吉次 (1993) ICP-MSによる環境試料中の痕跡元素の測定 (1) ICP-MS装置の最適条件及び分析精度, 岡山理科大学紀要, 28 A, 93-100.
- 11) 飯田貞夫著 (1993) やさしい陸水学(地下水・河川・湖沼の環境), 文化書房博友社.
- 12) 眞柄泰基 (1997) 水道の水質調査法, pp.329-337, 技報堂出版.
- 13) J. P. Riley and R. Chester, Introduction to Marine Chemistry, Academic Press (1971)
- 14) 森下豊昭, 菅又久雄 (1992) 関東地方の主要河川, 利根川, 荒川, 那珂川の河川水中のカドミウム, 亜鉛, および銅濃度分析の一例, 環境科学会誌, 5 (4), 285-290.
- 15) 日本環境管理学会編 (1996) 新水道水基準ガイドブック-建築物の水環境管理, 丸善.
- 16) 猶原順, 山下栄次 (1996) ICP-MSによる容器入り飲用水中のセレン含量の測定, 日本食品科学工学会誌, 43 (1), 1133-1137.
- 17) 石黒靖尚, 大野健治, 鳥羽峰樹, 永瀬 誠, 近藤絃之 (1996) 福岡県県南地域の地下水中のヒ素の形態, 水環境学会, 19 (3), 243-246.
- 18) 寺岡久之 (1994) 酸性雨に含まれる亜鉛と銅, 水環境学会, 17 (8), 527-532.
- 19) 菅原 健, 半谷高久 (1964) 地球化学入門, p280, 丸善
- 20) 建設省中国地方建設局岡山河川工事事務所よりデータ入手