

### 3 河川水の濃縮毒性

水尾 寛 己

#### 3-1 はじめに

魚の死亡事故の原因を調べる場合には、事故時の水質及び死亡魚から原因物質の究明が求められるわけであるが、事故時の水質が事故現場に残っていることは少なく、原因の究明は容易ではない。横浜市内のような都市河川の水質においては、かつては工場排水に起因する事故が多かったと思われるけれども、最近では生活系の排水で汚濁に起因する酸素欠乏による死亡のケースが否定できない。事故原因の中、酸欠と推定されている多くは、現場の水中の溶存酸素が比較的低いことを理由にしている場合が多い。しかし、根拠としては弱く、実験的に水中溶存酸素と魚の生死の比較した結果からは、魚種及び飼育水温により異なるが、コイではかなり低酸素まで対応できることがわかっている<sup>1,2)</sup>。

このことから、単に酸素欠乏で片付けられないのではと考える。河川で起きる酸素欠乏は水質汚濁に起因しているわけで、水中の酸素が不足する水質とは、嫌気的な水質を意味し、水質汚濁に起因する毒性についても検討の必要があると考える。また、魚の死亡は先の過去数年間の死亡の特徴からは、季節的には夏期に多く、時間帯としては夜間から明け方に多いことが推定できた<sup>3)</sup>。さらに、降雨後に比較的事故の多い傾向が見られた。

そこで、ここでは、魚の死亡事故の比較的多い大岡川、境川支流柏尾川を対象に水質の濃縮毒性の面から、平常時の季節的、日周的变化の特徴について把握するとともに、事故の発生しやすいとされている降雨時水質とそれに伴う毒性について検討した。

#### 3-2 河川水の濃縮毒性

##### 3-2-1 調査地点

調査地点を図3-2-1,2に示した。

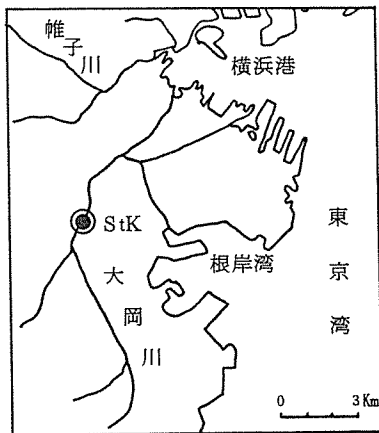


図3-2-1 大岡川の調査地点

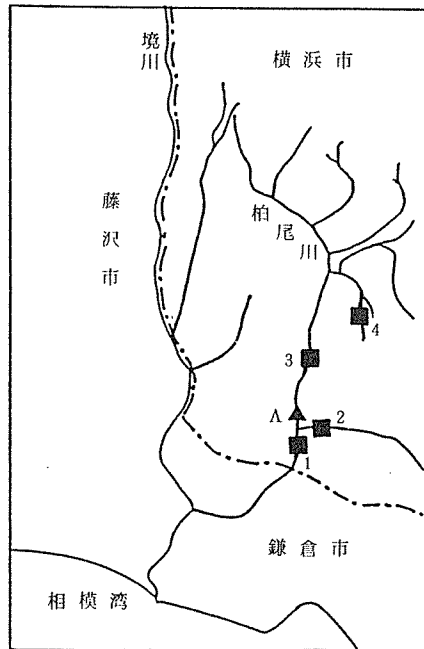


図3-2-2 柏尾川の調査地点

図3-2-1のSt. Kは大岡川中流域の越戸橋である。図3-2-2のSt. Aは境川支流の柏尾川で、環境水質測定局、St. 1は柏尾川本流の鷹匠橋、St. 3は高島橋、St. 2は柏尾川支流鮫川の天神橋、St. 4は柏尾川支流舞岡川の宮下橋である。

### 3-2-2 調査方法

#### (1) 季節変化の調査方法（柏尾川）

1986年2月、6月、8月、10月及び1987年1月の5回調査を行った。サンプル量は5lで、現場で水温、透視度を測定し、午前中に調査を終了し、直ちに常法でpH、電気電導率、DO、COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ について分析した。また、水質分析と同時にアカヒレによる凍結濃縮毒性試験をおこなった。

#### (2) 季節変化及び日周変化の調査方法（大岡川）

1987年2月、4月、6月、8月の4回調査を行った。採水は、内部を氷で冷却した自動採水器を用いて、4時間間隔で各2l採取した。毎日午前中に試料の回収を行い、直ちに常法により、pH、電気電導率、COD、溶解性COD（S-COD）、SS、T-P、T-N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、Cl、 $\text{SO}_4\text{-S}$ を分析した。水温については、自記温度計により記録した。また、水質分析と同時にアカヒレによる凍結濃縮毒性試験を行った。

なお、季節変化の検討にあたっては、これらのデータの中、8時と12時の平均値を使用した。

#### (3) 降雨の影響の調査法

1986年8月18日から22日までの8日間について大岡川で自動採水器により4時間単位で採水を行い、18、19日の降雨の影響を調べた。調査方法については、上記の(2)季節変化及び日周変化の調査方法（大岡川）と同様な方法により行った。

#### (4) 凍結濃縮毒性試験法<sup>4)</sup>

試料の濃縮は、凍結濃縮装置（大洋科学、FC-6型）により行い、濃縮倍率は1.0、1.8、3.2、5.6……倍の濃度段階から、試料の予想される濃度範囲が測定可能な段階を数段階選んだ。試験は所定の濃度に調整した試料100mlをガラスシャーレ（直径120mm、深さ25mm）に入れ、その後体長約15mmのアカヒレを各7尾入れて蓋をし、25℃の恒温槽で24時間及び96時間の $\text{LC}_{50}$ を片対数グラフを用いて算出した。同様に対照水（脱塩素水道水）についても行った。なお、毒性は濃縮倍率が小さい程、強いことを示す。

### 3-2-3 調査結果および考察

#### (1) 濃縮毒性の季節変化

濃縮毒性の季節の特徴を把握するためには、季節別に数日から十数日のデータが必要である。今回の調査においては、季節別にわずか1回のデータでありその結果だけからの判断は困難である。そこで、今回のデータが水質から見て季節の特徴を示しているかどうか、調査地点St. 1について公共用水域測定計画に基づく1981年から1985年の同地点の水質データ、COD及び $\text{NH}_4\text{-N}$ の項目についてと比較したところ、冬期に高く、夏期に低い傾向を示し<sup>5)</sup>、今回の結果と類似していた。この結果を踏まえて、濃縮毒性の結果が季節的特徴をある程度反映していると仮定して、検討した。

図3-2-3(1)~(5)に柏尾川河川水の濃縮毒性（24hr $\text{LC}_{50}$ ）の季節別比較を示した。この図より、濃縮毒性のパターンが調査地点の違いから2つに区分できた。1つはSt. 1、St. 3の濃縮毒性が高いパターンであり、他の1つはSt. 2、St. 4の濃縮毒性が比較的低いパターンである。

また、図よりSt. 1、St. 3は冬期1、2月及び6月は毒性が強く、8、10月に弱い傾向を示しており、他方St. 2、St. 4では、夏期6、8月に毒性が強く、10、1月に毒性が弱まる傾向が見られ、アンモニ

アの濃度と対応していた。

図3-2-4(1)、(2)に大岡川河川水の濃縮毒性(24hrLC<sub>50</sub>)の季節別比較を示した。2月に毒性が強く、4、6、8月に毒性が弱まる傾向を示し、主な毒性原因物質としては遊離のアンモニアが考えられたが、8月の結果においては、6月に比べアンモニア濃度が低いのに対して毒性は強く、この原因としてはその日の試料に捺染排水と思われる色がついていたことから、その影響も作用している可能性がある。

柏尾川のSt.1、St.3と大岡川について毒性を比較すると、大岡川の方が毒性が強いことを示した。アンモニアについて比較すると、柏尾川の方が大岡川よりも高い傾向を示しており、大岡川についてはアンモニア以外の毒性が関係している可能性が考えられた。

(2) 濃縮毒性の日周変化

河川水質が日周期的に変化していることについては一般に知られていることである。しかし、濃縮毒性の日周変化に関しては調べられていない。河川での魚の事故を考える上においては、どの時間帯が毒性が強くなるか、またその原因物質が何かを把握しておく必要があると考える。そこで、大岡川、柏尾川

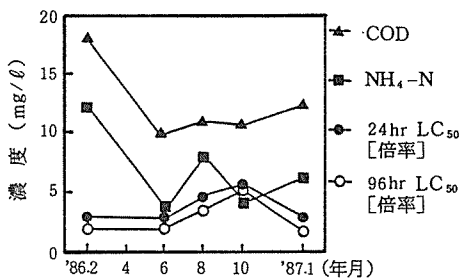


図3-2-3(1) St. 1の濃縮毒性の季節変化

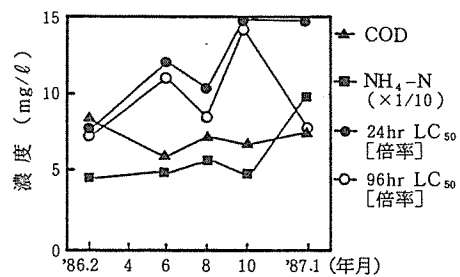


図3-2-3(2) St. 2の濃縮毒性の季節変化

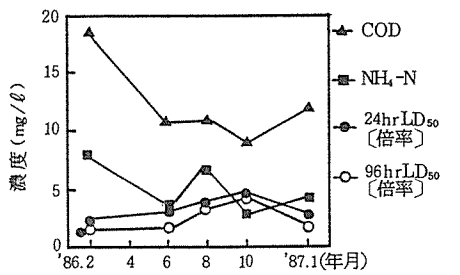


図3-2-3(3) St. 3の濃縮毒性の季節変化

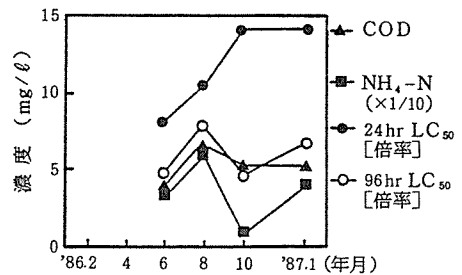


図3-2-3(4) St. 4の濃縮毒性の季節変化

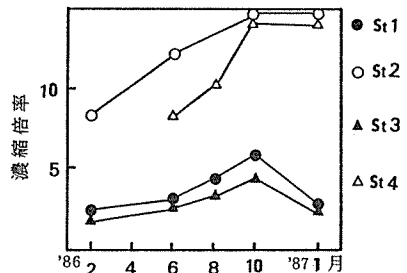


図3-2-3(5) 柏尾川における濃縮毒性の季節的比較

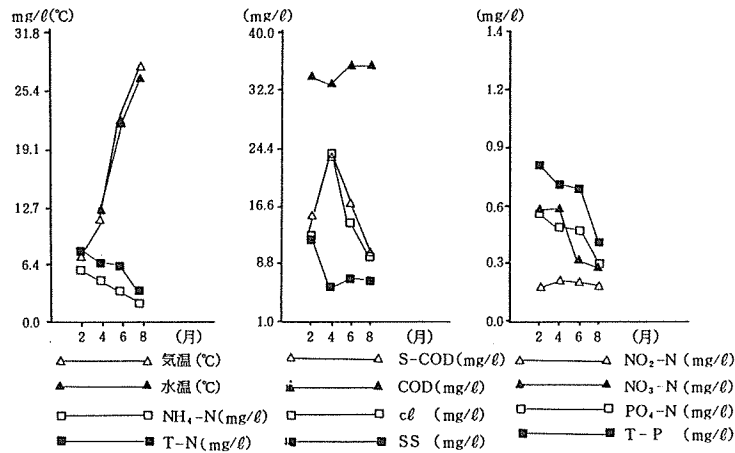


図 3-2-4(1) 大岡川における濃縮毒性の季節的比較

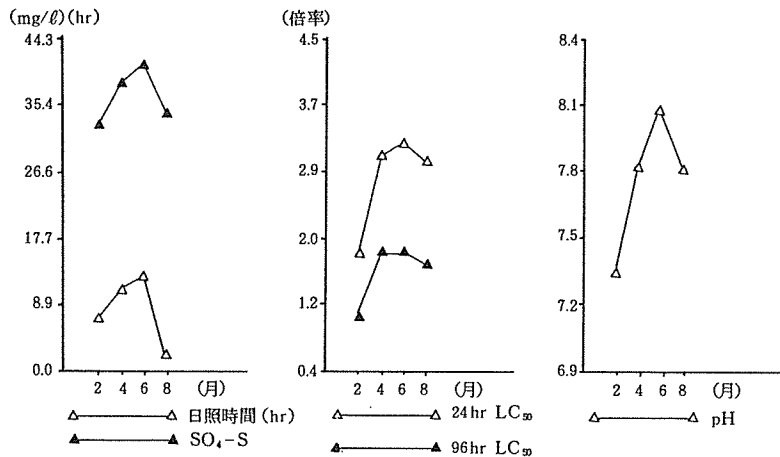


図 3-2-4(2) 大岡川における濃縮毒性の季節的比較

の日周変化について検討した。

a. 大岡川の濃縮毒性の日周変化

大岡川の濃縮毒性の日周変化を図3-2-5(1)に示した。2月、4月、6月、8月の4時期に調査したもので、調査時期の違いにより濃縮毒性の強弱は見られるが、日周変化については、何れの時期においても日中、毒性が弱く、夜間、毒性が強くなる傾向を示した。この傾向についてアンモニアのデータと比較すると表3-2-1に示すように強い相関が見られた。

また、8月の毒性の日周変化が他の時期の日周変化に比べて変化に乏しかったのは、2、4、6月は晴天で8月は曇天で日照時間が少なかったことと、先の季節的比較のところでも述べたように他の毒性要因が関連していると思われる。

b. 柏尾川の濃縮毒性の日周変化

柏尾川の濃縮毒性の日周変化を図3-2-6に示した。図は降雨後3日目のデータで、降雨の影響は必ずしもなくなっていないけれども、大岡川と同様に日中毒性が弱く、夜間毒性が強くなる傾向が見られた。

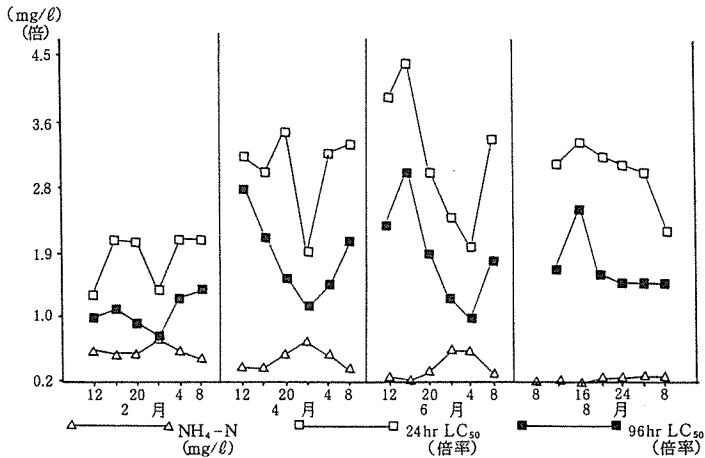


図3-2-5(1) 大岡川における濃縮毒性の日周変化

表3-2-1 アンモニア濃度と濃縮毒性との相関

毒性	項目	NH <sub>4</sub> -N
2月	24hrLC <sub>50</sub>	-0.7155
	96hrLC <sub>50</sub>	-0.8590
4月	24hrLC <sub>50</sub>	-0.6127
	96hrLC <sub>50</sub>	-0.8337
6月	24hrLC <sub>50</sub>	-0.9388
	96hrLC <sub>50</sub>	-0.9081
8月	24hrLC <sub>50</sub>	-0.5244
	96hrLC <sub>50</sub>	-0.9261

日中、毒性が弱く、夜間、毒性が強くなる原因及び原因物質については、水質の日周変動のところでも述べられているが、アンモニアの濃度の違いによると思われる。濃縮毒性試験は水温25℃の一定の条件下で行っているために、アンモニアの濃度の増す夜間の試料については、試験容器中の遊離のアンモニアも増加し、そのため、それに比例して毒性も強くなるものと考えられる。

凍結濃縮毒性の主な原因物質を遊離のアンモニアと仮定するならば、現場での毒性はそれに関係する水温、pH、アンモニアの日周変動から遊離のアンモニア濃度を求め推定する必要がある。表3-2-2に推定値を示した。この推定値からは、夏期は冬期に比べアンモニアが低いけれども、遊離アンモニ

表3-2-2 濃縮毒性と遊離アンモニア推定値との比較

St.	Month	pH	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	25℃, pHからの 推定NH <sub>3</sub> -N (mg/l)	24hrLC <sub>50</sub> (濃縮倍数)	NH <sub>3</sub> -Nat 24hrLC <sub>50</sub> (mg/l)	水温 (調査時)	水温からの 推定NH <sub>3</sub> -N (mg/l)
St. 1	Feb. 1986	7.8	12.0	0.39	2.5	0.99	12.8	0.15
	Jun. 1986	8.0	3.8	0.20	2.8	0.55	25.0	0.20
	Aug. 1986	8.4	8.0	0.96	4.4	4.24	28.7	1.20
	Oct. 1986	8.3	4.2	0.42	5.8	2.39	21.5	0.31
	Jan. 1987	7.9	6.2	0.26	2.5	0.65	7.8	0.08
St. 2	Feb. 1986	7.8	0.44	0.015	> 8.0	>0.12	8.0	0.13
	Jun. 1986	8.0	0.50	0.03	12.0	0.31	20.0	0.33
	Aug. 1986	8.4	0.59	0.07	10.3	0.73	23.6	0.51
	Oct. 1986	8.1	0.50	0.03	14.5	0.46	17.5	0.29
	Jan. 1987	7.9	0.98	0.04	>15.0	0.62	10.5	0.33
St. 3	Feb. 1986	7.8	7.6	0.25	2.0	0.50	12.0	0.10
	Jun. 1986	8.1	3.0	0.19	2.7	0.52	23.0	0.16
	Aug. 1986	8.3	6.3	0.25	3.4	0.87	21.9	0.19
	Oct. 1986	8.3	2.6	0.07	4.4	1.12	22.0	0.05
	Jan. 1987	8.0	4.1	0.21	2.5	0.53	11.5	0.07
St. 4	Feb. 1986	-	-	-	-	-	-	-
	Jun. 1986	8.0	0.36	0.05	8.1	0.15	9.0	0.01
	Aug. 1986	8.4	0.62	0.08	10.4	0.78	19.0	0.05
	Oct. 1986	8.4	0.11	0.01	14.0	0.18	24.0	0.01
	Jan. 1987	8.1	0.40	0.03	14.1	0.37	7.8	0.01

アが高いことは明らかである。

#### c. 日照時間の長さの違いと毒性

日照時間が長い日の日中においては、図3-2-5(2)の4、6月の結果に示されているように、日中の水温は夜間に比べて上昇し、pH値も夜間に比べて上昇する。このpH値の上昇は植物の光合成が盛んになることにより水中の酸素量が増加し、炭酸量が減少することによる。一方、日中のアンモニア濃度は、光合成により増加した酸素にアンモニアが酸化され、亜硝酸、硝酸を生成するために夜間に比べ低くなる。このことは、水温上昇、pH値の上昇により遊離のアンモニアは生成しやすくなるが、アンモニア濃度の低下が遊離のアンモニアの生成を抑え、その結果毒性も抑制される。夜間においては水温は日昼に比べて低下する。また、植物及び動物の呼吸により酸素量は減少し、炭酸量は増加する。このことは、pH値は日中に比べて低くなるとともに、水中にある硝酸、亜硝酸が還元されてアンモニアが増加する。この結果、アンモニアの増加にたいし、水温、pH値が日中に比べて低いため、遊離のアンモニアの生成はアンモニア濃度に比べ低く、毒性も弱い。

日照時間の短い日においては、長い日とは異なり、図3-2-5(2)の8月の結果に示されているように、日中の水温上昇も少なく光合成も盛んでないため、pH値の上昇も少ない。一方、アンモニア濃度は夜間と差が少なく、そのため毒性も夜間との差が少ない傾向を示すと思われる。

#### (3) 降雨時における濃縮毒性

降雨時に於ける濃縮毒性の結果を図3-2-7に示した。この結果からは、降雨後2日間は毒性が弱まり、3日目に毒性が強まりその後毒性が弱まる傾向を示した。この傾向は先の水質で述べたアンモニア濃度の変化と対応していた。

この時の結果は降水時の年におけるものである。類似の条件下で、東京の荒川下流の魚の浮上事故(酸欠死)が渇水時の年で5から9月の水温が比較的高い時で20mm/日以上降雨時に見られるという報告がある<sup>6)</sup>。これと比べて今回の濃縮毒性の結果では降雨翌日、翌翌日には毒性が弱まる結果となっているが、これは降水時の年のためと考えられる。もし、渇水時の年に調査したならば、水質の悪化と嫌気化した底泥の巻き上げによるアンモニアの濃度の増加や酸素の低下<sup>6)</sup>が見られるのではと考える。

### 3-3 河川水の毒性と事故との関連性

市内の過去数年間の魚の死亡事故の結果からは、事故は水温の上昇する春先から秋にかけて見られ、9年間の水質変動特性の結果からは、事故は渇水時期に多く、30ヶ月周期に見られることが明らかになっている。この30ヶ月周期は横浜市だけではなく、他都市においても同様な傾向が見られている。また、降雨後に事故が比較的多く見られている。

夏期になぜ死亡事故が多いのかについては水質の結果からは、夏期には水温が上昇し、溶存酸素が他の時期に比べて少なくなる。また、光合成など生物活動も盛んになり、pHはアルカリ側へ傾く。凍結濃縮毒性の結果からは、市内河川の毒性要因としてアンモニアが影響していることが明らかになっている<sup>3,7,8)</sup>。

アンモニアの濃度は事故の少ない冬期が高いけれども、冬期においてはpHが中性で、水温も低いことから毒性の強い遊離のアンモニアは低い。一方、夏期においてはアンモニアは冬期に比べて低いが、pHが高く、水温も高いことにより、遊離のアンモニアは冬期に比べて著しく高くなることが推定できる。また、冬期に比べて夏期は、溶存酸素も少なく、魚の生息にとりきびしい水質といえる。

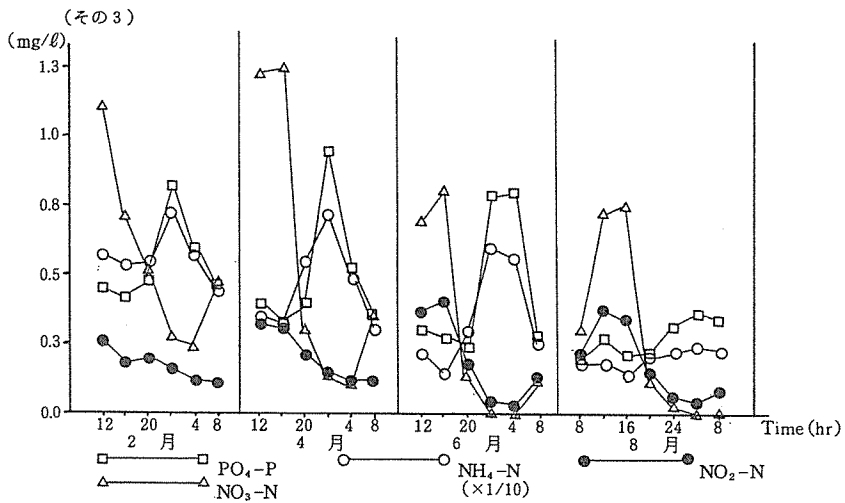
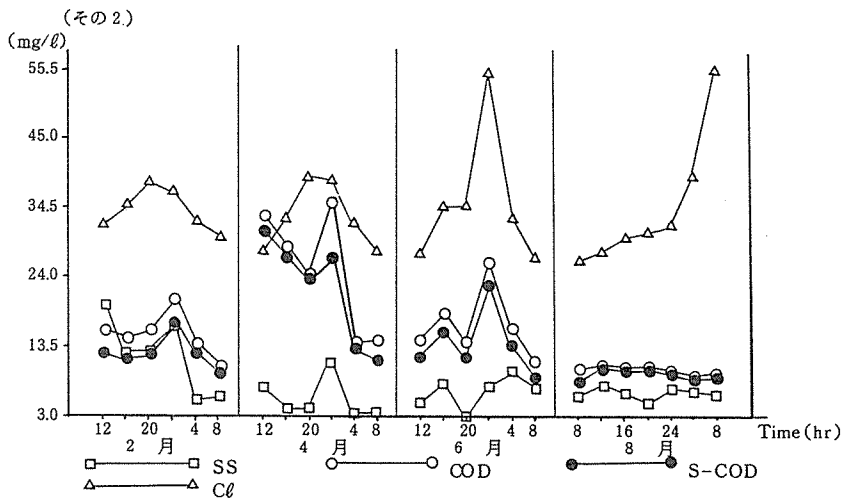
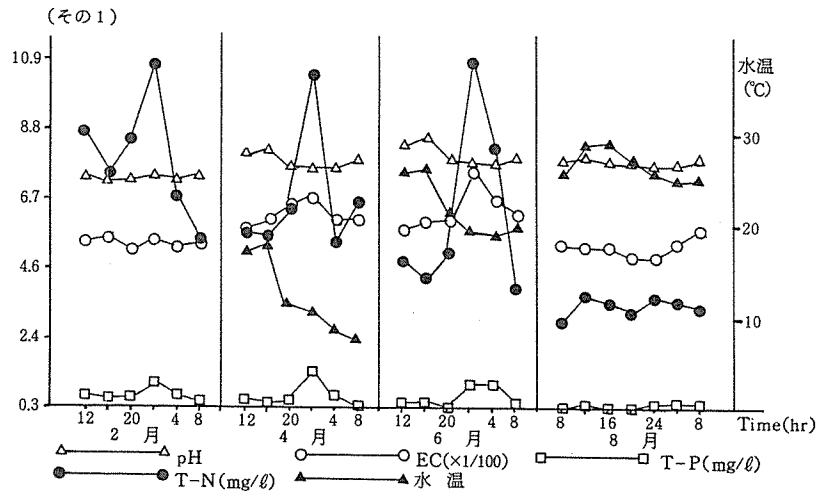


図3-2-5(2) 大岡川における水質の日周変化

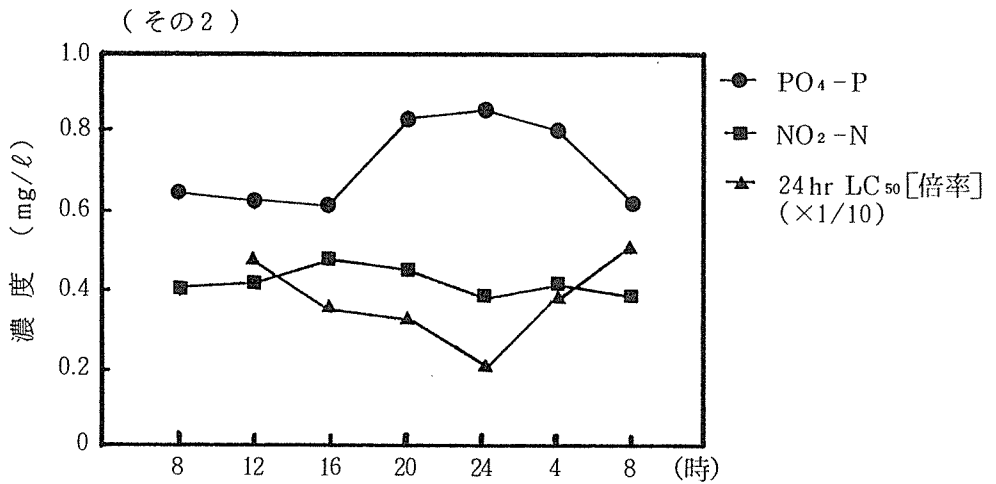
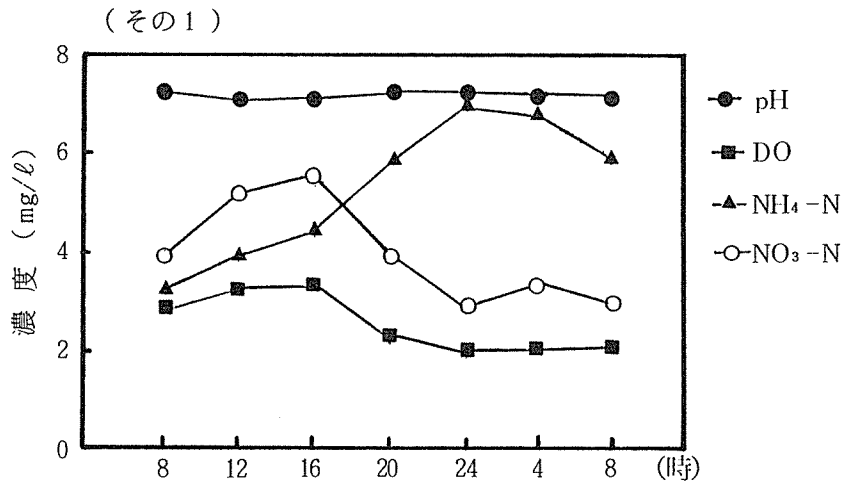


図3-2-6 柏尾川における濃縮毒性の日周変化

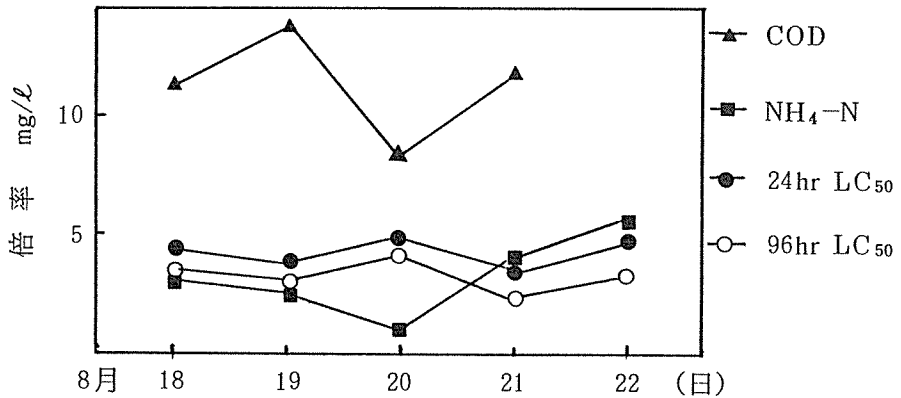
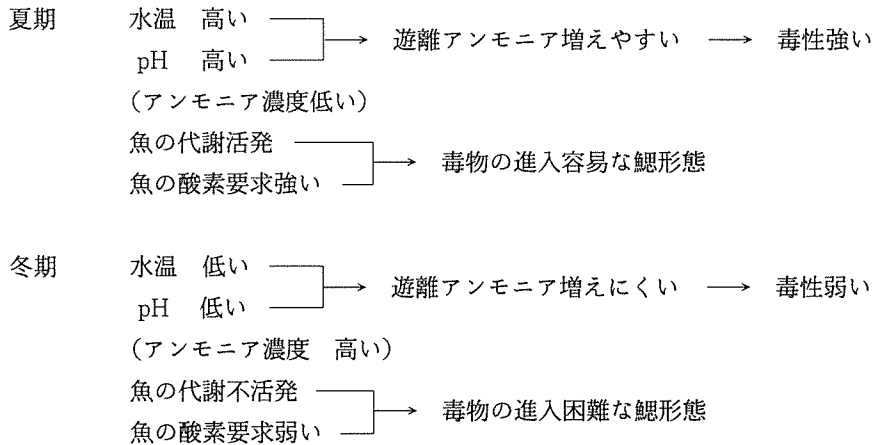


図3-2-7 降雨時における濃縮毒性

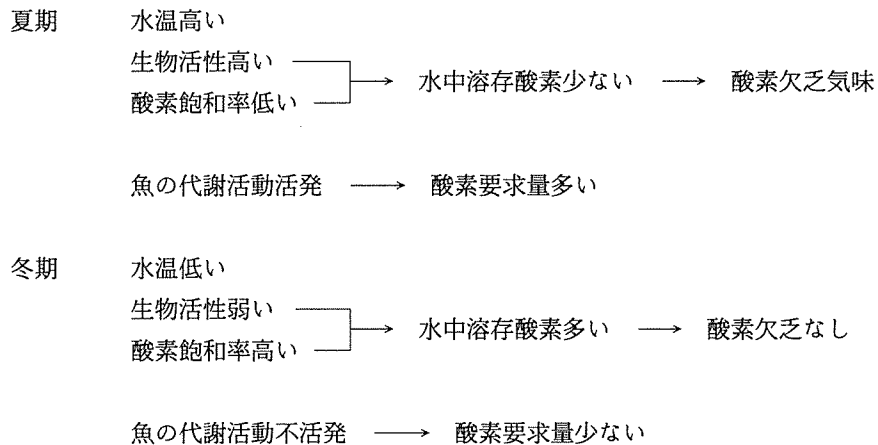


魚の生理状態からは、水温が高くなる夏期においては、代謝活動も盛んになり酸素をより必要とする。これらの関係はまとめると下記に示すとおりである。

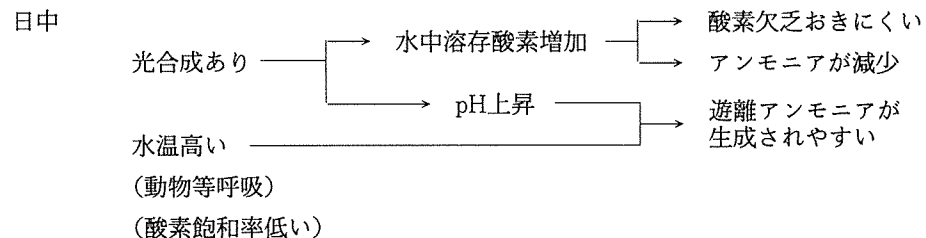
(1) 遊離アンモニアによる毒性の夏期と冬期の比較

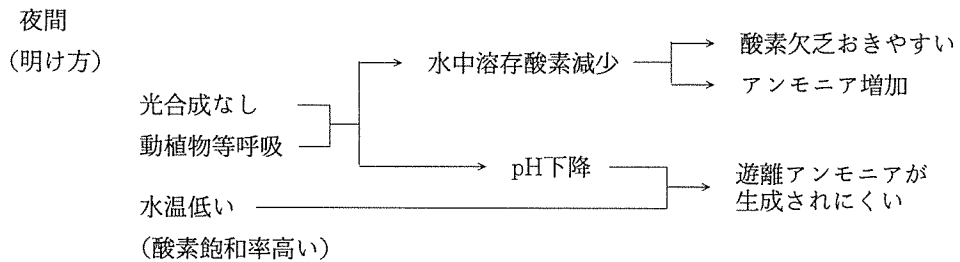


(2) 酸素欠乏の起こりやすさについての夏期と冬期の比較

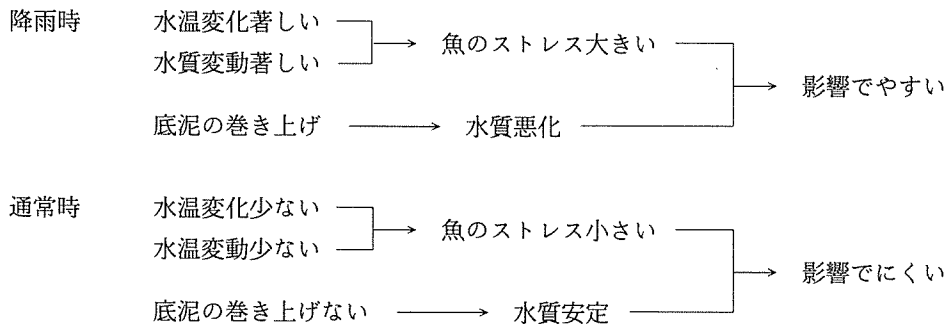


(3) 日中と夜間（特に明け方）の比較





#### (4) 降雨時と通常時の水質の比較



以上より、夏期に魚の死亡事故が多い原因としては、一つは酸素欠乏が考えられるが、他方遊離アンモニアによる毒性も無視できないと思われる<sup>9,10)</sup>。なぜなら、後に述べるが溶存酸素低下時のコイの生理学的反応のところ、流水条件での酸素欠乏実験では酸素量がかなり不足してもなかなか死亡しないことが観察されているからである<sup>2)</sup>。

また、降雨後において魚の死亡事故がおきやすい原因については、一つは、先の降雨後の水質及び凍結濃縮毒性の結果で明らかのように、水質の変動が大きく、また、それに伴って毒性も変化していることが関係していると思われる。特に冬期に河底に未分解で大量に有機物質が堆積し、流出の少ない渇水時の年の水温の比較的高い時期の降雨時において酸素欠乏および遊離アンモニアの毒性の影響を受けやすいのではと考える。

他方、魚の生理状態から検討すると、春先から夏に近づく頃が水温適応の変わり目で魚病の発生しやすい時期といえる。

その他、降雨時期は、降雨により水路、管内等に堆積した汚濁物質が河川等に洗い流されたり、マス、ピット等に貯った薬品などが流出したりすることなども考えられる。

### 3-3 まとめ

魚の死亡事故の比較的多い大岡川、境川支流柏尾川の河川水を一例に濃縮毒性の面から、死亡事故との関連で検討し、以下のことが明らかになった。

- (1) 濃縮毒性の季節変化では、柏尾川の毒性の低いSt 2、4を除いては、両河川とも夏期に毒性が弱く、冬期に毒性が強くなる傾向が見られた。毒性物質としては遊離のアンモニアが考えられた。
- (2) 濃縮毒性の日周変化では両河川とも、日昼毒性が弱く、夜間毒性が強くなる傾向が見られた。この

毒性と関連する物質としては、遊離のアンモニアの影響が考えられた。

- (3) 降雨時の濃縮毒性の結果では、降雨後1～2日において毒性が弱まる傾向が見られた。この結果は降水の多い年の場合で、渇水時の年においては、水質、底質の悪化による影響から、異なった結果が予測される。
- (4) 次に、以上の結果と河川での事故との関連性について検討した。河川での事故は冬期よりも夏期に多い傾向があり、濃縮毒性の結果とは異なっていた。これは、濃縮毒性試験は25℃の試験条件のためによる。冬期においては、アンモニア濃度は夏期に比べて高いが、冬期は水温が低く、pHも中性であり、遊離のアンモニアは夏期より低いため、河川での魚に対する毒性は夏期に比べ著しく低いと考える。また、魚の死亡事故発生について、水中の溶存酸素量及び魚の生理的な面などから検討した。

## 文 献

- 1) 水尾寛己：酸素欠乏・過多、及び残留塩素暴露時におけるコイ (*Cyprinus carpio*) の鰓の形態学的変化について、横浜市公害研究所報、4、143-152 (1979)。
- 2) 樋口文夫：魚類へい死原因究明のための研究1 -コイの溶存酸素低下時における血液性状の変化-、横浜市公害研究所報、14、149-162 (1990)。
- 3) 二宮勝幸：横浜市における魚類へい死事故について、横浜市公害研究所報、9、161-167 (1986)。
- 4) 電気化学協会 海生生物汚損対策懇談会：講習会 環境問題とその周辺 -特に水生生物との関連において-テキスト、1-136 (1987)。
- 5) 二宮勝幸、水尾寛己：魚類へい死事故に関する調査 -柏尾川-、横浜市公害研究所報、12、97-108 (1987)。
- 6) 荒川下流工事事務所：荒川下流部生息魚状況調査報告書、(1984)。
- 7) 水尾寛己、二宮勝幸：魚類へい死事故に関する調査 (第2報) -アカヒレを用いた大岡川河川水の濃縮毒性-、横浜市公害研究所報、13、131-137 (1989)。
- 8) 水尾寛己、二宮勝幸：横浜市内河川の凍結濃縮毒性について、第22回水質汚濁学会要旨集、(1988)。
- 9) 柳 茂、大内習一、鎌田正弘、小泉俊一、斉藤善則、佐藤春雄：試験魚を用いた濃縮毒性試験 (第4報) -北上川、鳴瀬川、吉田川水系について-、宮城県公害技術センター、10、74-80 (1981)。
- 10) 島田武憲：アカヒレを用いた中小河川水の濃縮毒性試験及び毒性解析について、神奈川県公害センター研究報告、10、1-11 (1988)。