

排水基準の強化と河川水中の全亜鉛濃度の変遷

熊谷 禎晃 山田 晃司

亜鉛含有量に係る排水基準の強化が、庄内川等水域の4地点における河川水中の全亜鉛濃度に与えた影響について、水温、pH、生物化学的酸素要求量(BOD)、化学的酸素要求量(COD)といった水質モニタリング項目及び規制強化をダミー変数として表したもののからの回帰や、季節性により説明することを目指した。その結果、規制強化に伴う河川水中の全亜鉛濃度の変化は確認されなかった一方で、CODとの関係を考慮したモデルにより全亜鉛濃度の変動について説明したときに赤池情報量基準(AIC)は小さくなり、COD対策が全亜鉛の削減に寄与してきた可能性が考えられた。

キーワード 水質汚濁防止法、全亜鉛、相関、季節性、スカログラム、ローリング相関、状態空間モデル

1 はじめに

水質汚濁防止法に基づく排水の濃度規制は、生活環境の保全等を目的として、工場等からの汚染物質負荷量を低減させることを通じ、公共用水域の汚染物質濃度を低減させる効果を見込んで制定されている。

工場等への規制指導や公共用水域の水質モニタリングの役割を担う地方公共団体の立場からは、規制の制定や強化によって、実際に公共用水域の汚染物質が低減されたかを確認したいというモチベーションが生じる。そこで今回、2006(平成18)年の省令改正¹⁾による亜鉛含有量に関する排水基準の規制強化(5 mg/L→2 mg/L)に伴い、河川水中の全亜鉛濃度にどのような変化が生じたかを解析することにより省令改正の効果について考察することとした。

しかしながら、工場等からの排水に係る規制強化と、河川水中の全亜鉛濃度の低減との因果関係を明らかにすることは容易でない。統計的因果推論で用いられる因果関係の推定手法のうち、比較対象群が存在しない場合に検討されうる手法として、分割時系列デザイン(Interrupted Time Series Design, 以下「ITS」という。)が挙げられる。これは、日時の値が特定の閾値(カットオフ値、ここでは法規制の適用日)を超えるとき介入(ここでは規制基準の強化)が行われる場合に適用される手法である。ITSにおいて重要なのはカットオフ値付近における結果変数の値(ここでは河川水中の全亜鉛濃度)であり、カットオフ値の前後でそれぞれに回帰モデルを当てはめ、カットオフ値における不連続を見ることにより、結果変数(河川水中の全亜鉛濃度)に影響を与える介入の効果(規制強化)の評価が期待できる。しかし、例えば、検体採取頻度が月1回で、カットオフ前後各3か月のデー

タを採用する場合、このような小標本における評価においては、どの日時に検体採取を行ったかによる変動の影響を強く受け、推定結果が不安定になると考えられる。また、カットオフ値からみて3時点前と3時点後のデータとでは季節が反対となり、季節性要因の影響を強く受ける可能性が考えられる。更に、カットオフ前後の期間を各数年と比較的長くした場合、トレンド(長期的変動)が問題となる。流域における産業活動の変化等による産業系排水の変化、下水道普及率の変化等による生活系排水の変化、土地利用形態の変化など非点源からの流入状況の変化、他法令による効果等がトレンドに影響を与える。このため、ITSを省令改正の効果推定に適用することは困難である。

そこで本研究では、全亜鉛濃度の短期及び中長期の比較の弱点となっている事柄、

- 短期変動(データ採取日に依存する変動)、
- 季節性、
- 外部要因、

について考慮が可能な状態空間モデルを使用することとした。すなわち、

- 観測値の偏りに左右されない状態値を扱い、
- 季節変動をモデルに組み込み、
- 外生変数(全亜鉛濃度に影響を及ぼす外部要因を変数として考えたもの)をモデルに組み込む、

こととし、このモデルにより、亜鉛含有量に関する排水基準の規制強化と河川水中の全亜鉛濃度の低減との関係を考察したので、その結果を報告する。なお、外部要因を直接的に扱うことは本研究の対象外とし、水質モニタリングによって得られている水温、pH、BOD、COD等の値をもって外部からの影響の変化を考察することとした。

2 方 法

2.1 解析環境及びデータセット

データ解析にあたってはR(4.4.0)²⁾及びRStudio(2024.04.1+768)³⁾を用いた。Rで使用した主なライブラリは以下のとおりである。

- tidyverse(2.0.0)⁴⁾：データの前処理や作図
- waveletComp(1.1)⁵⁾：ウェーブレット解析
- KFAS(1.5.1)⁶⁾：状態空間モデリング

データセットは愛知県公共用水域水質調査結果を使用した^{7) 8)}。ただし、枇杷島橋の流量データについては水文水質データベース⁹⁾から入手して用いた。

2.2 解析対象項目及び解析対象期間

全亜鉛を始め以下 10 項目を解析対象とした。

- 全亜鉛(本報において以下「Zn」という。本報の図表において単位 mg/L は記載省略)
- 水温(℃は記載省略)
- pH
- 溶存酸素量(DO. mg/L は記載省略)
- 生物化学的酸素要求量(BOD. mg/L は記載省略)
- 化学的酸素要求量(COD. mg/L は記載省略)
- 浮遊物質(SS. mg/L は記載省略)
- 溶解性鉄(Fe. mg/L は記載省略)
- 溶解性マンガン(Mn. mg/L は記載省略)
- 流量の逆数(1/流量. s/m³ は記載省略)

流量に関しては、流量が増加したときに Zn の濃度に与える効果が単純に希釈のみであった場合、逆数をとることで比例関係が把握できるため、このような変換を施している。

解析対象期間は、1991 年 4 月～2023 年 3 月とした。

その他、愛知県の行政区域及び河川を描画するにあたり(図1)、国土数値情報ダウンロードサイト¹⁰⁾のGISデータを使用した。

2.3 データの前処理

1991年4月～2007年3月のZnは小数点以下2桁まで報告(小数点以下3桁目切捨て)されており、報告下限値は0.01 mg/Lであった。2007年4月以降のZnは小数点以下3桁まで報告(小数点以下4桁目切捨て)されており、報告下限値は0.001 mg/Lに見直されている。Znの報告下限値未満のデータについて、本報では報告下限値の1/2(それぞれ0.005 mg/L, 0.0005 mg/L)として扱った。また、報告桁数の違いによる影響を補正するため、2007年3月以前のZnの値が小数点以下2桁で報告されていた場合

(0.01, 0.02, …, 0.09), それらの値に0.005を加えた(0.015, 0.025, …, 0.095)。Znと同様に、他の項目についても報告下限値未満のデータについては報告下限値の1/2として扱った。

省令改正の効果が生じる前と後を区別するための日付は、公布日(2006年11月10日)や施行日(2006年12月11日)ではなく既存施設への新基準適用日(2007年6月11日)をもって充てることとし、以降本報では2007年6月10日以前を「適用前」、2007年6月11日以降を「適用後」という。データセットには、各時点でのデータを適用前と適用後に分類するカラムを追加し、ダミー変数として、適用前には0を、適用後には1を与えた。表2、表3、附図3及び附図4の計算にあつては、改正省令公布、施行、適用の前後数か月(2006年4月～2008年3月)のデータについて、省令改正に伴う水質変化の過渡期を想定して除外することとし、適用前を1991年4月～2006年3月、適用後を2008年4月～2023年3月とし、期間を15年ずつに揃えた上で解析した。

外れ値が各種計算に大きく影響することを避けるため、外れ値を除外する基準を設けた。外れ値の基準は、10パーセンタイル値と90パーセンタイル値との間の範囲(IPR : Interpercentile range)を用いて、

- 10パーセンタイル値 - 3×IPR 未満 又は
- 90パーセンタイル値 + 3×IPR を超過

に該当する場合とした。ただし、pHについては元々対数スケールであり変動幅が狭いと想定されるため3×IPRに替えて1.5×IPRを用いた。外れ値については欠測扱いとし、欠測(NA)に置き換えることとした。

データセットは月毎の定期観測データとして整理した。具体的には、ある月に測定がされず翌月に2回測定がされているような場合、翌月1回目のデータを当月分データとして扱った。また、測定のない月についてもデータ行を作成した上で、測定結果を欠測扱い(NA)とした。

2.4 解析に係る地点の選定

濃度の変化を解析するためには、測定回数が十分な頻度であり、かつ、報告下限値未満のデータが少ない地点を選定する必要がある。

そこで、

- Znの環境基準点のうち1990年代から継続的に調査が実施されている地点(35地点)について、各地点のサンプルサイズ(データ数)を算出し、250以上のデータを持つ地点を抽出
- うち、報告下限値未満の比率が0.05未満の地点を分析

対象地点の候補として選定

した。2.3項において報告下限値未満のデータは報告下限値の1/2として扱うこととしたが、そのような取扱いをした値は極力使用しないことが望ましいと考え、後者の条件を付与した。

結果は表1のとおり、庄内川等水域において報告下限値未満の比率の低い地点が多いという結果が得られた。実際、35地点を比較すると、庄内川水系では他の水域と比較して高濃度で推移している地点が目立つ(附図1)。

本報では、表1のうち以下4測定地点を選定した。

- 地点番号022 水分橋(以下「P022」という)：庄内川本川の上流側
- 地点番号023 枇杷島橋(以下「P023」という)：庄内川本川の下流側
- 地点番号016 待合橋(以下「P016」という)：新川の上流側(正確には新川の1次支川である五条川の測定地点)
- 地点番号014 萱津橋(以下「P014」という)：新川の下流側

表1に掲げる測定地点のうち、濃度変化が大きい地点の方が省令改正の影響を確認しやすいのではないかと考え、まず、適用前期間においてZnが高い値で推移していたP022及びP023を選定した。また、P014及びP016は本県が調査を担当する地点(P022, P023, P029の調査機関は中部地方整備局)であり、流量など濃度以外の情報についても把握できているため選定した。水域が異なるP043, P044, P051は選定しないこととした。以降、選定した4地点については任意に抽出されたものではないことに留意されたい。

4地点の地理的な位置は図1のとおりである。庄内川本川と、新川及びその1次支川の五条川について、河川を太く描いている(実際の河川幅は反映していない)。庄内川等水域のうち、庄内川水系を青色で、日光川水系を水色で表している。参考情報として、2006年度にPRTR法(平成11年法律第86号)に基づき公共用水域への「亜鉛の水溶性化合物」の排出量¹¹⁾が10t以上として届出のあった地点を赤丸で示している。なお、附図2に、庄内川等水域における亜鉛の水溶性化合物の主な排出源(平均で100t/年以上公共用水域に排出している事業所。凡例には事業所の所在地を記載した。)について、排出量の経年変化を示した。附図2の9事業所はいずれも下水道業であった。なお、Tsushimaら¹²⁾によれば、我が国におけるモニタリングサイトの亜鉛高濃度地点における主な亜鉛の発生源は、鉱山、工業排出源(Industrial Point Source)、下水道処理施設であったとされている。

表1 Znについて報告下限値未満が少ない測定地点

地点番号	地点名	データ数	未満データ数 ^注	比率
庄内川等水域				
014	萱津橋	256	7	0.027
016	待合橋	256	3	0.012
022	水分橋	294	5	0.017
023	枇杷島橋	305	0	0.000
029	天神橋	294	7	0.024
境川等水域				
043	境大橋	256	2	0.008
044	市原橋	256	3	0.012
051	坂下小橋	256	4	0.016

注) 報告下限値未満のデータの数のことをいう

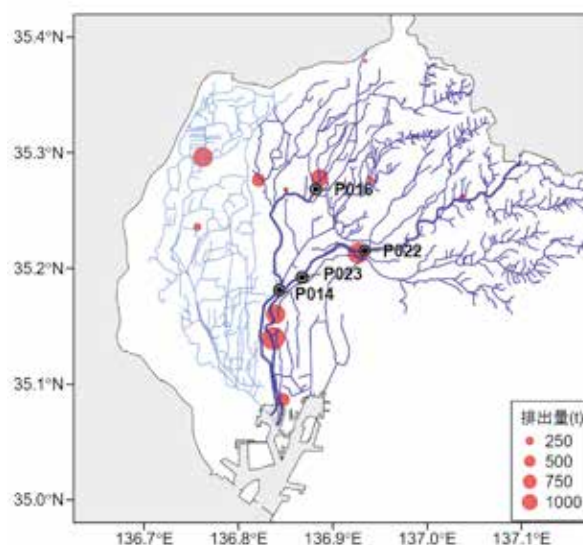


図1 測定地点の位置及び2006年度における亜鉛の水溶性化合物の公共用水域への排出量(10t超の地点)

2.5 Zn等の観測値の時系列変化

異なるスケールを持つ10項目を比較する際に測定値を予め0-1の範囲に正規化し、その後、局所回帰(LOESS: Locally Estimated Scatterplot Smoothing)を用いてデータの平滑化を行った。LOESSは、各データポイントの周辺のデータを使用して局所的な回帰を行う手法であり、季節変動や短期的な変動を除去し、全体的な傾向を把握することができる。平滑化のスパンは0.3に設定した。LOESSの考え方については竹田¹³⁾を参照されたい。

2.6 季節性の確認

季節性の確認にあたっては、

- 全期間データを適用前、適用後の2期間に分割したデータのそれぞれについて自己相関を求める方法、
- 全期間データをそのまま用い、徐々に時間を変化させながらスカログラムを描く方法、を用いた。

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

- ここでは，目的変数 y_i に x_{i-12} を代入することにより r が求められる．

各項目の時間的変動パターンや周期性の特徴を把握するため `waveletComp::analyze.wavelet()` 関数を使用して、各変数の時系列データをウェーブレット領域に変換した。連続ウェーブレット変換(CWT: Continuous Wavelet Transform)は、以下の式で定義される。

$$W_x(a, b) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \psi^* \left(\frac{t-b}{a} \right) dt$$

- 変換のパラメータは以下の通り設定した.

- 有意性検定のためのシミュレーション回数 = 100
- ウェーブレット変換の結果を視覚化するため、`waveletComp::wt.image()` 関数を用いてスカログラムを生成した。スカログラムは、時間一周期平面上でウェーブレットパワーの強度を色で表現したものである。ウェーブレットパワースペクトルは、ウェーブレッ

$$P_x(a, b) = |W_x(a, b)|^2$$

2.7 Zn と各項目との相関分析

- 全期間データを適用前、適用後の2期間に分割したデータのそれぞれについて相関を求める方法、
- 全期間データをそのまま使い、徐々に時間を変化させながらローリング相関を行う方法、

を用いた。

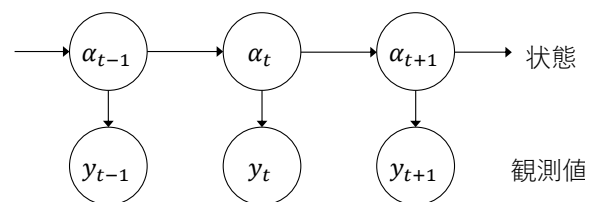
次に、ローリング相関分析を以下の手順で実施した。

- すなわち、前述のピアソンの式について $i = 1$ から $n = 49$ について計算し、求まる r を時系列の 25 番目の位置にプロットすることとし、以下順次ウィンドウを移動させながら同様にプロットを行った。

状態空間モデルは、観測できない潜在的な状態変数の時間的推移と、それらの状態変数と観測データとの関係を表現する手法である。

観測方程式: $y_t = Z_t \alpha_t + \varepsilon_t, \quad \varepsilon_t \sim N(0, H_t)$

狀態方程式： $\alpha_t = T_t \alpha_{t-1} + R_t \eta_t, \quad \eta_t \sim N(0, Q_t)$



— 4 —

模式図にすると図2のとおりである。ここで y_t は観測値、 α_t は状態ベクトル、 Z_t 、 T_t 、 R_t はシステム行列、 ε_t と η_t はそれぞれ観測誤差と状態誤差を表す。この枠組みを用いて、以下の6つのモデルを構築し、比較検討を行った。

- Model 1 : 水準成分
- Model 2 : 水準成分 + 季節成分
- Model 3 : 水準成分 + 回帰成分(省令改正)
- Model 4 : 水準成分 + 季節成分 + 回帰成分(省令改正)
- Model 5 : 水準成分 + 回帰成分(COD)
- Model 6 : 水準成分 + 季節成分 + 回帰成分(COD)

なお、Model 5 及び Model 6 において COD を回帰成分としてモデルに取り入れたのは、後述 3.3 項のとおり Zn と COD との間で相関が顕著に表れているためである。これらのモデルは、以下の一般形で表現できる。

$$y_t = \mu_t + \gamma_t + \beta_t x_t + \varepsilon_t, \quad \varepsilon_t \sim N(0, H_t)$$

ここで、 y_t は観測された亜鉛濃度、 μ_t は水準成分、 γ_t は季節成分、 β_t は回帰係数、 x_t は外生変数(省令改正または COD)、 ε_t は観測誤差を表す。

水準成分 μ_t は、以下のように記述される。本報では傾き成分 $\Delta\mu_t$ の変化が ζ_t に従うものとした。

$$\begin{aligned} \mu_{t+1} &= \mu_t + \Delta\mu_{t+1} \\ \Delta\mu_{t+1} &= \Delta\mu_t + \zeta_t, \quad \zeta_t \sim N(0, Q_\zeta) \end{aligned}$$

季節成分 γ_t は、12 か月周期のダミー変数モデルを採用した。

$$\sum_{j=0}^{11} \gamma_{t-j} = \omega_t, \quad \omega_t \sim N(0, Q_\omega)$$

回帰係数 β_t は、省令改正については固定係数モデルとして、COD については時変係数モデルとして、以下のように設定した。

$$\begin{aligned} \beta_{t+1} &= \beta_t & (\text{固定係数モデル}) \\ \beta_{t+1} &= \beta_t + \eta_t, \quad \eta_t \sim N(0, Q_\eta) & (\text{時変係数モデル}) \end{aligned}$$

各モデルのパラメータ推定には、KFAS パッケージを用いた最尤法を使用した。

各モデルの性能評価には、モデル選択に広く用いられている AIC(Akaike Information Criterion: 赤池情報量基準)を採用した。未知パラメータをまとめて r 次元のベクトル ψ として表し、モデルの散漫対数尤度を $\log L_d(\hat{\psi})$ と表す。散漫な初期状態の数を q とすると AIC は下式により与えられる。

$$\text{AIC} = -2\log L_d(\hat{\psi}) + 2(q + r)$$

KFAS パッケージを用いた実装方法^{15, 16)} や AIC の取扱い¹⁵⁾ については成書において詳しく述べられているので参照されたい。

3 結果と考察

3.1 亜鉛等の観測値の経時変化

省令改正適用前後の変化を概観するため、まずは各地点について、2.2 項に示した 10 項目の時系列プロットをそれぞれ作成した(図3-1～3-4)。

Zn について、P022 と P023 では、1990 年代から 2000 年代にかけて濃度が高いが、その後低下している。P016 と P014 については大きな変化は見られない。Tsushima ら¹²⁾によれば、全国 2075 以上のモニタリング地点における 12 年間の Zn の分析結果から得られた年間平均の地点間平均濃度は、1991 年の 14 $\mu\text{g/L}$ (0.014 mg/L) から 2002 年の 9 $\mu\text{g/L}$ (0.009 mg/L) へと減少傾向にあるとされるが、本報の 4 地点はそのような日本全体での傾向からは少しずつ異なるパターンを示していた。トレンド以外に、4 地点ともに 1 年サイクルと思われる周期的変動が見られる。

水温について、1 年サイクルの規則的な変動を示しており、季節性の影響を強く受けている。

pH について、P022 及び P023 において、Zn の高い時期に pH が低く、2010 年代以降はそれ以前と比べて高い傾向にある。P016 では変化が見られない。P014 では緩い上昇傾向がみられる。

DO について、P022 及び P023 において値が徐々に増加している。P016 では 1990 年代には徐々に増加しているが、その後は安定している。P014 では 1990 年代にはとりわけ低い水準であったが徐々に増加している。一般に水温が低いほど DO は大きくなることから、DO にも 1 年サイクルの周期的変動が見られる。

BOD について、P022 では 1990 年代前半に一旦上昇した後で、その後は減少傾向が見られる。それ以外の地点でも減少傾向が見られ最近では低い水準で安定している。P016 及び P014 では季節変動が確認できる。

COD についても、P022 では 1990 年代前半に一旦上昇した後で、その後は減少傾向が見られる。また、その他の地点でも減少傾向がみられ、最近では低い水準で安定している。P016 及び P014 では季節変動が確認できる。

SS は、各地点で時折高い値を示しているが、その時に Zn は高くなっていない。P022、P023 では値の減少傾向が見られる。P016 では季節変動が確認できる。

Fe について、P022 及び P023 のいずれにおいても 1990 年代から 2000 年代にかけて濃度が高く、以降は低下している。値が高い時期には値の振れ幅も大きい。このような傾向は Zn においても見られるものであり、Fe と Zn の変化傾向には類似性が見られる。

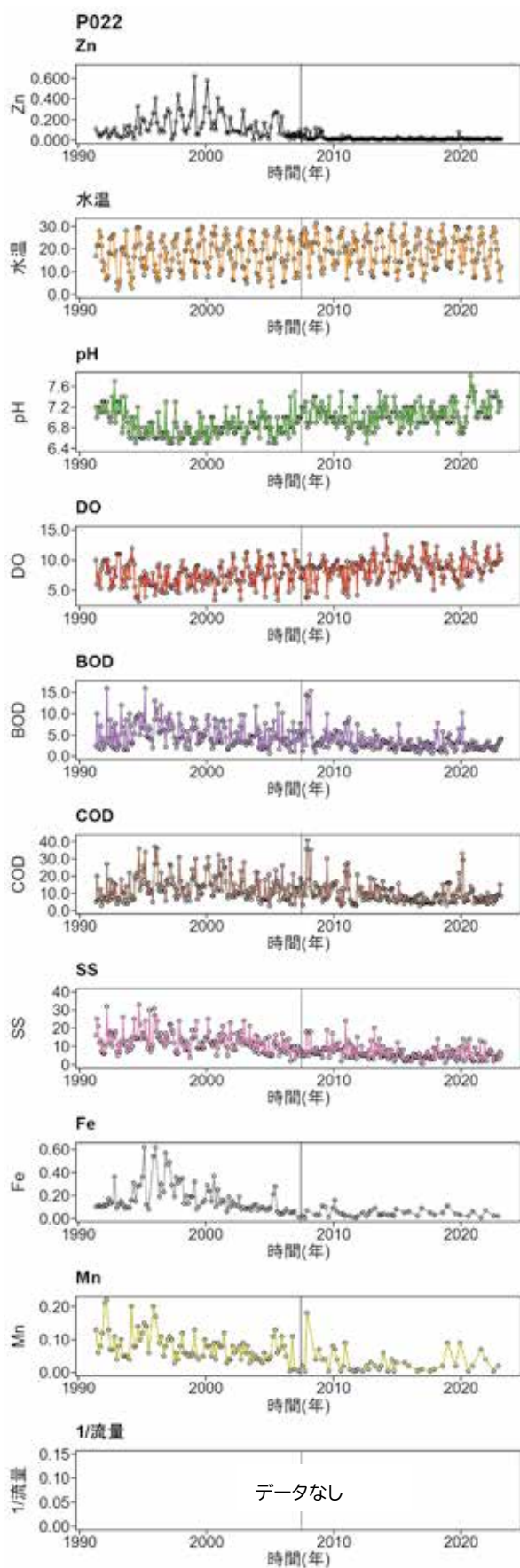


図3-1 P022における各測定項目の経時変化

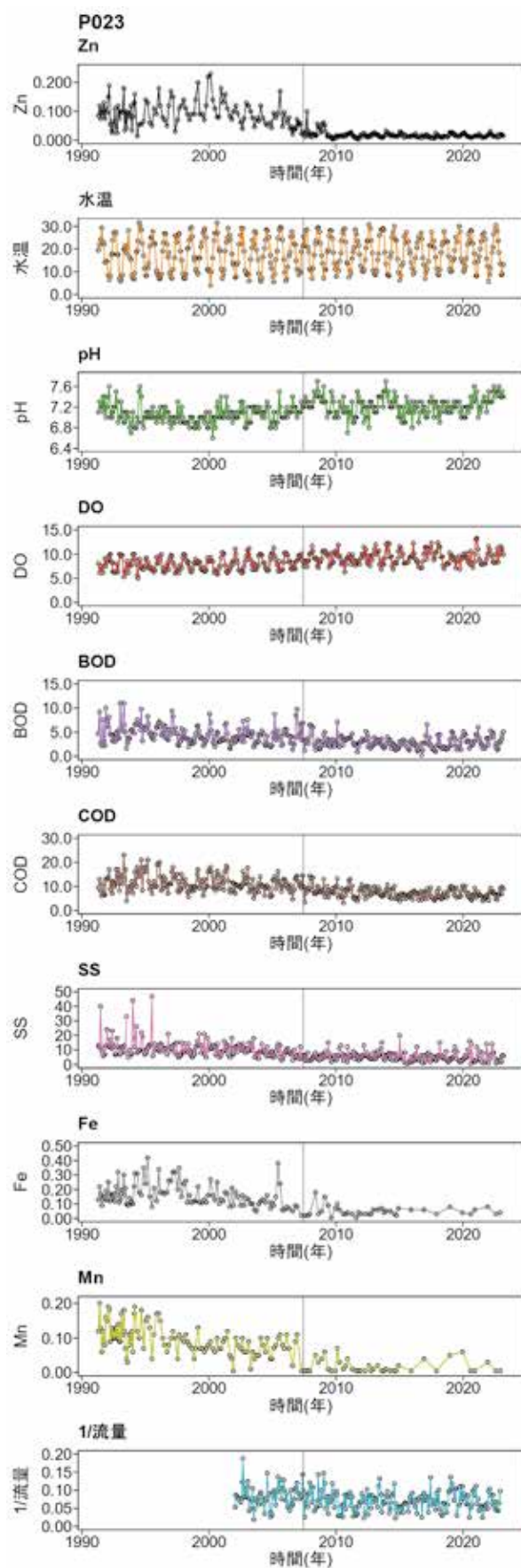


図3-2 P023における各測定項目の経時変化

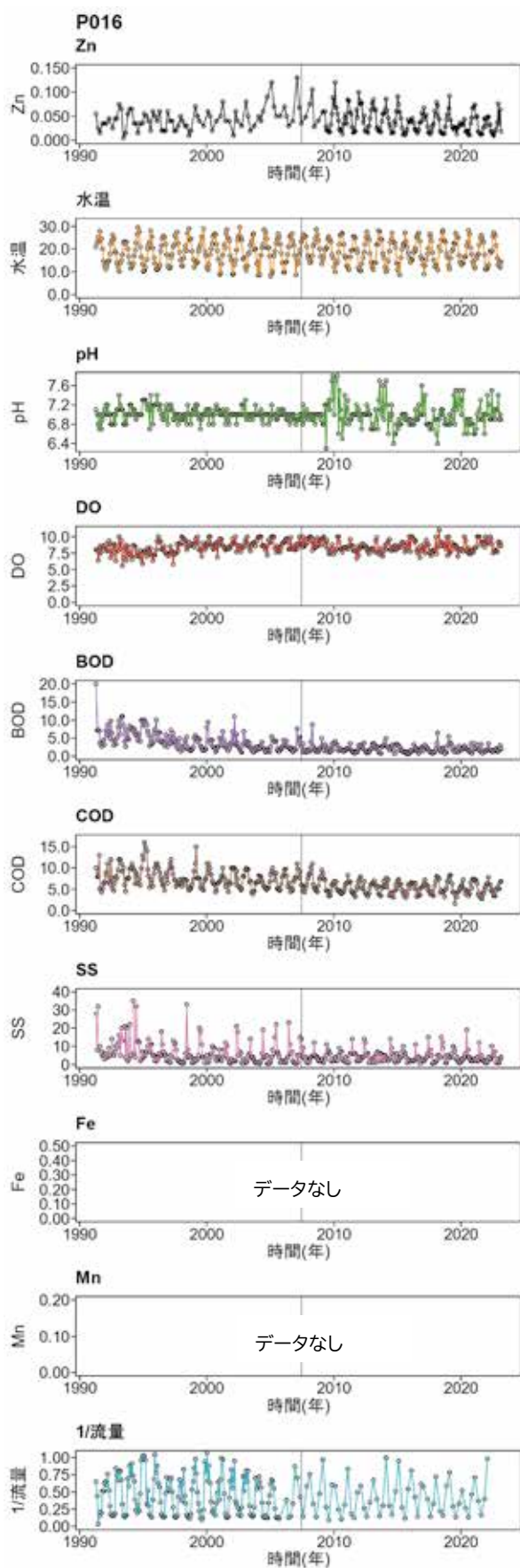


図3-3 P016における各測定項目の経時変化

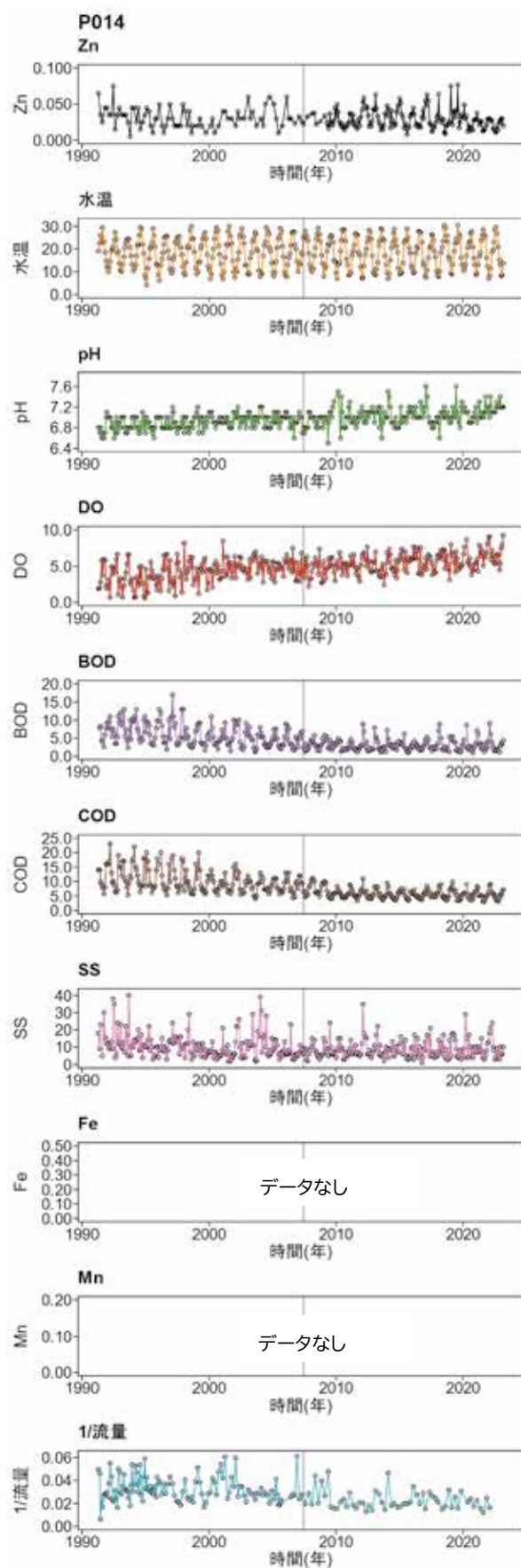


図3-4 P014における各測定項目の経時変化

Mnについて、濃度は全体として減少傾向にあり、1990年代と比較して2010年以降は安定して低い値を示している。Znの濃度パターンとの類似性という点ではFeより劣るように見える。

1/流量については、地点間で流量に大きな差があることがわかる。特定の期間で変動しているものの、長期的な変化は比較的小さい。1/流量が相対的に大きい(流量が相対的に小さい)P016では流量の変動幅が大きく、季節性も確認される。

以上をまとめると、P022及びP023ではZnには長期的変動(トレンド)があり、pH、DO、BOD、COD、SS、Fe、Mnにもそれと関連するかのような変動が見られた。P022及びP023では、水温、DOの他、Znでも季節性と思われる周期的変動が認められた。一方、P016及びP014では、Znに長期的な変動が確認されなかった。P016及びP014では、水温、DOの他、Zn、BOD、CODに季節性と思われる周期的変動が認められ、P016では更にSSや1/流量においても周期的変動が認められた。

次に、各項目の値を0から1の範囲に正規化した上で、平滑化して季節性等の比較的短期間での変動を取り除き、地点ごとに全項目を1つの図に表した(図4)。

P022では、Zn、BOD、COD、SS、Fe、Mnは減少傾向にあった。一方で、pHとDOは上昇傾向にあった。水温はあまり変化がない。

P023では、Zn、BOD、COD、SS、Fe、Mnが減少傾向にあった。pH、DOは上昇傾向にあった。水温や1/流量はそのようなトレンドに当てはまらない。

P016では、水温、pH、DOが横ばい、BOD、COD、SSが減少傾向にあった。Znと1/流量はこれらと無関係に変動しているように見える。

P014ではpHとDOが上昇傾向、BOD、CODは減少傾向であった。Znはこれらと無関係に変動しているようである。

以上をまとめると、P022及びP023では、ZnとBOD、COD、SS、Mn、Feは値の変動に類似性があり、これら5項目によってZnの値を説明できる可能性が示された。一方、P016及びP014では、Znは他の項目とは無関係に変動しているようであった。

3.2 季節性の確認

3.1項において季節性の存在が示されたことを踏まえ、各水質項目の季節変動パターンの強さや、それらが省令改正前後でどのように変化したかを確認するため、適用前データ及び適用後データそれぞれを用いて、各水質項目についてlag=12か月の相関(自己相関)を求めた(表2、散

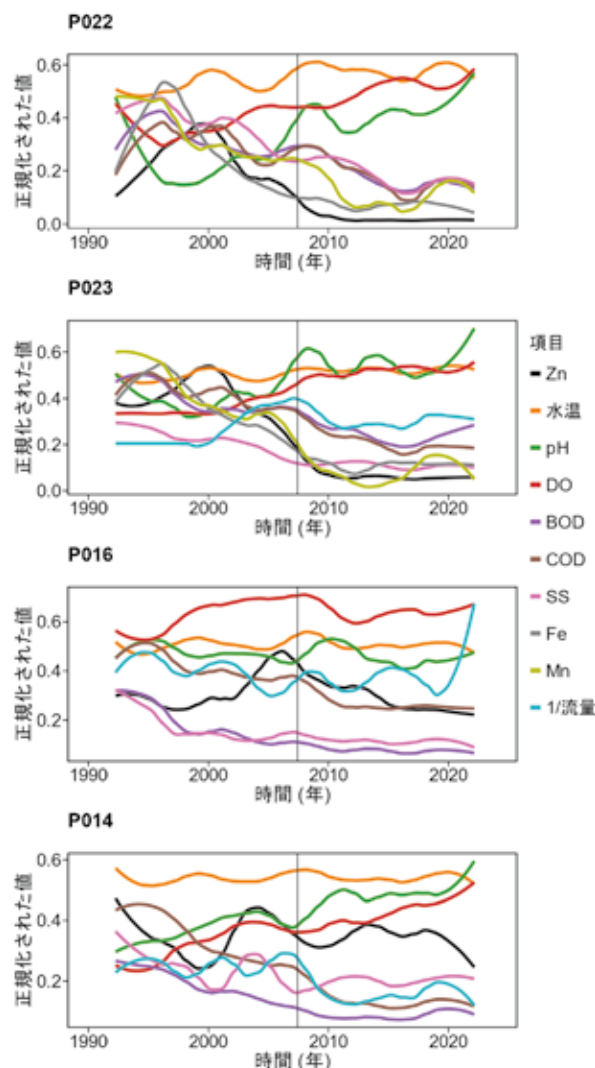


図4 全測定項目の経時変化(正規化された値)

布図は附図3を参照)。

Znについて相関係数を見ていくと、P022とP023では適用前に自己相関(0.59, 0.49)があったが適用後には自己相関がみられず、相関パターンに大きな変化が見られた。P016において適用前に相関が見られず、適用後には強い自己相関(0.70)になった。P014では0.25から0.38に増加した。

水温について、すべての地点で強い自己相関(0.82以上)を示している。

pHについて、すべての地点で適用前には比較的弱い自己相関(0.2~0.42)を示していたが、適用後には相関がみられなくなった。

DOについて、すべての地点で適用前後で自己相関を示していた。適用前(0.33~0.69)と比較して適用後(0.31

表2 各測定項目に係る1年周期の自己相関(データを適用前及び適用後の2期に分割した場合)

地点名	Zn	水温	pH	DO	BOD	COD	SS	Fe	Mn	1/流量
<i>適用前</i>										
P022	0.59***	0.87***	0.42***	0.43***	0.16*	0.22**	0.14	0.43***	0.24*	—
P023	0.49***	0.89***	0.20*	0.69***	0.23**	0.11	0.01	0.24*	0.43***	-0.13
P016	0.16	0.92***	0.28***	0.33***	0.56***	0.58***	0.47***	—	—	0.81***
P014	0.25*	0.94***	0.37***	0.49***	0.62***	0.70***	0.19*	—	—	0.27**
<i>適用後</i>										
P022	-0.06	0.82***	0.02	0.35***	0.26***	0.28***	0.17*	0.36*	0.29	—
P023	0.01	0.93***	0.03	0.48***	0.47***	0.35***	0.11	0.54**	0.18	0.22**
P016	0.70***	0.91***	-0.08	0.31***	0.32***	0.71***	0.57***	—	—	0.81***
P014	0.38***	0.95***	0.03	0.35***	0.36***	0.56***	0.27***	—	—	0.17

適用前：1991年4月～2006年3月 適用後：2008年4月～2023年3月

～0.48)にやや減少していた。DOの相関係数の高さは水温との関係(水温が低いほどDOは高くなる)により解釈できる。

BODについて、P022とP023では適用前に比較的弱い相関であったのが、適用後に自己相関が増加(0.26, 0.47)した。P016とP014では、適用前(0.56, 0.62)と適用後(0.32, 0.36)でいずれも自己相関を示している。

CODではP022, P023, P016で適用前と比較して適用後で自己相関が強くなっており、CODが季節性を持つようになったことを示唆している。

SSについてP016の適用前後で一貫して高い自己相関(0.47以上)がある。他の地点では比較的低い自己相関か、もしくは自己相関が認められなかった。

FeとMnについては、データが限られているが、一定の自己相関が見られる。

1/流量について、流量の少ないP016で非常に高い自己相関(0.81)を維持している。

地域特性の違いとして、P016ではZnに係る自己相関が特に適用後において高い値となっていた(適用前0.16, 適用後0.70)。図3-3の経時変化ではZnは夏季に低く、冬季に高い傾向がある。Znが夏季に低くなる原因としては光合成の影響が考えられる。Rudallら¹⁷⁾は英国South Tyne riverにおける亜鉛の日周変動の調査結果から、藻類による光合成に伴う亜鉛の取り込みについて言及しており、P016ではこの効果が観察されていることが考えられた。また、P016ではSSや1/流量でも強い自己相関が見られ、季節性に強く影響されている地点と考えられた。

以上より、とりわけZnや水温、DO、BOD、CODにおいて自己相関が認められた。このため、季節性に考慮したモデリングが必要と考えられた。

これまで自己相関を用いて季節性を適用前と適用後の2つの時期に区分してそれぞれの違いを明らかにしてきたが、違いが生じている場合であっても、変化が省令改正の時期かは明らかでない。そこで季節性の変化の様子を連続的に把握する必要があると考え、図5のスカログラムを作成した。

その結果、Znについて、P023, P022では適用前の期間に周期1年のところに強いウェーブレットパワースペクトルが確認され、周期1年の周期性が確認された。P016, P014では調査期間を通して概ね一貫して周期性が確認された。

水温では、調査期間を通しての周期性が確認された。

pHでは、表2や附図3では明らかでなかった季節性が、P014において確認された。

DOでは、4地点ともに1年周期がありそうであった。

BODやCODは、P016, P014において、概ね調査期間を通しての1年周期が見られた。P022とP023においても断続的に1年周期が確認された。

SSについて、P016とP014に周期性が見られた。

FeとMnでは、適用前の期間に1年周期がありそうで、とりわけFeのパターンはZnのスカログラムと比較的類似しているようであった。

1/流量について、調査期間を通して、P016における明確な季節性が見られた。

以上、スカログラムの結果は自己相関の係数(表2)から得られた知見を補足・補強するものであった。とりわけBODやCODについて、相関係数からはP022及びP023における季節性が明らかではなかったが、スカログラムにより断続的な1年周期が確認できた。

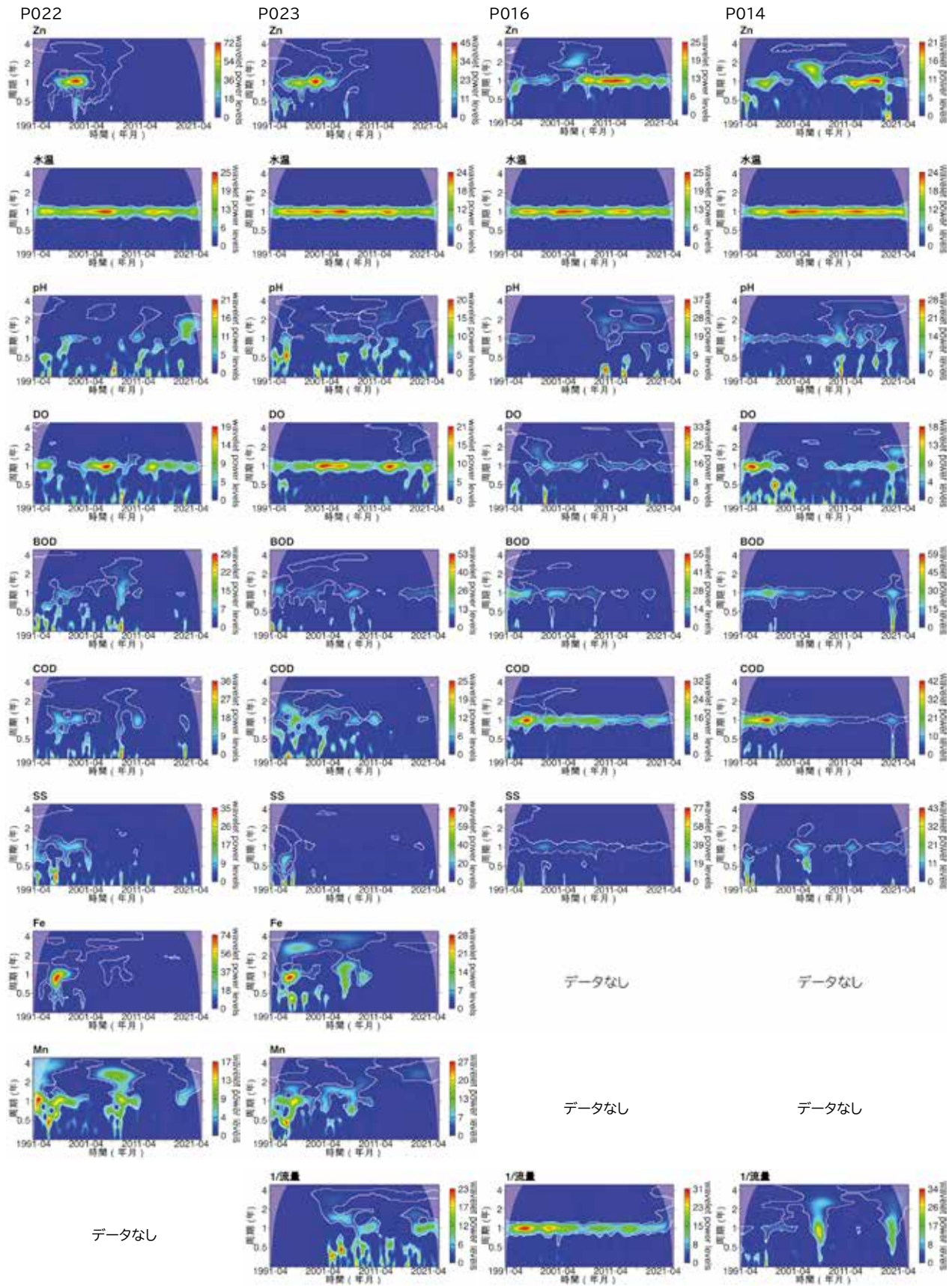


図5 各地点・各測定項目に係るスカログラム

3.3 Znと各項目との相関

3.1 項においてとりわけ P022 及び P023 について Zn のトレンドとそれ以外の項目のトレンドとが関連して変動しているように見えたため、Zn と各項目との関係性、および省令改正適用前後での変化を定量的・視覚的に評価するため、各観測地点の適用前後のデータセットに対して、Zn とそれ以外の項目との相関分析を行った(表 3, 附図 4)。

Zn と水温との相関は、P022 では相関がほとんど見られないものの、それ以外の地点では負の相関がみられる。

pH との相関は、適用前には P022 地点で負の相関(−0.55)があり他地点では相関があまりみられなかった。適用後には 4 地点で相関があまり見られなかった。

DO との相関は、適用前には地点によって低い値の中であらつき(−0.39~0.24)があり、適用後も同様にばらついていて(−0.15~0.17)。散布図からも相関はあまりないと考えられた。

BOD との相関は、適用前には全地点で正の相関(0.25~0.57)があり、適用後には P016 で強まる(0.25→0.59)が P022 や P014 では弱まっていた(0.57→0.20, 0.41→0.31)。水野ら¹⁸⁾は 2012(平成 24)年度の愛知県内における河川水の複数地点における調査結果から、BOD が高い地点では Zn は高い傾向がみられ、しかし、Zn と BOD に明らかな相関関係は見られなかった、としている。すなわち、相関関係が見られるかは、地点や時期に依存しているものと考えられた。

COD との相関は、適用前には全地点で比較強い正の相関(0.35~0.79)があり、適用後には P016 で強まる(0.40→0.75)が、P022 では弱まっていた(0.79→0.23)。BOD との相関パターンと COD との相関パターンは類似している。なお、前述の水野らは、COD や SS についても、値が高い地点では Zn も高い傾向が見られることを指摘している¹⁸⁾。

SS との相関係数は、地点によって大きく傾向が異なる。

る。附図 4 に見られるように BOD, COD の散布図のパターンとはやや異なるプロットとなっており、SS が有機系由来だけではないことが示唆されている。

Fe や Mn との関係では、適用前には相関が見られる。P023 の Mn に関しては適用後も相関がみられる。P022, P023 において適用後における相関係数の減少は、BOD や COD においても見られた傾向であり、Fe, Mn が主に有機系排水と共に排出されている可能性が考えられる。一方、公共用水域への亜鉛負荷量に影響する主要要素の1つが亜鉛メッキの腐食²⁰⁾であることを想起すると、腐食した亜鉛メッキとその基材である鉄とが併せて環境中に排出されている可能性も考えられる。実際に亜鉛メッキが腐食により環境中に排出される量が以前よりも抑制されているのか、メッキ技術の変遷等について確認していく必要がある。

1/流量の相関は、P023 では適用後に相関がみられた(0.36)。P016 地点で適用前後に正の相関(0.44, 0.74)があり、この地点の水質が流量変化に特に敏感であることを示していると考えられた。

全体を通してみると、Zn と BOD との相関及び COD との相関が顕著に現れており、両者を比較すると COD との相関係数の方がやや高い。下水処理施設が庄内川等水域における Zn の主な排出源であること、浄化槽排水においても比較的高濃度(0.03 mg/L)の Zn が報告されていること¹⁸⁾から、4 地点では有機系汚濁物質が Zn に重要な影響を与えていると考えられた。また、亜鉛の非特定汚濁源として、路面排水に含まれる自動車の摩耗タイヤに起因するものが挙げられる^{19, 20)}。このため、一つの仮説として、微細なタイヤ粉の主成分であるゴム(炭化水素系ポリマー)は、Zn 測定の前処理で使用される硝酸等により溶解し Zn を遊離させる、COD の測定に用いられる $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ により反応し酸素を消費する、BOD の測定で用いられる試薬類では酸素消費しない、と考えられこのため僅かに Zn と COD との相関

表 3 Zn とその他の項目との相関(データを適用前及び適用後の 2 期に分割した場合)

地点名	水温	pH	DO	BOD	COD	SS	Fe	Mn	1/流量
適用前									
P022	−0.18	−0.55***	−0.39***	0.57***	0.79***	0.53***	0.48***	0.26*	—
P023	−0.42***	−0.14	0.24*	0.31***	0.43***	−0.12	0.33***	0.29**	0.23
P016	−0.52***	0.13	0.23*	0.25*	0.40***	−0.12	—	—	0.44***
P014	−0.47***	0.10	−0.06	0.41***	0.35**	0.39***	—	—	0.13
適用後									
P022	−0.10	−0.14	−0.15*	0.20**	0.23**	0.14	0.09	0.19	—
P023	−0.33***	0.18*	0.17*	0.28***	0.42***	0.02	0.32	0.48**	0.36***
P016	−0.79***	0.04	−0.05	0.59***	0.74***	−0.22**	—	—	0.74***
P014	−0.60***	0.12	0.16*	0.31***	0.44***	0.32***	—	—	0.16

適用前：1991 年 4 月～2006 年 3 月 適用後：2008 年 4 月～2023 年 3 月

関係の方が良好なのではないかと推測するが、検証が必要である。更に、P023、P016、P014では水温との間に負の相関関係にあり、図3-3及び図3-4に見られるように水温は夏季に高くなるのに対してZnは夏季に低くなる。異なる温度での酸化亜鉛の溶解度の違い(1.6 mg/L(29°C)²¹⁾、2.92 mg/L(20°C)²²⁾)からメッキに付着した水分の温度が低い方が酸化亜鉛の溶出量が多いと考えられ、このことは河川水中Znが夏季に低くなることと矛盾しない。すなわち、Znと河川水温との相関は見かけ上であり、むしろ亜鉛メッキに沈着する水分の温度に影響を与える気温との関係性を検討する必要があると考えられる。また、P023では水温との負の相関係数は小さく、一方でpHとの相関係数が高い値となっていることについても、pHを引き下げ亜鉛を溶出させる一因が亜鉛メッキへの沈着物及び水分であると仮定するならば、酸性条件下で亜鉛メッキ腐食物である酸化亜鉛や炭酸亜鉛の溶解度が大きくなる²³⁾ことと矛盾しない。しかしながら、河川水中におけるZnの対イオンも含めた化学形態や共存物質の全体像を把握することは困難であり、現段階では水温との間に負の相関がある以上のことは言えない。

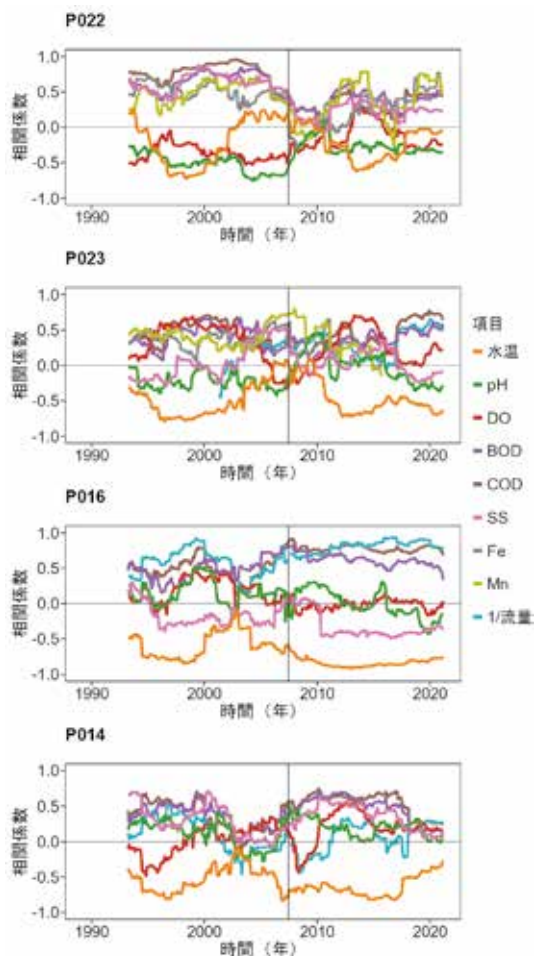


図6 Znとその他の項目とのローリング相関

次に、相関関係について連続的な変化状況を確認するため、Znと各項目とのローリング相関分析を行った(図7)。

地点別にみると、P022では2007–2010年頃において相関のパターンが大きく変化している。P023では2005–2010年頃にかけてZnと各項目との関係性が変化している。P016やP014では2002–2003年頃を中心にZnと各項目との関係に大きな変化がみられる。このような相関関係の変化が何を意味しているのかは明らかでないが、相関の変化のタイミングが省令改正適用の時期と共時的であるのはP022のみであることから、省令改正と水質の成分構成の変化とを結びつけて考えるのは難しいと考えられた。

項目に注目すると、4地点において、Znと水温との相関係数は概ね負の値である。BOD、CODは相互に似たような動きをしており、水温の相関係数が負に大きいとき、BOD、CODは正に大きい様子が確認される。P016では1/流量との相関もBODとの相関やCODとの相関と類似した推移をしている。

以上をまとめると、各地点における相関係数は経時的に変化しているが、その変化パターンは地点により異なり、省令改正との関係は明らかではない。一時的に相関が弱まることはあるが、ZnはBOD、CODとの間で概ね正の相関関係を維持している。

3.4 状態空間モデルによる推定

3.2及び3.3項で述べたとおり、Znの時系列の解析にあたっては、季節性を考慮し、またCODとの相関を考慮に入れたモデルが必要である。

また、本報で関心があるのは観測値そのものの変化ではなく、その背後にある省令改正に伴う状態の変化、例えば連続測定がされていたと仮定した場合の中央値や平均値の変化のように突発的な事象の影響を受けづらい量の変化である。このことを踏まえ、状態空間モデルを採用することとし、水準の変化(トレンド)、季節性、および外部要因の影響を分析した(図7-1～7-4)。

各図の最上図の丸印は観測値であり、青線は状態の推定値である。その下に水準成分、季節成分、回帰係数のプロットを併せて示し、どの要素が推定に効いているかが分かるようにしてある。

モデルの性能評価にはAICを用いることとし、各地点における各モデルの結果を表4にまとめて示す。一般にAICの値が小さいほど良いモデルとされている。

まずP022について述べる。

Model 1では観測値の変動の影響を受けずにその中

表4 各モデルのAICによる比較

	P022	P023	P016	P014
Model 1	-733	-1298	-1156	-1444
Model 2	-663	-1226	-1231	-1394
Model 3	-724	-1288	-1155	-1432
Model 4	-653	-1216	-1220	-1382
Model 5	-813	-1330	-1276	-1466
Model 6	-719	-1236	-1230	-1374

央を平滑に推移していく。AIC は-733であった。

Model 2では状態の推定にあたって水準成分と季節成分により説明している。1年周期の変動は季節成分により説明される。しかし、1990年代前半において季節変動の値を大きく見積り過ぎている。AICはModel 1よりも大きく(-663)、季節成分を入れない方が良い。

Model 3ではModel 1に省令改正の効果ダミー変数として説明変数に導入している。ダミー変数は、適用日より前では0、適用日以降では1である。このモデルではダミー変数1あたり僅かに約0.005 mg/Lだけ値が下がることになる。ダミー変数による回帰を考慮に入れてもAICは-724でありModel 1と比べて改善していない。すなわち省令改正適用の効果をモデルに加えることは適切ではない。

Model 4はModel 2に省令改正適用の効果を入れていく。このモデルでは回帰係数が正となっておりダミー変数1あたり僅かに(0.008 mg/L程度)値を引き上げる効果があることになる。正の値の回帰係数は、省令改正によりZnの値が高くなる、という説明モデルになっており、不自然に感じられる。季節成分が導入されていることによりAIC(-653)はModel 3よりも大きい値となっており、モデルの改善になっていない。

Model 5はModel 1にCODを説明変数として導入している。CODは、3.3項の表3及び図6からZnとの相関がもっとも大きいと選定した。このモデルでは水準成分はごく小さいものとして捉えている。一方、Znの状態の推定値をCODからの回帰によって説明しようとしている。AICは6つのモデルの中で最も良い-813となっている。

Model 6ではModel 2に説明変数としてCODを導入している。季節成分はModel 2よりも少なく見積もられており、その分、状態推定値をCODの回帰によって説明している。Model 1～4よりも良好なAIC値(-719)となっているが、Model 5よりは劣る。このことから、Znの1年周期の変動は、Znそのものに季節性があるのではなく、CODとの関係が密接でありCODに季節変動があることに起因しているという解釈に基づきモデルを作成することが適切と考えられる。

次にP023について述べる。

Model 1について、AICは-1298であった。シンプルなモデルであるが、6つのモデルの中でAICは2番目に良好な値であった。

Model 2について、季節成分を導入すると、小さな振幅を持った季節性が推定される。AICはModel 1よりも大きく-1226であり、季節性の導入はモデルを改善しない。

Model 3について、省令改正適用による回帰係数は-0.01程度と大きくない。AICはModel 1よりも若干大きく-1288であった。すなわち、ダミー変数の導入はモデルを改善しない。

Model 4について、季節成分を導入することによりModel 3よりもAICの値が大きくなる(-1216)。

Model 5について、CODを説明変数とすることにより、Model 1と比べて水準成分の値が下がり、状態の推定値の変動がCODによって説明されている。AICは-1330であり、6つのモデルのうちで最も良い。

Model 6について、季節成分を導入することにより、Model 5よりもAICの値が大きくなる(-1236)。Model 2、Model 4の結果と併せ、季節成分は導入しない方が良いと考えられる。

次にP016について述べる。

Model 1について、状態値は水準成分のごく緩やかな単調減少により説明され、AICは-1156であった。

Model 2について、季節成分が付加されることにより、AICの値は小さくなっている(-1231)。Model 1よりもModel 2のAICが小さかったのはP016だけである。

Model 3について、省令改正の効果0.01 mg/L程度と推定しており、AICは-1155でModel 1とほぼ同じであった。すなわち省令改正の効果は支持されない。

Model 4について、季節成分を導入することで、Model 3よりもAICの値は小さくなっている(-1220)。

Model 5について、CODを説明変数とすることにより、Model 1と比べて水準成分の値は大きく下がり、状態推定値の大部分がCODによって説明される。AICは-1276で6つのモデルのうちで最も良い。

Model 6について、Model 5に季節成分が足され、一方、回帰係数についてはModel 5よりも小さく、CODの影響が小さく見積もられたモデルになっている。AICは-1230でModel 5よりも劣る。Model 2、Model 4では季節成分の導入によりModel 1、Model 3と比較してAICが改善されたが、Model 6の結果から季節成分は導入しない方が良いと考えられた。この結果から、季節性はZn自体の性質ではなく、CODが季節性を持っているため

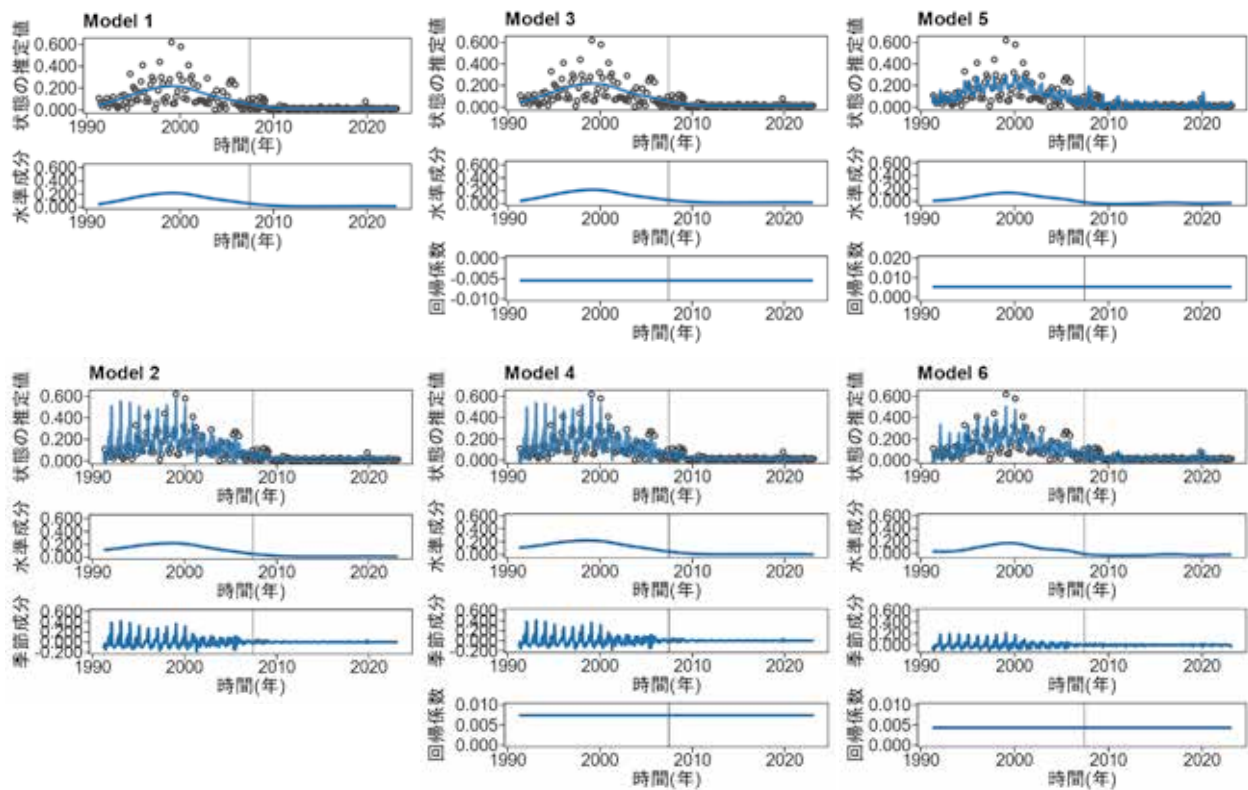


図7-1 P022の時系列モデル

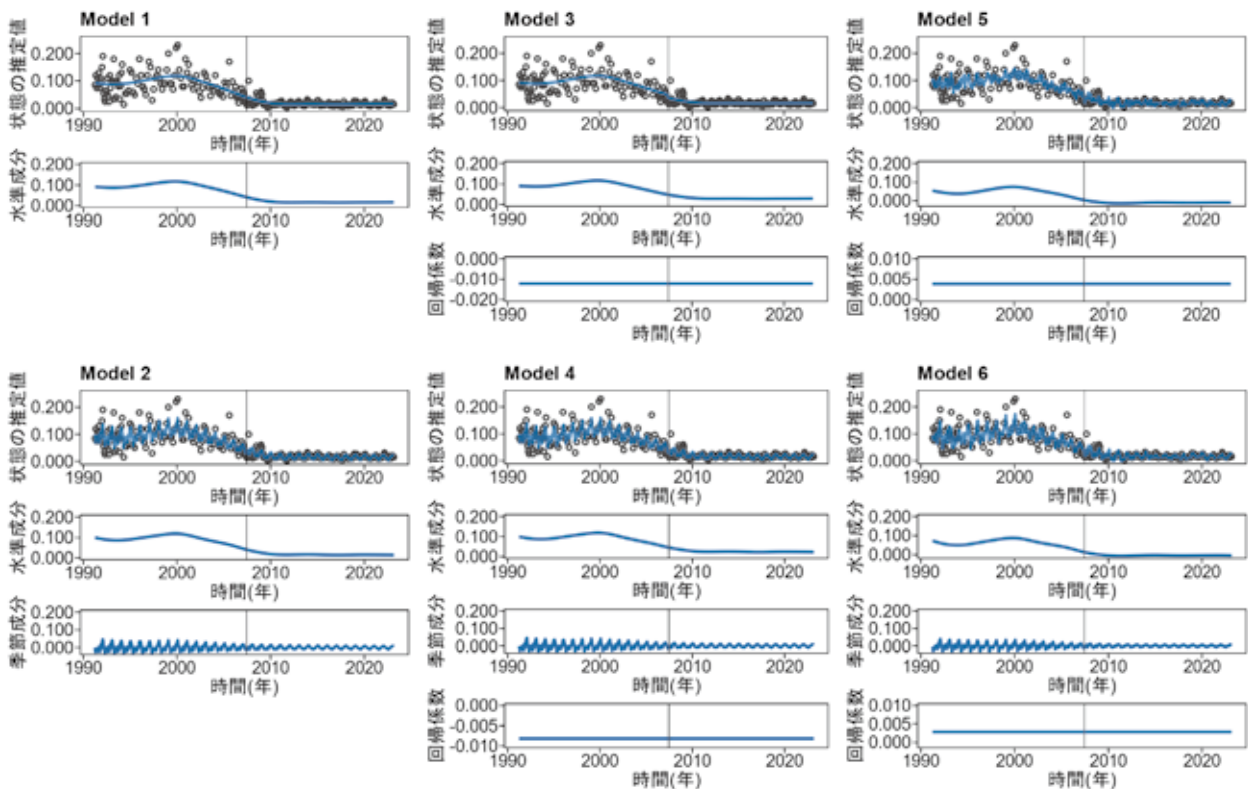


図7-2 P023の時系列モデル

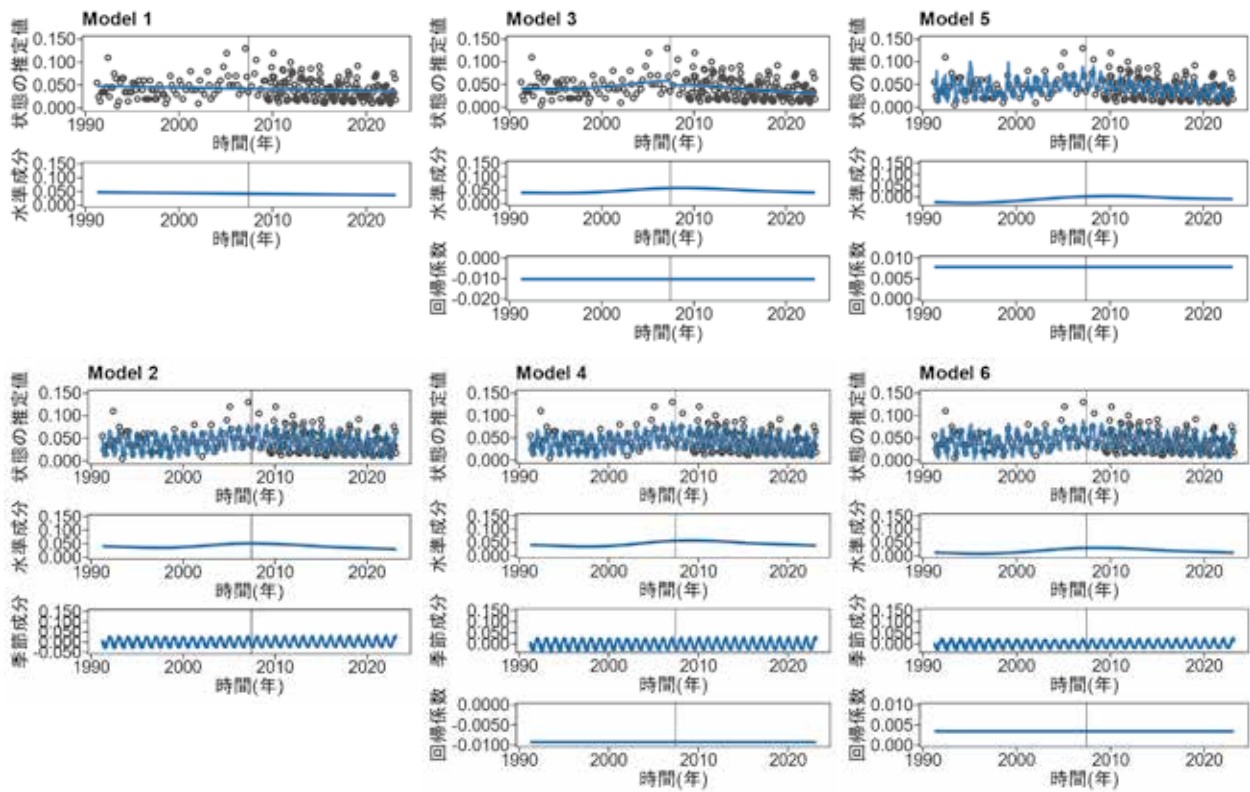


図7-3 P016の時系列モデル

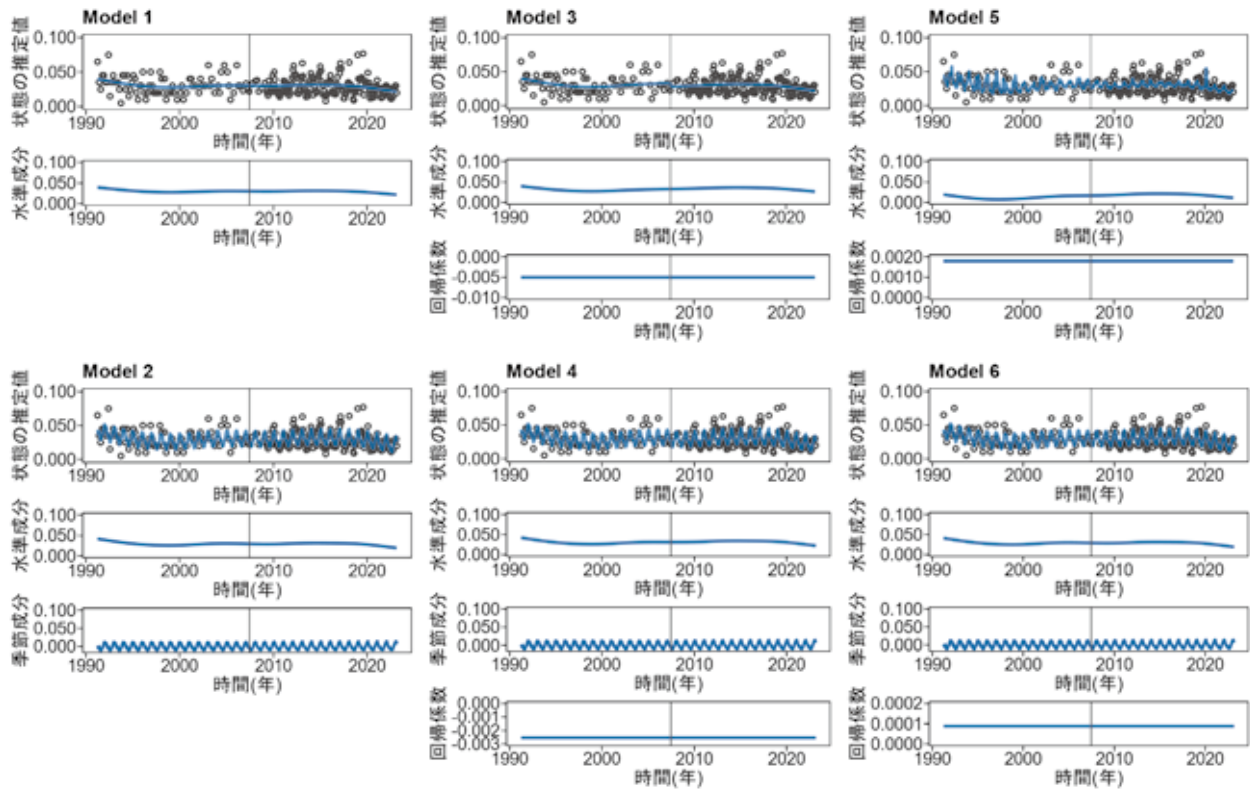


図7-4 P014の時系列モデル

Model 5が最も適切なモデルとして推定されていると考えられた。なお、Model 2やModel 4のように季節性をモデルに入れることでAICが改善される傾向は、他の地点では見られない特徴であり、3.2項においてP016では自己相関が強く見られることについて論じたが、このことを反映していると考えられた。

最後にP014について述べる。

Model 1 について、水準成分は僅かに左肩上がり右肩下がりとなっている。AICは-1444で6つのモデルの中で2番目に良好である。

Model 2について、季節成分を導入すると、概ね一定の振幅を持った小さな値の季節性が推定される。この場合、AICはModel 1よりもやや大きく-1394であった。

Model 3について、省令改正適用による回帰の効果は0.005程度と僅かではあるが推定された。AICは-1432でModel 1よりもやや大きくなっており、モデルの改善にはなっていない。

Model 4について、季節成分を導入することによりModel 3よりもAICの値が大きくなる(-1382)。

Model 5について、CODを説明変数とすることにより、Model 1と比べ水準成分が減少し、替わってCODによって状態の推定値が説明されるようになっていく。AICは-1466であり、6モデルのうちで最も良い値となっている。このことから、CODはZnの変動について一定程度の説明を与えるものと考えられる。

Model 6について、季節成分を導入することにより、Model 5よりもAICの値(-1374)が大きくなる。Model 2, Model 4, Model 6の結果から季節成分は導入しない方が良いと考えられる。

以上の結果をまとめると、

- すべての地点において、CODを外生変数として導入したModel 5のAICが最も良く、CODを説明変数としてモデルに導入することが適切と考えられる。
- 季節成分については、導入してもモデルを改善しない。Znの季節性はCODの季節性の表れと解釈した方が良いと考えられる。
- 省令改正ダミー変数は、導入してもモデルを改善しないように見える。Naitoら¹⁹⁾は、日本全体で見たとき、2 mg/L への規制基準強化により公共用水域へ流入する法対象施設からの総亜鉛排出量の15%の削減が見込まれる²⁴⁾が、すべての排出源(亜鉛メッキの腐食やタイヤの摩耗等を含む)を考慮すると、削減量は1%未満と推定している。下水道処理施設は亜鉛の排出量が多いものの濃度としては低く安定していると考えられ、本報で選定した4地点では省令改正の影響があったとしても検出

が難しい程度のものであった可能性が考えられる。

ここで、なぜCODを外生変数として用いると良いモデルになるかを考える。

下水道業に関しては、自主的に、あるいは水質汚濁防止法に基づき定められているCOD等に係る総量規制基準に対応するために、省令改正以前から維持管理等が適宜見直されていることが想像される。例えば凝集沈殿が改善されればCODだけでなく亜鉛含有量についても低減が見込まれる。こうしたことを踏まえ、実際に下水道処理施設の構造・維持管理の変遷についても可能であれば調査をしていきたい。

CODは下水道業から排出されるほかに、他業種や浄化槽からも排出される¹⁸⁾。したがって、合併処理浄化槽の普及等に代表される生活排水の対策が、BODやCODの削減だけでなく、結果的に亜鉛対策にもなってきた可能性が考えられる。

CODは非点源由来分についても考慮する必要がある。3.3項において摩耗したタイヤがCOD及びZnの両方の値に関連する可能性について述べたが、検証が必要な課題であることを改めて記す。

4 ま と め

法規制の効果について調べるため、亜鉛含有量に係る排水基準の強化によりZnが減少されたのか、過去に蓄積された1991年4月～2023年3月の公共用水域調査のデータを基に解析を行った。

調査地点には、庄内川等水域の4地点(P022, P023, P016, P014)を選定した。なお、報告下限値未満のデータ数が少ないこと、Zn濃度が高い又は流量等が明らかになっていることにより地点選択をしていることから、本報は県内河川の一般的傾向について述べるものではない。

調査項目は、Znのほかに水温、pH、DO、BOD、COD、SS、Fe、Mn、1/流量を選定した。

Znは一部期間(P022及びP023)又は全部期間(P016及びP014)において1年周期の季節変動をしていた。水温、DOについて季節変動が見られたほか、スカログラムにより、BODやCODについて断続的な季節性(全地点)が認められた。

Znとその他の項目との相関を調べたところ、水温、BOD、CODとの相関が最も顕著であった。Znがどのような理由で水温と負の相関をとるのかについては、更なる検討が必要である。Zn～BOD、Zn～CODを比較するとCODとの相関の方がやや強かった。

水準成分、季節成分、回帰成分から成るZnの時系列モ

デルを複数作成し、AICによりモデルの性能評価を行った。その結果、全地点において水準成分及びCODによる回帰成分から構成されるModel 5が最も良いと判定された。省令改正をダミー変数(適用前0, 適用後1)として用いたとき、良いモデルとはならなかった。季節性をモデルに入れるとAICは悪化する傾向にあり、CODを回帰変数として導入することでCODの持つ季節性がモデルに組み込まれることが適当と考えられた。

省令改正によるZn低減の効果は、本研究では明らかにならなかった。しかしながら、CODを含む有機系汚染物質対策がZnの改善に貢献してきた可能性が考えられた。

謝 辞

本研究は過去に蓄積されてきた公共用水域調査の結果を活用したものであり、同調査に御尽力いただいた調査機関の皆様、行政機関の皆様、その他関係の皆様へ感謝申し上げます。

文 献

- 環境省 平成18年環境省令第33号, <https://www.env.go.jp/press/files/jp/8700.pdf> (2025.2.5)
- R Core Team R: A language and environment for statistical computing, <http://www.R-project.org> (2024.5.28)
- Posit RStudio Desktop, <https://posit.co/download/rstudio-desktop/> (2024.5.7)
- Hadley Wickham, Mara Averick, Jennifer Bryan, Winston Chang, Lucy D'Agostino McGowan, Romain François, Garrett Grolemond, Alex Hayes, Lionel Henry, Jim Hester, Max Kuhn, Thomas Lin Pedersen, Evan Miller, Stephan Milton Bache, Kirill Müller, Jeroen Oom, David Robinson, Dana Paige Seidel, Vitalie Spinu, Kohske Takahashi, Davis Vaughan, Claus Wilke, Kara Woo and Hiroaki Yutani Welcome to the tidyverse, *Journal of Open Source Software*, 4(43), 1686 (2019), <https://doi:10.21105/joss.01686> (2025.2.5)
- Roesch A, Schmidbauer H WaveletComp: Computational Wavelet Analysis R package version 1.1, (2018) <https://CRAN.R-project.org/package=WaveletComp> (2025.2.5)
- Jouni Helske KFAS: Exponential Family State Space Models in R, *Journal of Statistical Software*, 78(10), 1–39 (2017), [https://doi:10.18637/jss.v078.i10\(2025.2.5\)](https://doi:10.18637/jss.v078.i10(2025.2.5))
- 愛知県環境局環境政策部水大気環境課 公共用水域及び地下水の水質調査結果, 1991年度～2022年度(1993–2024)
- 愛知県環境局環境政策部水大気環境課 愛知県の河川, 湖沼, 海域, 地下水などの状況, <https://www.pref.aichi.jp/soshiki/mizutaiki/0000063715.html#koukyouyousuiiki> (2025.2.5)
- 国土交通省 水文水質データベース <http://www1.river.go.jp/> (2025.2.5)
- 国土交通省 国土数値情報ダウンロードサイト, <https://nlftp.mlit.go.jp/ksj/> (2025.2.5)
- 愛知県環境局環境活動推進課 愛知県内の届出排出量等のデータ, https://www.pref.aichi.jp/kankyo/katsudoka/jigyo/prtr/01jigyousya/kekka/todokede_data.html (2023.10.18) (注: 現在は公開されていない)
- Kouji Tsushima, Wataru Naito, Masashi Kamo Assessing ecological risk of zinc in Japan using organism – and population – level species sensitivity distributions, *Chemosphere*, 80, 563–569 (2010)
- 竹田恒 時系列分析(局所回帰), https://rpubs.com/tkdhss111/local_regression (2025.2.5)
- 小森政嗣 R と Stan ではじめる心理学のための時系列分析入門, 講談社 (2022)
- 馬場真哉 時系列分析と状態空間モデルの基礎, プレアデス出版 (2018)
- 野村俊一 カルマンフィルタ, 共立出版 (2016)
- S. Rudall and A. P. Jarvis Diurnal fluctuation of zinc concentration in metal polluted rivers and its potential impact on water quality and flux estimates, *Water Science and Technology*, 65. 1, 164–170 (2012)
- 水野 勝, 西村ゆかり, 坂井田稔 愛知県内の事業所排水, 河川水等の全亜鉛濃度, 愛知県環境調査センター所報, 42, 19–25 (2014)
- Wataru Naito, Masashi Kamo, Koji Tsushima, Yuichi Iwasaki Exposure and risk assessment of Zinc in Japanese surface water, *Science of the Total Environment*, 408, 4271–4284 (2010)
- 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(第3回), 資料6 亜鉛に係る対策

の基本的な考え方,

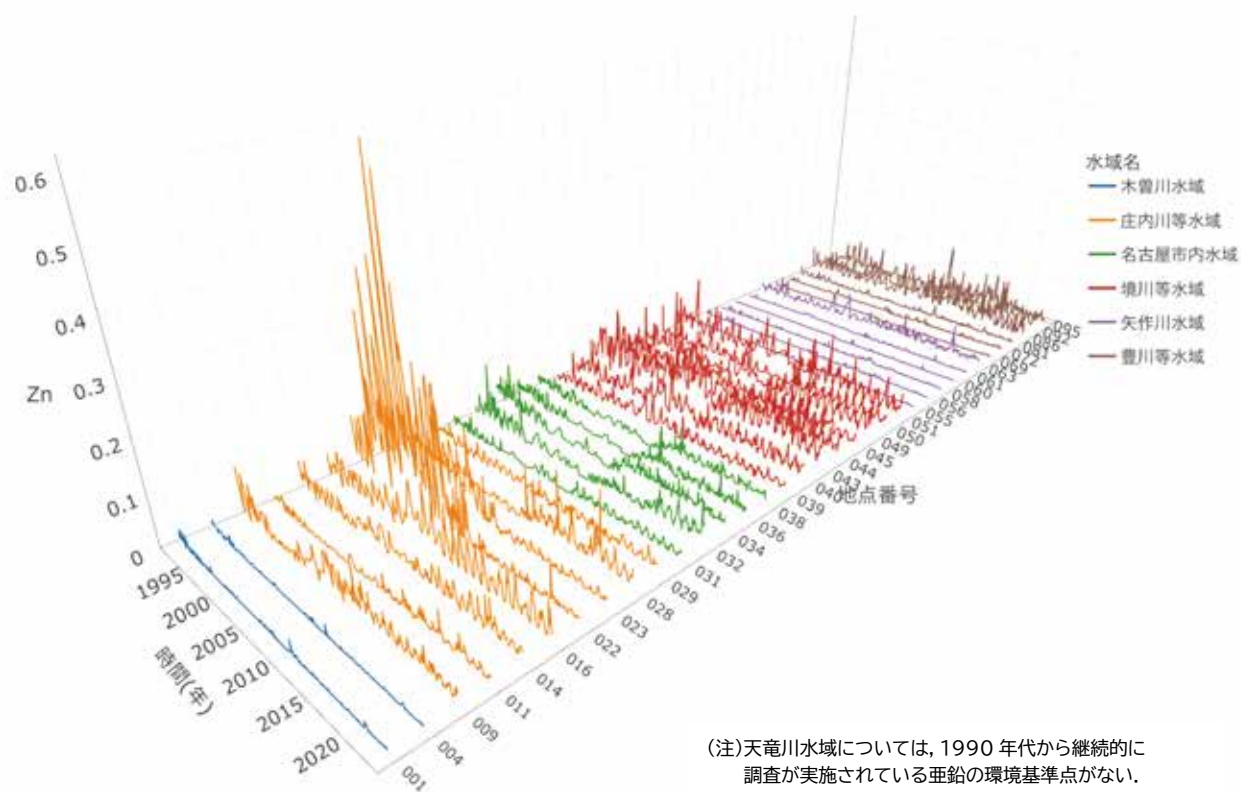
<https://www.env.go.jp/council/09water/y099-03b.html>
(2025.2.5)

- 21) 水生生物保全水質検討会「水生生物の保全に係る水質目標について」水生生物保全水質検討会報告平成14年8月 参考資料10. 各物質の個別データ [9] 亜鉛,
<https://www.env.go.jp/water/report/h14-03/> (2025.2.5)
- 22) The Office of Data and Informatics of the National Institute of Standards and Technology Material Measurement Laboratory IUPAC-NIST Solubility Database Version 1.1 NIST Standard Reference Database 106, IUPAC SDS Vol 23 COPPER, SILVER, GOLD AND ZINC, CADMIUM, MERCURY OXIDES AND HYDROXIDE,
<https://srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/iupac.aspx>
(2025.2.5)
- 23) 田村紘基 大気環境下における亜鉛メッキ鋼板さびの耐溶解反応特性, 鉄と鋼, 91, 22-27 (2005)
- 24) 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(第5回), 資料5 排水規制の効果について, <https://www.env.go.jp/council/09water/y099-05b.html> (2025.2.5)

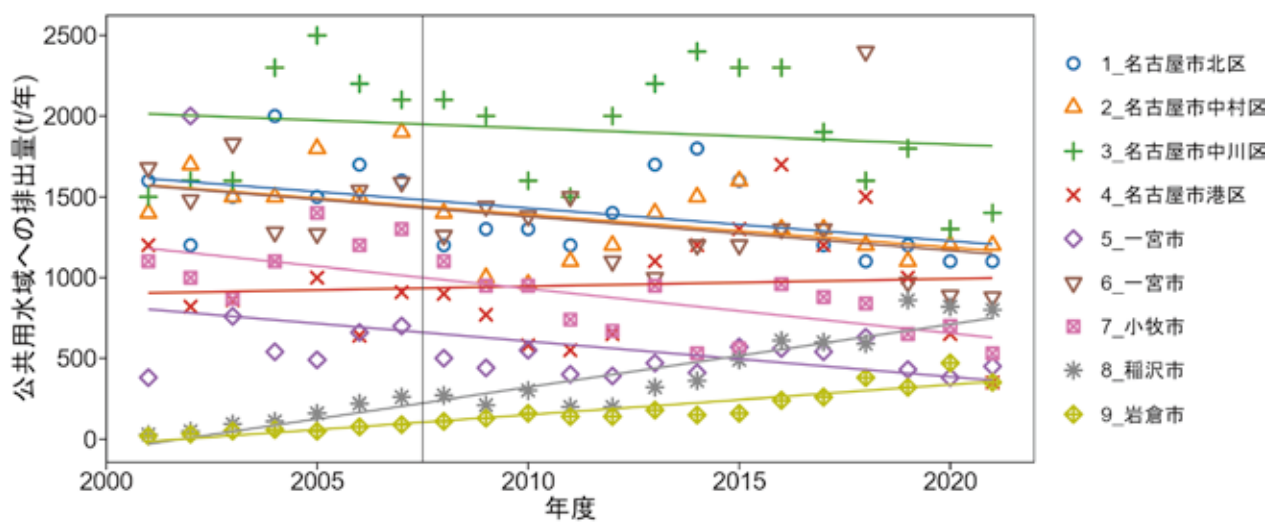
附 録

附表 1 4 地点における測定値の要約統計量

地点番号	平均値	標準偏差	最小値	10%ile 値	中央値	90%ile 値	最大値	閾値 (下限)	下限未満 データ数	閾値 (上限)	上限超過 データ数
<i>Zn</i>											
022	0.060	0.092	0.0050	0.009	0.018	0.180	0.62	0.0	0	0.68	0
023	0.047	0.046	0.0030	0.011	0.023	0.120	0.23	0.0	0	0.45	0
016	0.050	0.140	0.0050	0.016	0.038	0.074	2.30	0.0	0	0.25	1
014	0.039	0.150	0.0050	0.015	0.028	0.048	2.40	0.0	0	0.15	1
<i>水温</i>											
022	18.0	7.20	2.2	8.0	19.0	28.00	32.0	0.0	0	88.0	0
023	18.0	7.30	4.0	8.3	18.0	28.00	32.0	0.0	0	87.0	0
016	19.0	5.40	8.0	12.0	19.0	26.00	30.0	0.0	0	69.0	0
014	18.0	6.70	4.2	9.1	19.0	27.00	30.0	0.0	0	82.0	0
<i>pH</i>											
022	7.0	0.26	6.5	6.6	6.9	7.3	7.8	5.5	0	8.4	0
023	7.1	0.20	6.6	6.9	7.1	7.4	7.7	6.2	0	8.2	0
016	7.0	0.22	6.3	6.8	7.0	7.2	8.4	6.2	0	7.8	1
014	7.0	0.20	6.5	6.8	7.0	7.2	8.1	6.2	0	7.8	5
<i>DO</i>											
022	8.1	2.10	3.1	5.3	8.1	11.0	14.0	0.0	0	27.0	0
023	8.7	1.50	5.0	6.7	8.5	11.0	13.0	0.0	0	22.0	0
016	8.5	0.92	4.0	7.4	8.4	9.8	11.0	0.2	0	17.0	0
014	4.9	1.70	0.6	2.8	4.9	6.7	12.0	0.0	0	18.0	0
<i>BOD</i>											
022	4.4	2.80	0.6	1.7	3.6	8.5	16.0	0.0	0	29.0	0
023	3.8	1.80	0.3	1.9	3.5	6.3	11.0	0.0	0	20.0	0
016	3.3	2.30	0.6	1.2	2.6	6.6	20.0	0.0	0	23.0	0
014	4.6	3.10	1.0	1.8	3.6	9.1	27.0	0.0	0	31.0	0
<i>COD</i>											
022	12.0	7.30	2.7	4.7	9.6	22.0	41.0	0.0	0	74.0	0
023	9.5	3.60	3.1	5.4	8.9	14.0	23.0	0.0	0	41.0	0
016	6.6	2.30	1.6	4.0	6.2	9.8	16.0	0.0	0	27.0	0
014	8.2	4.00	3.1	4.3	7.1	14.0	24.0	0.0	0	43.0	0
<i>SS</i>											
022	9.8	6.40	0.5	3	8	17	60	0	0	59	1
023	8.8	7.90	0.5	3	7	14	97	0	0	47	2
016	6.6	13.00	0.5	1	4	13	190	0	0	48	4
014	10.0	7.30	1.0	4	8	17	82	0	0	56	1
<i>Fe</i>											
022	0.14	0.130	0.005	0.02	0.10	0.31	0.62	0.0	0	1.20	0
023	0.13	0.085	0.005	0.03	0.12	0.25	0.42	0.0	0	0.91	0
016	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	0
014	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	0
<i>Mn</i>											
022	0.064	0.046	0.005	0.010	0.06	0.12	0.22	0.0	0	0.45	0
023	0.074	0.050	0.005	0.005	0.07	0.14	0.20	0.0	0	0.53	0
016	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	0
014	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	0
<i>I/流量</i>											
022	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	0
023	0.074	0.028	0.019	0.037	0.073	0.110	0.19	0.0	0	0.32	0
016	0.450	0.270	0.036	0.140	0.390	0.830	1.10	0.0	0	2.90	0
014	0.031	0.015	0.006	0.017	0.028	0.047	0.12	0.0	0	0.14	0

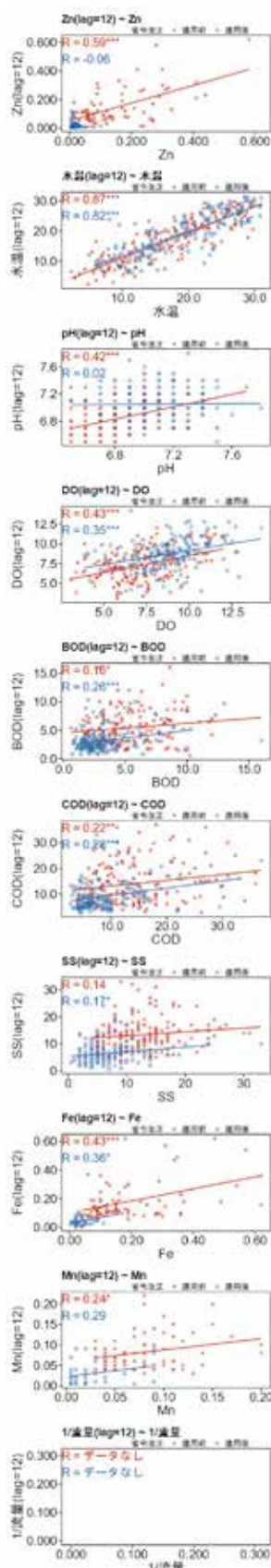


附図1 県内6水域におけるZnの経時変化

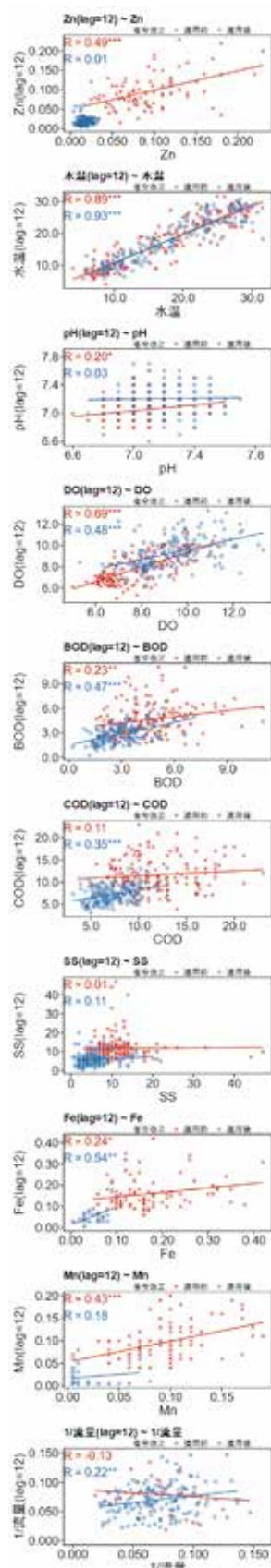


附図2 亜鉛の水溶性化合物の公共用水域への排出量に係る経年変化

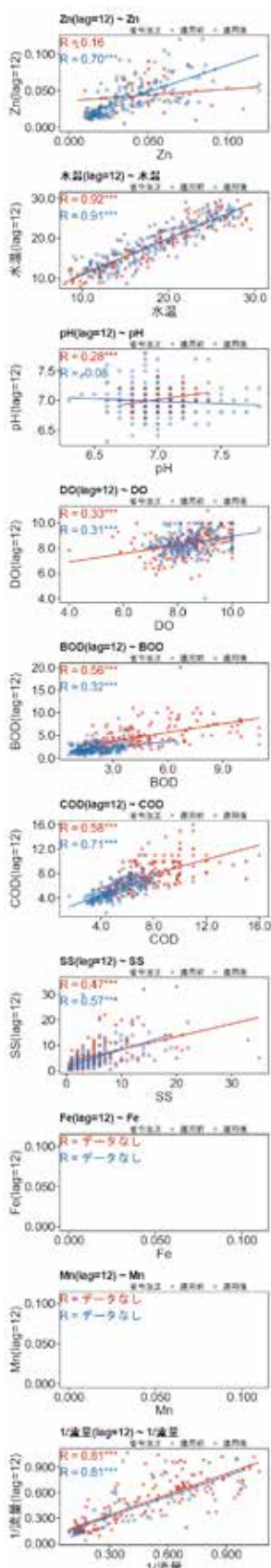
P022



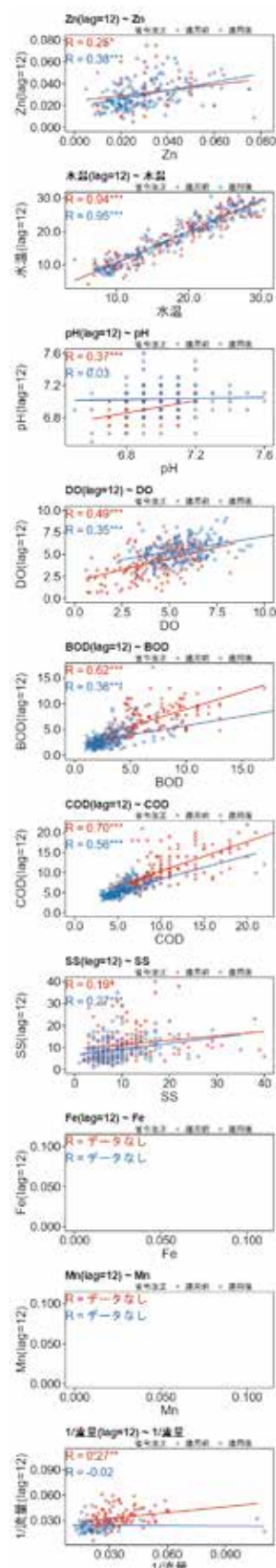
P023



P016

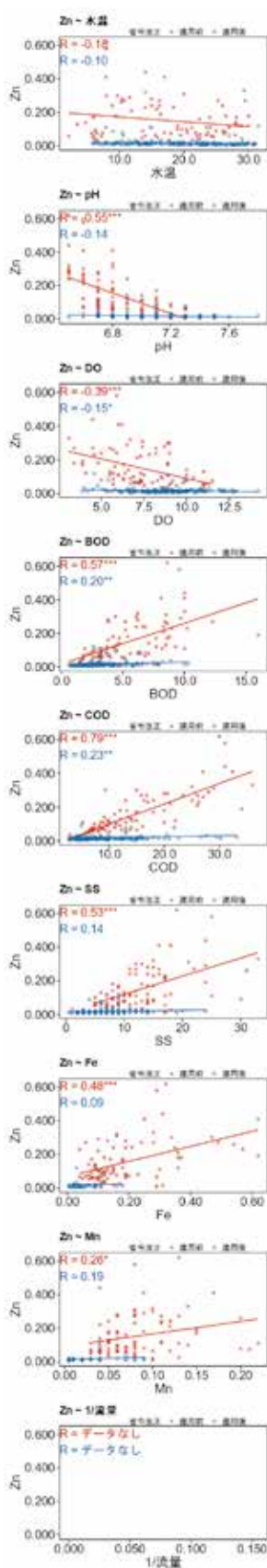


P014

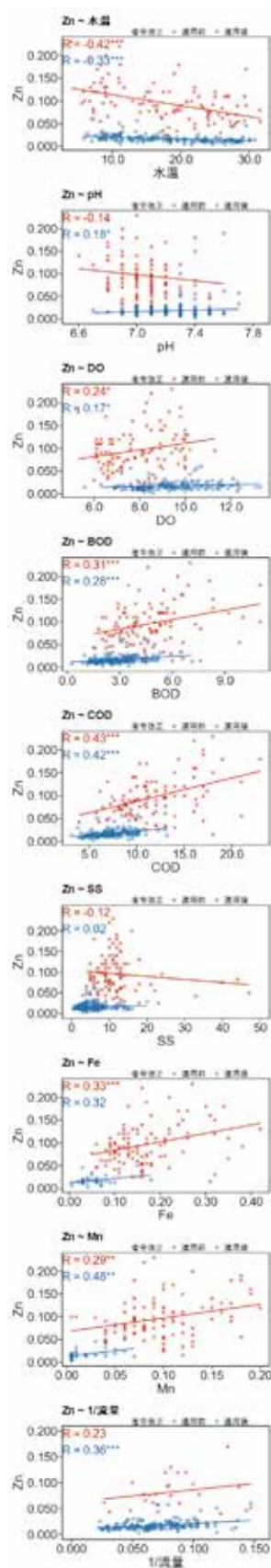


附図3 各地点・各測定項目に係る1年周期の自己相関(データを適用前及び適用後の2期に分割した場合)

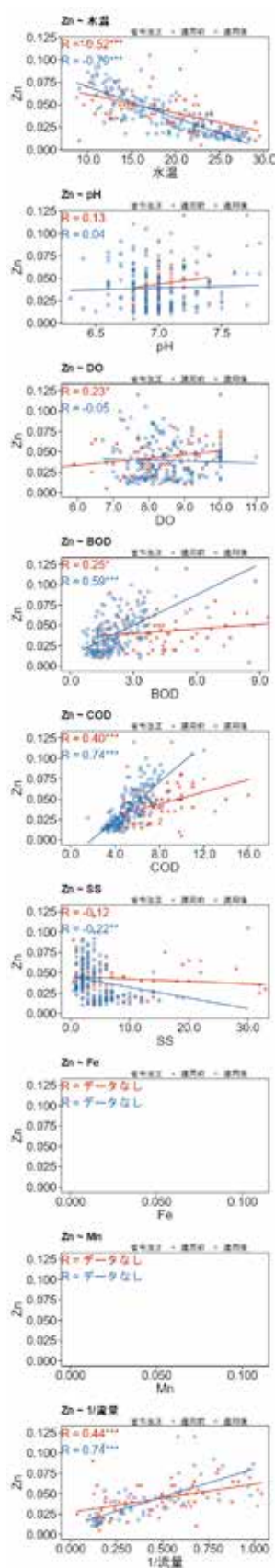
P022



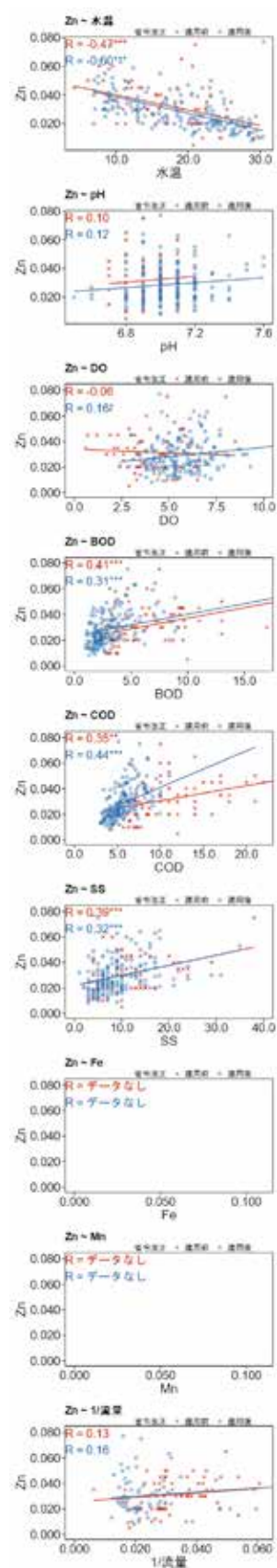
P023



P016



P014



附図4 各地点における亜鉛と各項目との相関(データを適用前及び適用後の2期に分割した場合)

参考資料

本編では公共用水域における水質調査結果を用いて水質汚濁防止法の省令改正の効果について論じた。

一方、発生源から公共用水域への排出状況については、PRTR 法に基づく年間排出量の推計値を除き報告・公表の義務がなく、把握することが難しい。

しかし、一部の公共下水道などにおいては汚水の排水状況等を公表している。今般、文献調査¹⁻³⁾を行い、1987 年(昭和 62 年)4 月に供用開始された五条川左岸流域下水道(P016 の上流側に位置している。)について、流入水及び放流水に係る亜鉛及びその化合物及び COD の濃度データを入手した*ので、追加で報告する。

亜鉛及びその化合物の流入水及び放流水の時系列変化は参考図 1 のとおりであり、測定都度の変動が大きく、季節変動についてこの図からは明らかでない。ここで特筆すべき事項として、適用より後の 2008 年度頃から流入水の濃度が減少していることが挙げられる。すなわち、「排水基準を定める省令等の一部を改正する省令及び水質汚濁防止法施行規則等の一部を改正する省令の一部を改正する省令」(平成 18 年環境省令第 33 号)と同日付で改正・施行された「下水道法施行令の一部を改正する政令」(平成 18 年 11 月 10 日政令第 354 号)により、特定事業場から下水道に排除される下水に含まれる亜鉛及びその化合物に係る排水基準(下水道法施行令第 9 条の 4 第 1 項第 29 号)が 2 mg/L に強化されたことで、事業場において対応がなされた可能性が考えられる。

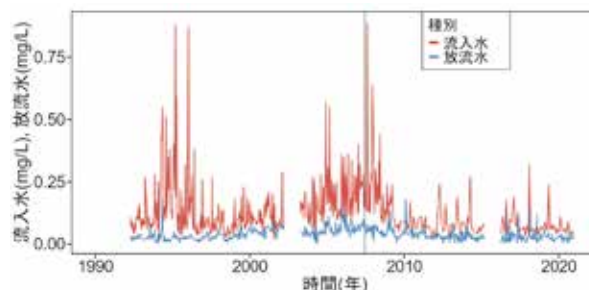
亜鉛及びその化合物について、月ごとの濃度について箱ひげ図にまとめると参考図 2 のようになる。中央値を比較すると、流入水、放流水ともに 5~7 月頃が低い値となっており、冬から春が高いように見える。下水道においては季節変化があり、夏は気温・水温が高いとともに流入下水量が多く流入水質が薄い一方で、冬は気温・水温が低いとともに流入下水量が少なく流入水質が濃いとされている⁴⁾。亜鉛及びその化合物についてもこの季節変動の傾向が概ね当てはまっているようである。

COD の流入水及び放流水の時系列変化は参考図 3 のとおりであり、季節変動が見られる一方で、長期的な変動は基本的になさそうである。1990 年代前半に放流水で比較的高い値となっているが、これは供用開始後初期の期間であり、処理施設の微生物層が未だ安定していなかったことなどが原因として考えられる。

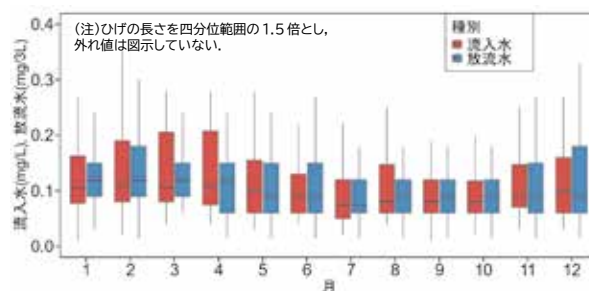
COD について月ごとの濃度について箱ひげ図にまとめると参考図 4 のようになる。中央値を比較すると、

流入水、放流水ともに 7、8 月頃が低い値となっており、1 月 2 月頃に高い値をとっている。

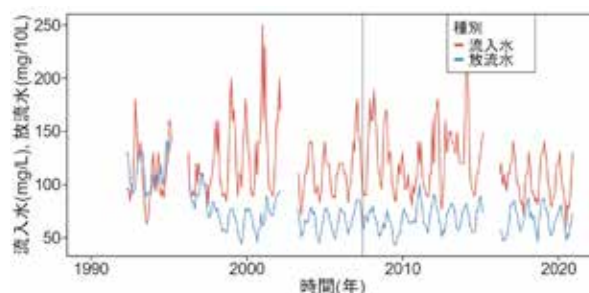
1 事業場のデータから言えることは限定的であるため、今後改めて、他の発生源データについても解析を行い法規制の効果について検証したい。



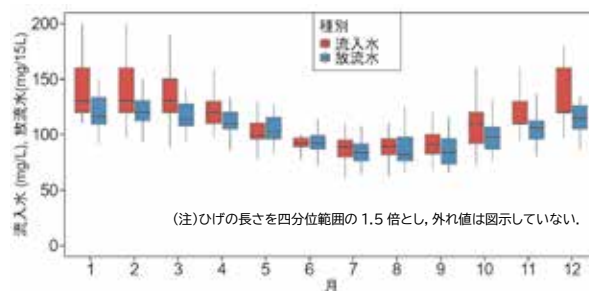
参考図 1 亜鉛及びその化合物の経時変化



参考図 2 亜鉛及びその化合物の月毎の箱ひげ図



参考図 3 COD の経時変化



参考図 4 COD の月毎の箱ひげ図

* 平成 7 年度(COD)、平成 14 年度、平成 27 年度分は未入手

参考資料のまとめ

公共下水道のうち五条川左岸に係る流入水及び放流水の水質データを文献調査した。

亜鉛及びその化合物は、流入水、放流水ともに 5～7 月頃が低く、冬から春が高い。2007 年 6 月 11 日(水質汚濁防止法に係る改正省令の適用日)を基準日としてその前後を比較すると、基準日前と比較して基準日後における流入水の濃度が減少している。

COD では、流入水、放流水ともに 7、8 月頃が低い値となっており、1、2 月頃に高い値をとっている。

参考文献

- 1) 愛知県下水道公社 維持管理年報 平成 4～11 年度 (1993～2000)
- 2) 愛知水と緑の公社 流域下水道維持管理年報 平成 12～27 年度(2001～2016)
- 3) 愛知県 愛知県流域下水道維持管理年報 平成 28～令和 5 年度(2017～2024)
- 4) 地方共同法人 日本下水道事業団 よく見かける下水道用語 「季(節)別運転」, JS 技術開発情報メール, No.165, (2015)
<https://www.jswa.go.jp/tech/archives/jswaAC/result.html?itemkey=1202400851> (2025.2.5)